

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Intercalação de lítio em filmes finos
de Óxido de Molibdênio

Térsio Guilherme de Souza Cruz

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

Membros da banca examinadora:

Profa. Dra Annette Gorenstein - orientadora

Prof. Dr. Jair Scarmínio - Depto. Física/UEL

Prof. Dr. Mário Bica de Moraes - IFGW/UNICAMP.

Prof. Dr. Maurício Kleinke - IFGW/UNICAMP.

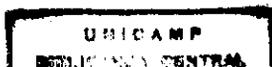
Profa. Dra. Lucila Labaki - FEC/UNICAMP.

*Este exemplar
corresponde à redação
final da tese de
mestrado defendida
pelo aluno Térsio
Guilherme de Souza
Cruz e aprovada pela
Comissão Julgadora.*

Fevereiro de 1998

03/05/1998

Annette Gorenstein



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP

C889i

Cruz, Tércio Guilherme de Souza

Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio / Tércio Guilherme de Souza Cruz.
Campinas, SP : [s.n.], 1998.

Orientador: Annette Gorenstein.

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

1. Vaporização catódica (Física). 2. Dispositivos. de filme fino. 3. Efeito da tensão. I. Gorenstein, Annette. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

CM.00.113.181.6

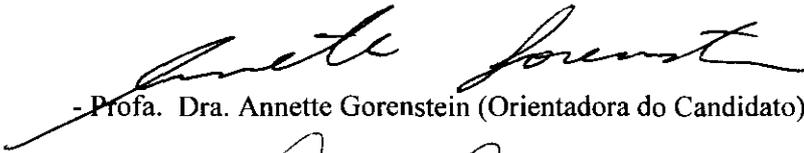
UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	
V. _____	Es. _____
TÍTULO BC/	34518
PROJ.	395/98
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$. 11,00
DATA	21/07/98
N.º CPD	

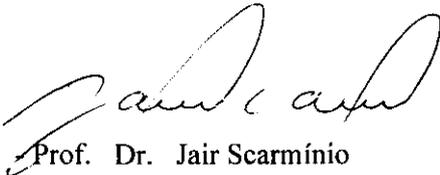
M
IF.1133

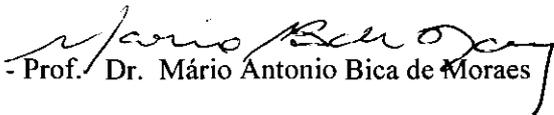
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
TÉRSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ

DATA : 19 / 02 / 98

BANCA EXAMINADORA:


- Profa. Dra. Annette Gorenstein (Orientadora do Candidato)


- Prof. Dr. Jair Scarmínio


- Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes

**Para: Adelina Luíza de Souza Cruz,
Marco, Fausto, Talita e Lilica.**

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos à todos que me ajudaram durante este trabalho:

- Ao Airton Lourenço, pelo apoio técnico indispensável e pela amizade.
- À Profa. Dra. Márcia Fantini e seus colaboradores pelas análises por Difração de Raios-X, realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP.
- À Profa. Dra. Sandra G. Castro e seus colaboradores pelas análises por XPS, realizadas no IFGW/UNICAMP.
- Ao Prof. Dr. Manfredo Tabacniks, pelas análises por Retroespalhamento de Rutherford, realizadas no Laboratório de Análises por Feixe iônico-LAMFI, USP.
- À Ana Bispo, Ana Márcia, Armando, Dari, Dulcinéia, Edvair, Élida, Jeferson, Irineu, Juan, Lelé, Manoel Palhares, Pila, Prudenciana, Rodrigo e Zola pelo companheirismo.
- Aos funcionários da CPG-IFGW/UNICAMP.
- À CAPES, pelo suporte financeiro durante o período de realização deste trabalho.
- Em particular à Professora. Annette Gorenstein por tudo.

É impossível prever que curso a criação vai seguir,
ou programar qualquer coisa nesse domínio.

(Gabriel García Marquez)

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de filmes finos de óxido de molibdênio depositados por *sputtering* reativo, variando-se o fluxo de oxigênio (ϕ) durante a deposição e mantendo-se os outros parâmetros de deposição constantes.

A microestrutura e a composição dos filmes foram analisadas por Difração de Raios-X, Retroespalhamento de Rutherford e Espectroscopia de Fotoelétrons.

O filme depositado em mais baixo fluxo de O_2 foi identificado como MoO_2 . Com o aumento de ϕ , os filmes evoluíram segundo o esquema: amorfo $\rightarrow (MoO_{2.8} + \alpha-MoO_3) \rightarrow \beta-MoO_3 \rightarrow (MoO_{2.8} + \beta-MoO_3)$

O comportamento das amostras frente à intercalação eletroquímica foi estudado em meio orgânico, contendo íons Li^+ , acompanhando-se as variações de transmitância (efeito electrocrômico) e as tensões mecânicas envolvidas no processo de inserção/de-inserção reversível de íons/elétrons na rede cristalina. Todas as amostras, exceto a de composição MoO_2 , são electrocrômicas. A variação da transmitância, para a melhor amostra, foi de 70%. A variação de tensão mecânica, em média, foi de $10^8 N m^{-2}$, para uma carga intercalada de $20 mC/cm^2$. O filme que apresentou conjuntamente as melhores propriedades ópticas e mecânicas tem estrutura $\beta-MoO_3$.

ABSTRACT

In this work, molybdenum oxide thin films deposited by reactive sputtering were studied. The oxygen flow (ϕ) during deposition was varied, and all other deposition parameters were maintained at constant values.

The microstructure and composition were studied by X-Ray Diffraction, Rutherford Backscattering Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

The film deposited at the lowest ϕ was identified as MoO_2 . With the increase of ϕ , the following microstructures were obtained: amorphous \rightarrow $(\text{MoO}_{2.8} + \alpha\text{-MoO}_3) \rightarrow \beta\text{-MoO}_3 \rightarrow (\text{MoO}_{2.8} + \beta\text{-MoO}_3)$

The behavior of the samples upon intercalation was studied in a non-aqueous electrolyte containing Li^+ ions. The transmittance changes and the induced mechanical stresses were followed during the reversible insertion/extraction of ions/electrons in the oxide structure.

All samples, with the exception of the MoO_2 film, showed an electrochromic behavior. The transmittance changes, for the best sample, was 70 %. The mechanical stress change was 10^8 N m^{-2} . The film which allied the best optical and mechanical behaviour showed the $\beta\text{-MoO}_3$ structure.

SUMÁRIO

	Página
Capítulo I. Introdução	
I.1 Introdução geral	1
I.2 Objetivos da pesquisa	8
I.3 Referências do capítulo I	9
Capítulo II. Deposição e Caracterização	
II.1 Deposição das amostras	10
II.2 Caracterização das amostras	14
II.2.1 Espectrofotometria	14
II.2.2 Difração de raios-X (XRD)	15
II.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	16
II.2.4 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	17
II.3 Intercalação eletroquímica – medidas de transmitância monocromática e variação de tensão mecânica	19
II.4 Referências do capítulo II	24
Capítulo III. Resultados	
III.1 Espessura e Taxa de deposição	25
III.2 Propriedades ópticas	26
III.3 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	30
III.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	31
III.5 Difração de raios-X (XRD)	35
III.6 Intercalação eletroquímica	39
III.7 Referências do capítulo III	52
Capítulo IV. Resultados	54

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - Introdução Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar algumas características de filmes finos de óxidos de molibdênio. O molibdênio é um metal de transição e seus óxidos constituem um interessante grupo de materiais devido às suas propriedades físicas e químicas; características, que podem levar a aplicações tecnológicas importantes na área de baterias¹ e dispositivos ópticos².

Metais de transição são os elementos de três períodos da tabela periódica, começando nos alcalinos terrosos (cálcio, estrôncio e bário) e se estendendo até os chamados metais nobres (cobre, ouro e prata). Cada período contém, portanto, nove elementos de transição, nos quais o orbital d vai sendo gradualmente preenchido, desde os alcalinos terrosos (orbital d completamente vazio) até os metais nobres (orbital d completamente cheio)³. O molibdênio é um metal de transição que pertence ao grupo VI-A da tabela periódica, tem número atômico 42 e sua configuração eletrônica é $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$. Sua valência está entre 2 e 6.

Existe um grande número de compostos Mo-O com diferentes composições. Estes compostos podem ser considerados uma série que se inicia no composto MoO_2 , no qual o átomo metálico tem valência 4^+ , e se encerra no composto MoO_3 , no qual o átomo metálico tem valência 6^+ . O MoO_3 (trióxido de molibdênio) é um sólido parcialmente iônico, com densidade $4,69 \text{ g/cm}^3$ (fase mais estável) e seu ponto de fusão é 801°C ⁴. O MoO_3 é o interesse principal do presente trabalho, pois apresenta o chamado efeito electrocrômico.

O electrocromismo é o termo utilizado para descrever mudanças de coloração induzidas por uma reação eletroquímica. Esta reação eletroquímica é geralmente uma reação reversível de intercalação simultânea de íons e de elétrons na estrutura do material, representada por:



com $M^{+} = H^{+}, Li^{+}, \dots$

De modo a garantir a reversibilidade da reação de intercalação, é necessário que a reação seja topotática. Uma transformação topotática é uma reação na qual existe uma relação definida e reproduzível entre as estruturas cristalográficas da fase cristalina original e da fase transformada ⁵. A intercalação reversível, em princípio, não deveria alterar fortemente a estrutura cristalográfica da rede receptora, mas modifica seus estados eletrônicos, e, conseqüentemente, altera suas propriedades ópticas, causando mudança de coloração. Quando a coloração do filme se dá com a reação acima ocorrendo da esquerda para a direita (processo de intercalação), o óxido é dito de coloração catódica² ($M_e = V, Mo, W$). Ao contrário, quando a reação de coloração é da direita para a esquerda (processo de deintercalação), o material é dito de coloração anódica ($M_e = Ni, Co, Ir$). O MoO_3 é um material de coloração catódica⁶.

Esta intercalação é promovida num sistema multicamadas como mostrado na figura I.1. Um eletrólito (líquido, polimérico ou sólido) é usado como fonte de íons. Estes são inseridos (ou retirados) através de um campo elétrico proveniente da diferença de potencial entre o filme (eletrodo de trabalho) e o contraeletrodo. É conveniente acrescentar ao sistema, em estudos básicos, um terceiro eletrodo como referência.

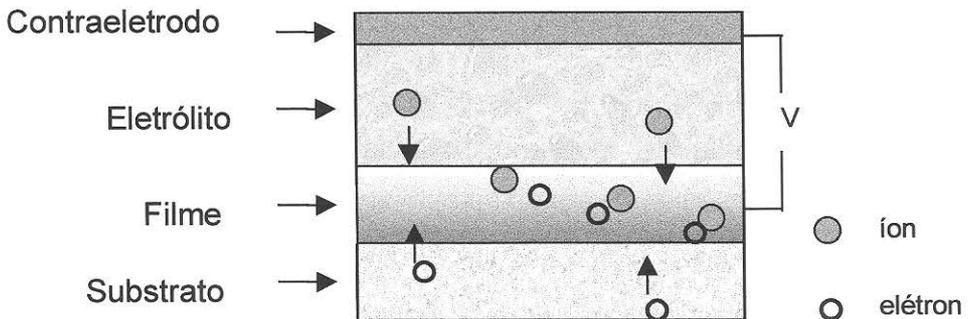


Figura I.1- Esquema simplificado de dispositivos de intercalação

Descrevemos abaixo a estrutura cristalina do MoO_3 .

Podemos construir os óxidos cristalinos a partir de poliedros de coordenação, os quais são formados por um átomo metálico central rodeado por átomos de oxigênio. Tais poliedros estão ligados uns aos outros por faces, arestas, vértices ou uma combinação destes, dentro de um arranjo ordenado periodicamente no espaço⁷. A forma do poliedro depende do tipo de ligação química entre os átomos de metal e os átomos de oxigênio adjacentes. Estes poliedros de coordenação devem ser considerados como unidades estruturais arbitrárias, ou seja, não são equivalentes à grupo de átomos que possam ser definidos como moléculas químicas.

Na estrutura básica do MoO_3 , o poliedro de coordenação é um octaedro de composição MoO_6 , levemente distorcido, com o átomo de molibdênio no centro do octaedro e seis átomos de oxigênio nas pontas. A figura 1.2 mostra um desses octaedros.

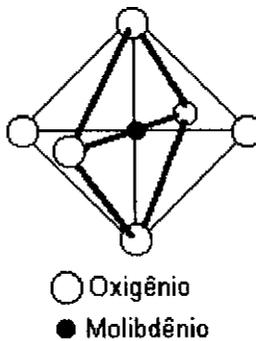
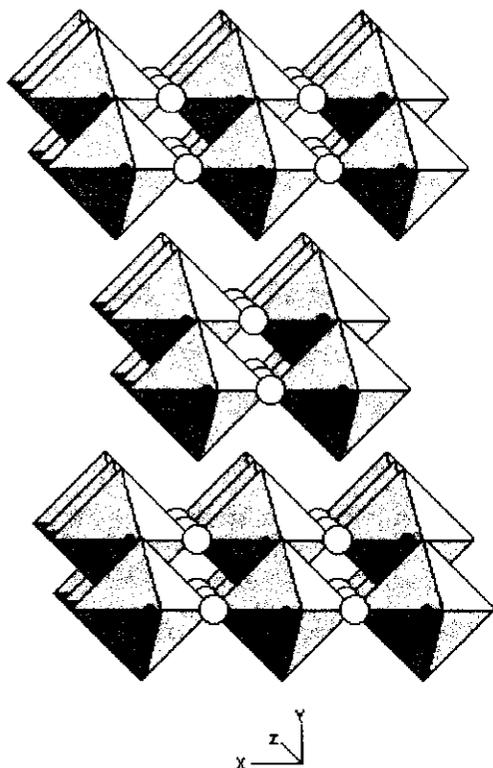


Figura 1.2 - Octaedro (MoO_6)

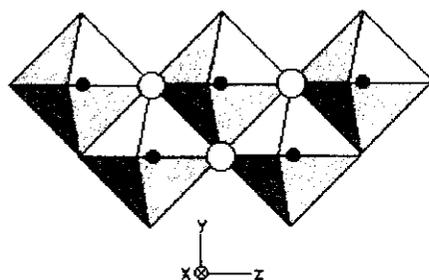
O trióxido de molibdênio pode existir em duas estruturas cristalinas polimorfas, a ortorômbica ou fase α - MoO_3 (figura 1.3) e a monoclinica ou fase β - MoO_3 (figura 1.4).

A fase ortorômbica é mais estável termodinamicamente à temperatura ambiente e consiste em cadeias de MoO_6 ligadas pelos vértices (direção do eixo x na figura 1.3a). Estas cadeias conectam-se

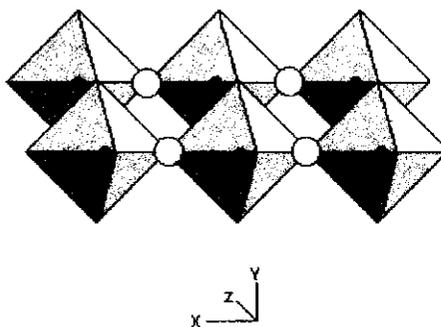
pelas arestas (direção do eixo z na figura I.3.a) com outras cadeias similares, formando camadas que são interconectadas por forças de Van der Waals.



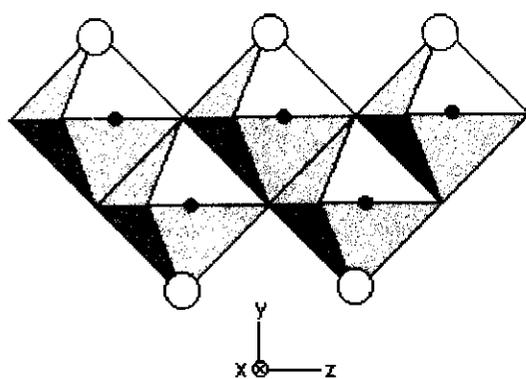
(a) - Fase ortorrômbica - α .



(b) - Átomos de oxigênio coordenados com 3 átomos de molibdênio.



(c) - Átomos de oxigênio coordenados com 2 átomos de molibdênio.



(d) - Átomos de oxigênio coordenados com 1 átomo de molibdênio.

- Oxigênio
- Molibdênio

Figura I.3 – Fase ortorrômbica α - MoO_3 e seus oxigênios de coordenação.

Em cada octaedro, três oxigênios são compartilhados por três octaedros vizinhos, dois oxigênios são compartilhados por dois octaedros vizinhos e um oxigênio não é compartilhado. Por isso, muitas vezes a fase estável ortorrômbica é apresentada como $\alpha\text{-MoO}_{3/3}\text{O}_{2/2}\text{O}_{1/1}$, numa notação concisa que descreve a estrutura do trióxido colocando o átomo de metal seguido pelo número de cada tipo de oxigênio coordenado, dividido por seu número de coordenação. As figuras I.3.b, I.3.c e I.3.d mostram os diferentes tipos de coordenação dos átomos de oxigênio na fase α . Na figura I.3.b, podemos observar os três átomos de oxigênio comuns a três octaedros diferentes ligados pelas arestas e pelos vértices na direção do eixo z. Na direção do eixo x, cada octaedro está ligado somente pelos vértices e cada um compartilha dois átomos de oxigênio com os octaedros vizinhos, um segundo x crescente e outro segundo x decrescente (figura I.3.c). Cada octaedro tem ainda um átomo de oxigênio coordenado com somente um átomo de molibdênio. Para os grupos octaédricos da parte inferior, este oxigênio aponta no sentido do eixo y decrescente, e para os da parte superior no sentido de y crescente. A figura I.3.d mostra este tipo coordenação.

Na fase monoclinica, os octaedros MoO_6 são conectados pelos vértices de modo a formar uma estrutura tridimensional (figura I.4), análoga à do WO_3 . Esta fase metaestável é indicada como $\beta\text{-MoO}_{6/2}$, conforme a notação discutida anteriormente.

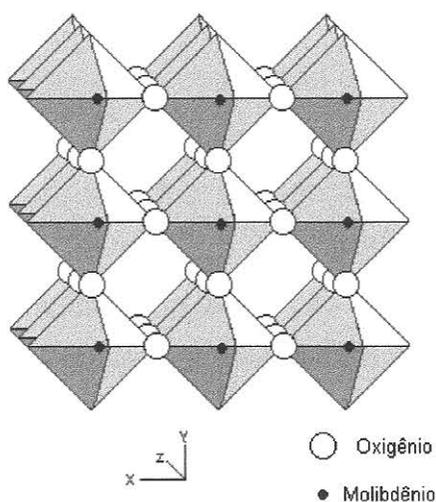


Figura I.4- Fase monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$

Em ambas as fases α -MoO₃ e β -MoO₃ existem espaços entre os átomos nos quais podem-se intercalar íons de pequeno raio, como H⁺ e Li⁺.

Alguns autores estudaram a estrutura cristalina apresentada por filmes de MoO₃ depositados por *sputtering r.f.* Garcia e McCarron⁸. depositaram filmes de óxido de molibdênio por *sputtering r.f.* usando como alvo o próprio MoO₃, em atmosfera de argônio mais oxigênio. Os filmes depositados sobre substratos não resfriados (lâminas de vidro, de quartzo ou de safira) eram policristalinos.

Os autores observaram que a fase formada era controlada pela pressão parcial de oxigênio. Filmes depositados em uma atmosfera de 50% de oxigênio (taxa de deposição 0.8 Å s⁻¹) tinham estrutura α -MoO₃, orientada segundo a família de planos (0k0) paralela à superfície do substrato. A direção de crescimento foi a [010]. Filmes depositados em uma atmosfera de 5-10% de oxigênio (taxa de deposição 1.4 Å s⁻¹) tinham estrutura β -MoO₃ e orientação preferencial na direção [011]. Os filmes crescidos em pressões de oxigênio maiores que 10% e menores que 50% apresentaram fase mista que foi se aproximando gradualmente da fase α -MoO₃ na medida em que a pressão parcial de O₂ se aproxima de 50%. Os autores observaram também que filmes depositados na fase metaestável podem ser convertidos à fase ortorrômbica (mais estável termodinamicamente) mediante aquecimento das amostras a temperaturas acima de 350°C. As estruturas resultantes da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ mostraram uma forte orientação preferencial na direção [010], a mesma orientação observada quando a fase α foi obtida de forma direta. Todos os filmes finos depositados sobre substratos resfriados apresentaram-se amorfos e puderam ser transformados em policristalinos por tratamento térmico, independentemente da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de deposição. Na medida em que foram sendo aquecidos, eles passaram por uma fase mista $\beta + \alpha$ até atingirem completamente a fase α -MoO₃, na temperatura adequada.

Alguns autores estudaram as propriedades ópticas de filmes finos de óxido de molibdênio^{9,10,11,12}. Os filmes depositados em altas

concentrações de O_2 são geralmente transparentes na região do visível e no infra-vermelho, com transmitância acima de 85%. O gap óptico depende da estrutura cristalográfica: 3.1 eV para os filmes da fase α - MoO_3 e 2,9 eV para os da fase β - MoO_3 . A deficiência de oxigênio leva os filmes a apresentarem uma coloração azulada. O coeficiente de absorção, para os filmes azulados, tem um máximo em 1.5 – 1.6 eV.

Os filmes de trióxido de molibdênio apresentam efeito eletrocromico por intercalação de íons de prótons ou lítio². Miyata e Akiyoshi⁹ obtiveram, por intercalação de Li^+ , uma variação de de transmitância ($\lambda=500$ nm) da ordem de 90%, após uma carga intercalada de $Q=50$ mC cm^{-2} , com uma eficiência eletrocromica de 20 C cm^{-2} . Tracy e Benson¹³ obtiveram 20% de variação de transmitância ($\lambda=600$ nm), para filmes amorfos depositados por PE-CVD. Kharrazi e colaboradores¹⁴, obtiveram variações de transmitância entre 20% e 50% (região visível) para filmes depositados por *sputtering*, em diferentes pressões. Filmes amorfos de MoO_x , estudados em trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório, apresentaram variações de transmitância de até 35%¹⁵.

A intercalação iônica acarreta variações de parâmetro de rede no material, que por sua vez causam variações de volume do material intercalado. Estas variações promovem uma variação de tensão mecânica entre o filme e o substrato, que pode ser prejudicial à vida útil de dispositivos. São poucos os trabalhos na literatura que discutem as variações de tensão mecânica promovidas pelo processo de intercalação eletroquímica. Alguns autores estudaram estas variações em filmes finos de V_2O_5 ¹⁶, WO_3 ¹⁷ e MoO_x amorfo¹⁵. Para o V_2O_5 , observou-se uma variação da tensão mecânica, promovida pela intercalação de íons de lítio, da ordem de 10^{11} N m^{-2} (densidade de carga intercalada $\Delta Q=40$ mC cm^{-2}). Para o WO_3 , a variação de tensão sofrida foi de 2.5×10^8 N m^{-2} ($\Delta Q=10$ mC cm^{-2}) e para o MoO_x amorfo, foi da ordem de 10^8 N m^{-2} ($\Delta Q=120$ mC cm^{-2}). Durante todo o processo de intercalação, estes filmes sofreram tensão de compressão, reversível.

I.2 - Objetivos do trabalho

Os objetivos do trabalho foram:

- A deposição de filmes finos de MoO_x por *sputtering R.F.*, com estruturas cristalinas e composição $2 < x < 3$.
- A caracterização da composição, estrutura cristalina, estados de oxidação e propriedades ópticas destes filmes.
- A investigação do comportamento óptico e da tensão mecânica destes filmes induzidos pela intercalação eletroquímica de íons Li^+ .

I.3 - Referências do Capítulo I

- 1 C. Julien e G.A. Nazri, *Solid-State Batteries*, Kluwer Academic Pub., Ma, USA, 1994.
- 2 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Netherlands, 1995.
- 3 N. Ashcroft, I. Mermin, "Solid State Physics", Holt, Rinehart, Winston, New York, 1976.
- 4 *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1990.
- 5 F. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem, 9 (1959) 113.
- 6 A. Gorenstein, A. Lourenço, J. Scarminio, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 2822.
- 7 S. Gesari, B. Irigoyen, A. Juan, Química Nova, 20 (1997) 99.
- 8 P. F Garcia, E. M. McCarron, Thin Solid Films, 155 (1987) 53.
- 9 N. Miyata, S. Akioshi, J. Appl. Phys., 58(4) (1985) 1651.
- 10 Y. Hiruta, M. Kitao, S. Yamada, Jap. J. Appl. Phys., 23 (1984) 1624.
- 11 G. Hoppmann e E. Salje, Optics Comm., 30 (1979) 199.
- 12 M.R. Tubbs, Phys. Stat. Sol. (a), 21 (1974) 253.
- 13 C.E. Tracy e D.K. Benson, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 2377.
- 14 M. Kharrazi, A. Azens, L. Kullman, C.G. Granqvist, Thin Solid Films, 295 (1997) 117.
- 15 A. Gorenstein, J. Scarminio, A. Lourenço, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 977.
- 16 J. Scarminio, A. Talledo, A. Andersson, S. Passerini, F. Decker, Electrochimica Acta, 38 (1993) 1637.
- 17 F. Decker, R. Pileggi, S. Passerini, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3182.

CAPÍTULO II

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

II.1 – Deposição das Amostras

Os filmes de óxido de molibdênio foram depositados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência (r.f.).

A deposição de filmes finos por *sputtering*¹ baseia-se no bombardeamento de um material sólido (alvo) por íons provenientes de um plasma e acelerados por um campo elétrico. A transferência de momento no choque entre os elétrons e o alvo arranca átomos ou moléculas do alvo e este material ejetado é condensado em um substrato, na forma de um filme fino. O plasma vem da ionização de um gás inerte (argônio, por exemplo), introduzido na câmara de deposição após um vácuo inicial. No caso do *sputtering* reativo, além do gás inerte, é também introduzido na câmara um gás que reage quimicamente com o material do alvo. A princípio, esta reação pode ocorrer no próprio alvo, durante o processo de transporte de material arrancado para o alvo ou na superfície do substrato. Contudo, como a taxa de deposição do filme aumenta com o aumento da temperatura do substrato, há forte evidência¹ de que a última hipótese é muito mais provável, pois isto está de acordo com o que prevê a cinética química se a reação ocorrer no substrato. Por outro lado, a reação durante o caminho (fase gasosa) é pouco provável, já que numa colisão entre dois átomos, não há como dissipar o calor da reação.

O processo como um todo depende da pressão e da atividade química de cada espécie. Um gás comumente usado é o oxigênio, com o qual é possível, por exemplo, depositar MoO₃, a partir do Mo metálico. Um importante parâmetro de deposição, neste caso, é a pressão parcial do oxigênio.

Os processos de ionização do gás e formação do plasma, bem como a sua manutenção são descritos a seguir de forma sucinta. Com os eletrodos, aplica-se uma diferença de potencial que vai manter o gás sob a ação de um campo elétrico. Uma pequena corrente começa então a circular. Esta corrente é devido a alguns poucos elétrons e íons livres produzidos por uma variedade de processos (raios cósmicos ou radiação ultra-violeta, por exemplo). Quando a voltagem é apropriada, a probabilidade de colisão entre estas cargas livres e os

átomos do gás aumenta e as partículas carregadas (elétrons e íons) ganham energia suficiente para arrancar elétrons dos eletrodos por transferência de momento (*emissão Auger*). Além disso, as colisões destas partículas com as moléculas neutras do gás provocam a ionização deste, com a consequente produção de pares elétron-íon.

Polarizando o alvo negativamente, (neste caso, o processo é chamado de *sputtering* catódico) ele será bombardeado pelos íons positivos (na verdade, a distâncias muito próximas do catodo, tais íons podem ser neutralizados pelos elétrons vindos do alvo) e o efeito disto é a ejeção do material desejado. A manutenção do plasma vem de um processo de avalanche: o choque dos íons com o alvo faz com que sejam ejetados elétrons secundários, que ionizam mais moléculas neutras do gás, cujos íons, na volta ao catodo, arrancam mais elétrons secundários.

A polarização do alvo pode ser feita por tensão contínua (d.c.) ou por rádio frequência (r.f.). No método d.c., entretanto, o bombardeio contínuo de íons sobre o alvo criará neste um acúmulo de cargas positivas, com os elétrons da superfície sendo usados na neutralização dos íons incidentes. Se o material for um isolante, o alvo ficará carregado positivamente, criando uma blindagem que evitará o bombardeamento dos íons positivos e impedirá o prosseguimento do *sputtering*. Assim, para depositar materiais isolantes por *sputtering*, a solução é usar uma tensão r.f., cuja frequência é da ordem de MHz (o valor da frequência comumente usado é 13,5 MHz para evitar interferências com as telecomunicações). A escolha de r.f. não é gratuita. É própria para que os íons incidentes (cujas velocidades são muito menores que as dos elétrons) não tenham tempo suficiente para neutralizar completamente o alvo, antes que a tensão periódica comece a carregá-lo negativamente outra vez. Ao fim de algumas oscilações, esta carga negativa acumulada no alvo consegue criar uma "autopolarização" (*self bias*). Esta autopolarização atrai os íons que serão acelerados contra o alvo, sem provocar a blindagem positiva e garantindo a continuidade do processo.

Um diagrama esquemático de um sistema de deposição por *sputtering* é apresentado na figura II.1. Evidentemente, diversos aparatos podem e são acrescentados a este esquema para melhorar a performance da técnica e para adequar o sistema para necessidades mais específicas. Exemplos disso são

sistemas para refrigeração do alvo, aquecimento ou refrigeração de substratos e a utilização de um campo magnético para o confinamento de elétrons na área do catodo (*magnetron sputtering*).

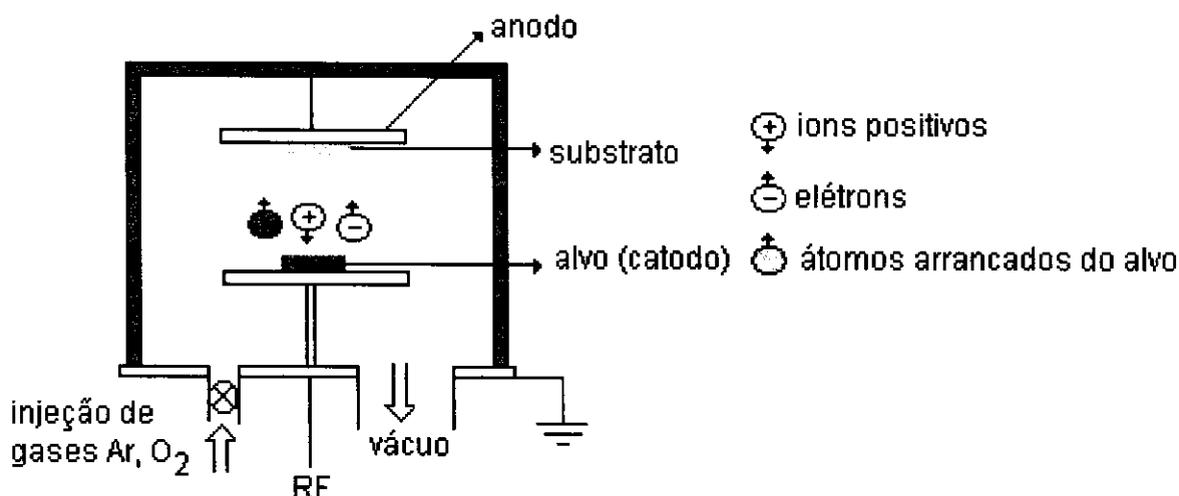


Figura II.1- Diagrama esquemático de um sistema de deposição por sputtering.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um sistema de deposição Balzers BAE 250 alimentado com uma fonte r.f. da Advance Energy, com gerador RFX-600 e Tuner ATX-600. Este equipamento possui um sistema de aquecimento que permite que o porta-substrato (uma placa de cobre) seja aquecido a 300^oC. Neste trabalho, todos os filmes foram depositados a esta temperatura controlada por um termopar.

O alvo utilizado foi um disco de molibdênio metálico (99,99%), com 50 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, disposto a 100 mm do substrato. Antes de cada deposição, a câmara era evacuada até uma pressão de $5,0 \times 10^{-6}$ mbar. Depois de estabilizada a temperatura do porta-substrato, introduzia-se o oxigênio e o argônio na câmara até uma pressão total de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar. Este valor era mantido constante durante toda a deposição. O fluxo de O₂ era medido e controlado por um fluxômetro Edwards mod. 1605, enquanto que o fluxo de Ar era controlado por uma válvula agulha.

Foi depositado um conjunto de amostras em diferentes fluxos de oxigênio, mantendo-se as outras condições de deposição constantes. Na tabela II.1 são apresentadas as principais condições de deposição. A tensão de polarização ficou na faixa de - 408 a -430V.

Tabela II.1: Condições de deposição das amostras.

Alvo	molibdênio metálico (99,99%)
Pressão durante a deposição (Ar+O ₂)	7,0x10 ⁻³ mbar
Fluxo de O ₂	0.5; 0.6; 0.7; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0 sccm
Potência de plasma	100 W
Frequência RF	13,56 MHz
Temperatura do porta-substrato	300 °C

Foram utilizados diferentes tipos de substratos, visando diferentes técnicas de caracterização. Lamínulas flexíveis de vidro (espessura de 0,15 mm), recobertas por um filme transparente e condutor eletrônico (óxido de índio dopado com estanho, ITO) foram utilizadas como substrato em medidas eletroquímicas, durante as quais foram realizadas simultaneamente medidas de transmitância monocromática e de variação de tensão mecânica. Para caracterização por Espectroscopia de Fótoeletrons (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) e por difração de raios-X (XRD), foram utilizados substratos de vidro Corning 7059, recobertos por um filme de SnO₂ (Nipon Sheet Glass). Para caracterização óptica por espectrofotometria, foram utilizados substratos de quartzo. Estes últimos foram limpos previamente por banhos sucessivos em ultrassom utilizando-se éter de petróleo, acetona e etanol absoluto. Finalmente, foram utilizados substratos de carbono liso para medidas por Espalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS).

A espessura de cada amostra foi medida por profilometria, utilizando-se o equipamento ALFA-STEP 200 (Tencor). As amostras passaram por um ataque químico (HCl/H₂O₂, 1:1) que retirou todo o filme do substrato, à exceção de pequenas áreas previamente recobertas com esmalte, as quais definiram degraus filme/substrato. O profilômetro possui uma micro agulha que, ao passar por estas áreas, sofre oscilações verticais que são amplificadas eletronicamente e fornecem a medida da espessura. Assim é

possível medir espessuras entre 200 Å e 160 µm. A resolução, segundo o fabricante, é de 5 Å (faixa de kiloÅngstrons) ou 5 nm (faixa de micrometros).

II.2- Caracterização das Amostras

Diversas técnicas foram utilizadas para a caracterização das amostras. Descrevemos abaixo o princípio das medidas, as características dos equipamentos, as condições das medidas realizadas, bem como os cálculos com os quais foram obtidas as grandezas físicas investigadas.

II.2.1 - Espectrofotometria

Os dados de transmitância e refletância espectral foram obtidos utilizando-se um Espectrofotômetro duplo feixe Perkin Elmer λ9, na faixa de comprimento de onda entre 200 e 3200 nm. Utilizou-se, nas medidas de refletância, o acessório de refletância especular. A calibração foi realizada com um padrão de BaSO₄ prensado. Estas medidas foram utilizadas para o cálculo de coeficiente de absorção e da estimativa do gap óptico dos filmes.

O coeficiente de absorção óptica α foi obtido através da relação²

$$\alpha = -\frac{1}{t} \log \tau \quad (2.1)$$

na qual τ é a transmitância interna do filme e t é a espessura do filme. O valor de τ foi encontrado através da expressão².

$$\tau = (R_1 - 1)(1 - R_2) + \{[(1 - R_1)(1 - R_2)]^2 + 4R_1R_2T^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

com R_1 e T sendo, respectivamente, a refletância e a transmitância espectral da amostra (medidas), e R_2 a refletância na interface quartzo/ar (assumida como $R_2 = 4\%$)

Em regiões de alta absorção, o coeficiente de absorção está relacionado ao gap óptico E_g do material pela expressão³

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (2.3)$$

sendo $h\nu$ a energia do fóton. O valor do índice n está relacionado ao tipo de transição eletrônica do material. Para $n=1/2$, a transição é direta, ou seja, no espaço de momentos k , o mínimo da banda de condução ocorre no mesmo ponto que o máximo da banda de valência. Para $n=2$, a transição é indireta, com participação de fonons.

Neste trabalho, E_g foi obtido através do ajuste da equação (2.3) na região de alta absorção. Os melhores resultados foram obtidos para $n=2$ (transições indiretas).

II.2.2 – Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X (XRD) foi utilizada para analisar a estrutura cristalina das amostras.

Esta técnica permite a determinação de parâmetros estruturais como grau de cristalinidade, tamanho de grão, orientação preferencial em filmes finos, bem como a identificação da composição do material através da comparação com padrões internacionalmente aceitos⁴.

O princípio da difração é baseado no fenômeno da reflexão de uma onda, com comprimento de onda λ , pelos planos reticulares do material cristalino, espaçados de uma distância d . A reflexão acontece para valores do ângulo de incidência θ que obedecem a relação de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

onde n é a ordem da difração.

O tamanho de grão D pode ser obtido da equação de Scherrer⁵:

$$D = \frac{K\lambda}{\Gamma \cos\theta} \quad (2.5)$$

onde K é uma constante adimensional e Γ é a largura do pico de difração. Como D é inversamente proporcional à Γ , materiais nanocristalinos ou

amorfo apresentam, num espectro de difração, uma banda larga muitas vezes confundidas com o ruído do espectro.

As análises foram feitas no laboratório de cristalografia do IF/USP, com um equipamento gerador de raios-X IRIS e difratômetro URD-6 (ZEISS-JEMA), na geometria θ - 2θ) usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ filtrada com Ni ($\lambda=0.15418$ nm) e varredura de passos de 0.05° , em tempo de 10s. As amostras analisadas foram depositadas sobre vidro recoberto por um filme de SnO_2 e os espectros obtidos comparados com os padrões tabelados dos diversos óxidos de molibdênio (MoO_2 , $\text{MoO}_{2.8}$, $\beta\text{-MoO}_3$, e $\alpha\text{-MoO}_3$).

II.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

As amostras depositadas sobre vidro+filme de SnO_2 foram também caracterizadas por XPS (técnica também conhecida como ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

O princípio físico da técnica de XPS (bem como das outras técnicas de espectroscopia fotoeletrônica) é o efeito fotoelétrico, descoberto por Hertz em 1887 e explicado por Einstein em 1902. Nesta técnica, a superfície da amostra é excitada com raios-X e os fotoelétrons emergentes têm suas energias cinéticas medidas por um sistema analisador/detector do espectrômetro. Os fotoelétrons são ejetados quando a radiação incidente é absorvida por átomos localizados em camadas internas (caroço) do material. As vacâncias produzidas por esta ionização recebem elétrons vindos de níveis mais energéticos, gerando a emissão de raios-X e de elétrons Auger. Como a energia cinética de um fotoelétron proveniente de determinado orbital atômico está relacionada com a sua energia de ligação, os picos característicos de um espectro fotoeletrônico de determinado elemento possibilitam a sua identificação, bem como a determinação de seu estado eletrônico. Na figura II.2 está mostrado um esquema básico de um espectrômetro XPS⁶

Num espectro XPS plota-se a intensidade dos fotoelétrons ejetados em função da energia de ligação (ou da energia cinética dos fotoelétrons). A posição e a área sob a curva de um determinado pico indica um elemento

específico, e a intensidade deste pico indica a concentração deste elemento na região analisada. Nos espectros relativos à emissão de alguns níveis (principalmente 3p e 3d) os picos fotoeletrônicos aparecem como dubletos devido ao acoplamento spin-órbita. Quando os picos XPS são muito largos, pode-se deconvolucionar tais picos e obter ajustes adequados, mantendo constantes parâmetros como a separação spin-órbita e relação de intensidades.

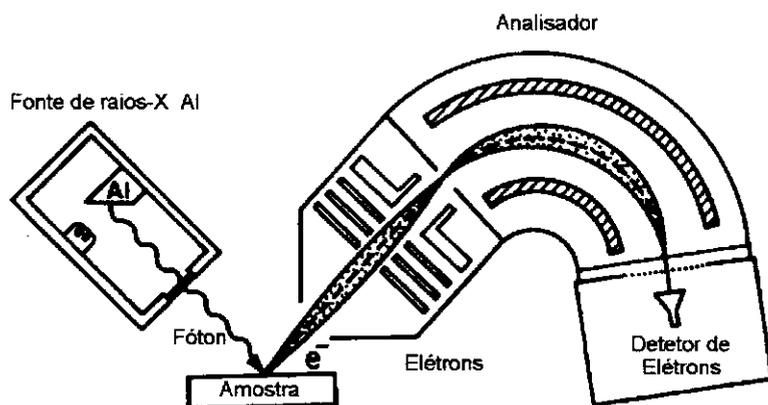


Figura II.2 - Esquema básico de um espectrômetro XPS.

Os experimentos de XPS foram realizados num equipamento ESCA-36 (MCPerson CO., pertencente ao LFS/ IFGW/UNICAMP) usando radiação Al $K\alpha$. As energias de ligação foram referenciadas à linha do C 1s, considerada como 284.6 eV. A pressão na camara foi mantido em torno de 8×10^{-7} Torr.

II.2.4 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A concentração atômica de molibdênio e oxigênio presente em cada filme foi analisada pela técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)⁷, utilizando amostras depositadas sobre carbono liso.

Nesta técnica, partículas carregadas são geradas em uma fonte de íons e aceleradas por meio de um acelerador tipo Van der Graff, atingindo valores de energia de vários MeV. Estas partículas incidem sobre o material a ser analisado (alvo), sofrem uma colisão elástica e são espalhadas em

várias direções, com diferentes energias (figura II.3). Quando uma partícula de massa atômica M_0 e energia E_0 (projétil) colide elasticamente com uma partícula estacionária de massa atômica M (alvo), a energia é transferida da partícula em movimento para a partícula estacionária. A interação entre os dois átomos é medida pelo fator cinemático K , definido como a razão entre as energias da partícula incidente antes e depois da colisão. As partículas chegam a um detetor multicanal, que conta o número e energia das partículas retroespalhadas.

A energia E_1 dos íons retroespalhados em um ângulo θ é dada por

$$E_1 = KE_0 \quad (2.6)$$

onde K é dado por:

$$K = \left[\frac{(M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos \theta}{M + M_0} \right]^2 \quad (2.7)$$

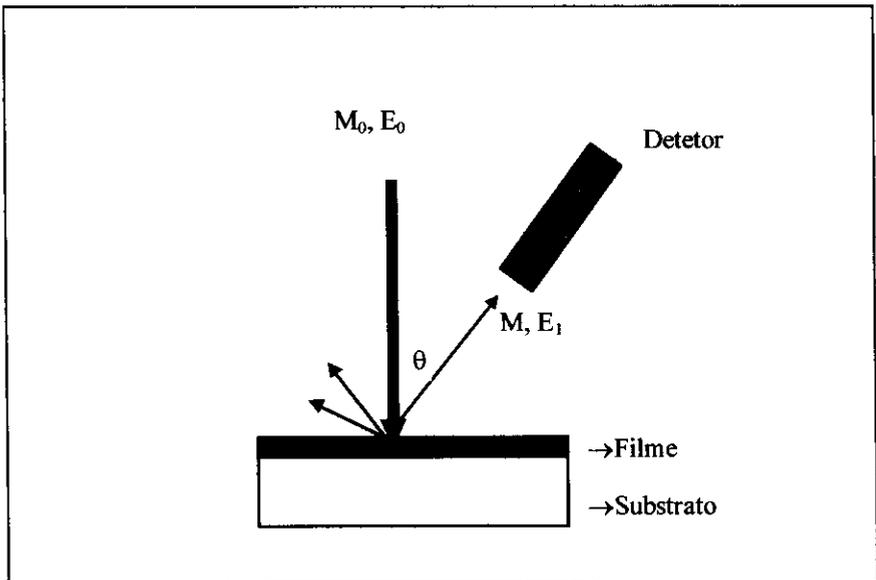


Figura II.3 - Esquema básico de um experimento RBS.

O fator cinemático K é função de M , M_0 e θ . Portanto para θ , M_0 e E_0 fixos, pode-se identificar M conhecendo-se E_1 . O fator cinemático K está tabelado para diferentes elementos químicos presentes no alvo. Assim, num espectro RBS, o sinal em energia corresponde a um elemento químico bem

definido, presente no material a ser analisado. O detetor mede então a quantidade de partículas que são captadas, naquele angulo, com energia entre E e $E + \Delta E$, na unidade de tempo.

Os espectros RBS foram obtidos no Laboratório de Análise de Materiais (LAMFI/USP). As análises foram feitas usando feixe de He^+ com energia 2.385 MeV e corrente de 40 nA.

II.3 - Intercalação Eletroquímica - Medidas de Transmitância Monocromática e Variação da Tensão Mecânica

O comportamento das amostras frente à intercalação/deintercalação de lítio foi analisado através de técnicas eletroquímicas, acompanhadas de medidas simultâneas de variação de transmitância monocromática e variação de tensão mecânica.

A técnica eletroquímica principal utilizada neste trabalho foi a cronopotenciometria⁸. Nesta técnica, uma corrente constante (modo galvanostático) é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo durante um certo tempo, medindo-se a variação temporal da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273, conectado à um microcomputador. O software utilizado foi o M270 (EG&G)

A cela eletroquímica foi construída em teflon, com um *o'ring* de vedação. Possuía duas janelas ópticas de quartzo, planas e paralelas. O eletrólito utilizado foi o LiClO_4 em concentração 1M dissolvido em carbonato de propileno. Todos os produtos químicos tinham qualidade PA, e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Utilizou-se uma fita de lítio como contra-eletrodo, e uma tira de Ag como pseudo-eletrodo de referência. O potencial da prata, medido relativamente ao Li, neste eletrólito, é de 2.7 V.

Toda a preparação da cela eletroquímica foi feita em uma câmara seca (LabMaster 130, MBraun) mantida em atmosfera de Ar, com concentração de água < 8 ppm e concentração de O_2 < 1 ppm. Após a

preparação, a cela era vedada antes de ser levada à montagem experimental.

Descrevemos abaixo a técnica de medidas *in situ* de variação de tensão mecânica e da transmitância óptica.

A reação eletroquímica de intercalação/deintercalação num filme fino acarreta variações dos parâmetros de rede do material, causando alterações volumétricas que são responsáveis pela geração da tensão mecânica no conjunto filme+substrato, já que o primeiro se encontra rigidamente preso ao segundo. Sendo o substrato flexível, esta tensão ocasiona uma curvatura na amostra. Através do raio desta curvatura, é calculada a variação de tensão.

A montagem experimental é mostrada na figura II.4.

Nesta medida, um feixe de laser He:Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) de 1 mW de potência é refletido por espelhos e incide na parte inferior da amostra, montada na cela eletroquímica. A parte transmitida do feixe incide sobre um fotodetector de intensidade (UDT, PIN- 6D). A parte do feixe refletida pela amostra incide sobre um fotodetector de posição (UDT, LSC-5D) para a medida da variação da tensão mecânica. Os sinais de saída de ambos os fotodetetores são registrados por um registrador de mesa (BD 91 XYY' Recorder, KIPP&ZONEN).

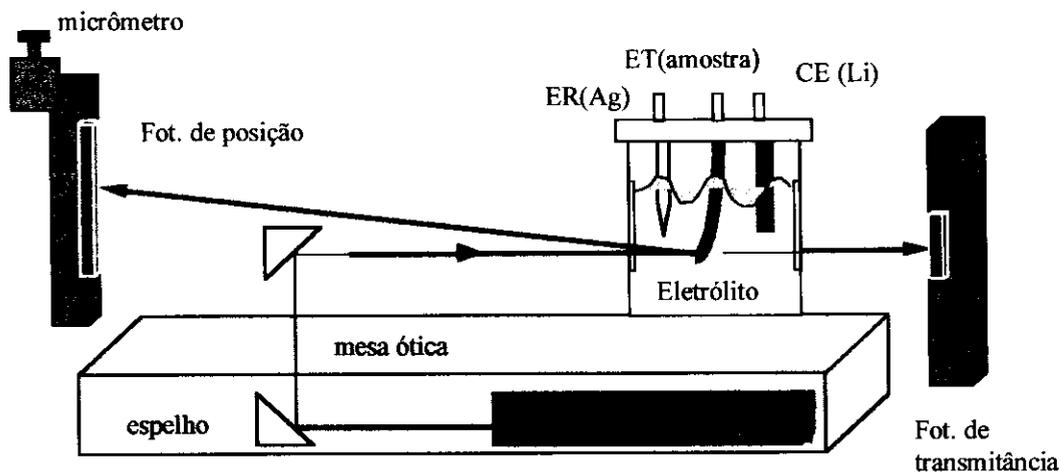


Figura II.4 - Montagem para medidas de transmitância monocromática e tensão mecânica.

A partir da geometria indicada na figura II.5, foi calculado o raio de curvatura R da amostra. Pela figura, vemos que

$$\operatorname{tg}(2\Delta\theta) \cong 2\Delta\theta = \frac{2s}{R} = \frac{\Delta x}{D} \quad (2.8)$$

Portanto:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{D s} \quad (2.9)$$

Neste trabalho, a distância D da amostra ao fotodetector foi mantida em 47 cm.

A partir da lei de Hooke, pode-se deduzir uma relação para a tensão mecânica residual de um filme, depositado sobre um substrato na forma de uma tira. Nesta dedução, considera-se que esta tensão é planar, homogênea e isotrópica. Tal método é chamado deflexão do feixe e permite relacionar a tensão mecânica residual do filme $\Delta\sigma$ com o raio de curvatura do filme + substrato. Como todas as medidas deste trabalho foram feitas após a deposição (simultaneamente à intercalação), nosso interesse recai somente sobre a variação da tensão mecânica residual, $\Delta\sigma$, a qual é dada por⁹

$$\Delta\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu)} \frac{1}{R} \frac{t_s^2}{t} \quad (2.10)$$

sendo E_s é o módulo de Young do substrato, ν o coeficiente de Poisson do substrato, t_s a espessura do substrato e t a espessura do filme. Neste trabalho, o substrato utilizado foi lamínula de vidro, cujas constantes estão mostradas na tabela II.2.

Tabela II.2. Constantes relativas ao substrato (lamínula de vidro) utilizado para as medidas de tensão mecânica.

Módulo de Young	$7,0 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$
Coefficiente de Poisson	0.22
espessura	0.15 mm

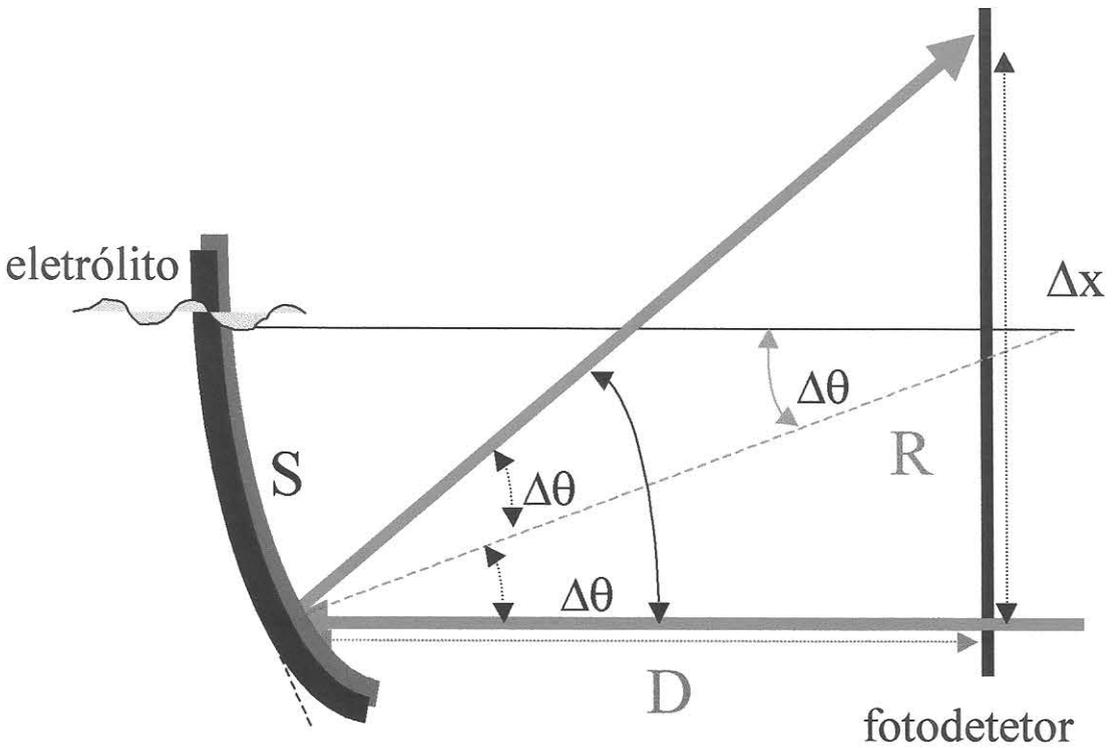


Figura II.5. Geometria utilizada para calcular o raio de curvatura da amostra tensionada.

O procedimento para medir o raio de curvatura das amostras foi o seguinte: a amostra era presa em sua extremidade superior enquanto que o feixe incidente era refletido em sua extremidade inferior. À medida em que esta amostra se deformava, o feixe refletido se deslocava verticalmente ao longo do fotodetector de posição gerando uma fotocorrente proporcional a este deslocamento. Tal deslocamento era calculado valendo-se de uma calibração prévia do sistema, a qual era feita por meio de um micrômetro. Aumentos de volume no filme geram curvaturas côncavas, dando origem a tensões de compressão. Já a diminuição de volume produz curvaturas convexas, gerando tensões de tração. A figura II.6 mostra estas duas situações.

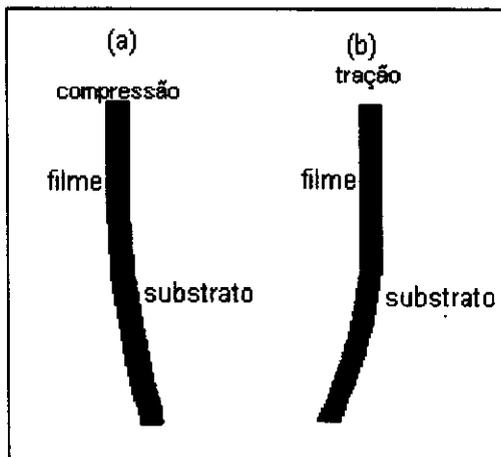


Figura II.6. Deformações côncava e convexa sofridas pela amostra quando é gerada no filme uma tensão (a) de compressão e (b) de tração.

Na medida da transmitância monocromática, o valor do zero é obtido com o fotodetector de intensidade (figura II.4) totalmente encoberto (sem incidência de luz). Como 100% do valor da transmitância foi considerado a transmitância do conjunto cela+substrato (sem amostra).

II.4 – Referências do Capítulo II

- 1 B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 2 *Handbook of Optics*, Eds. Walter G. Driscoll, McGraw-Hill Book Company, section 8, 1978.
- 3 R.A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- 4 Powder Diffraction Files, Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) of the International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U.S.A. ,1992.
- 5 B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- 6 L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analises*, North-Holland, 1986.
- 7 Wei-Kan Chu, J.W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* Academic Press. Inc., 1978.
- 8 A.J. Bard e L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley, 1980.
- 9 Jair Scarminio, *Propriedades Mecânicas em filmes Finos de Nb/Pb*, Tese de doutoramento apresentada ao IFGW – UNICAMP (1989).

CAPÍTULO III

RESULTADOS

Neste capítulo, inicialmente são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos filmes, e em seguida os resultados obtidos quando estes filmes são submetidos ao processo de intercalação/deintercalação de lítio.

III.1 – Espessura e Taxa de Deposição

Na tabela abaixo são mostradas as espessuras dos filmes para cada fluxo de oxigênio.

Tabela III.1 – Espessura dos filmes para cada fluxo de oxigênio.

fluxo ϕ (sccm)	espessura (Å)
0.5	2700
0.6	1700
0.7	1750
1.0	1500
2.0	2000
3.0	1800
4.0	1400

A figura III.1 mostra o gráfico da taxa de deposição dos filmes (espessura dividida pelo tempo de deposição) em função do fluxo de oxigênio

Pelo gráfico, vemos que, sob pressão e potência de deposição constantes, a taxa de deposição diminuiu com o aumento do fluxo de oxigênio. Este é um resultado muito observado na literatura^{1, 2} e é devido a uma combinação de fatores. Inicialmente, devemos lembrar que no *sputtering* reativo o oxigênio também participa do processo de ejeção de

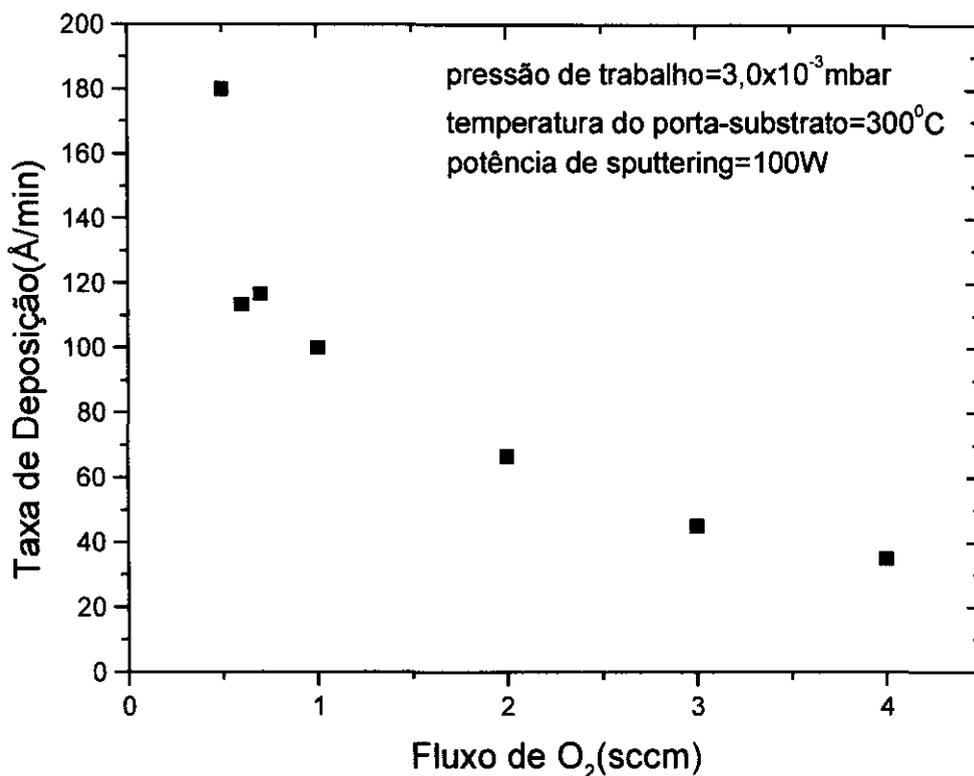


Figura III.1. Espessuras e taxa de deposição em função do fluxo de O₂ na câmara de deposição.

material do alvo, mas com uma eficiência menor em relação ao argônio. Logo, é esperado que a taxa de *sputtering* diminua com o aumento do fluxo de oxigênio. No caso específico de alvo metálico, a formação de óxido no alvo diminui o rendimento do *sputtering*, já que deposições a partir dos óxidos metálicos têm rendimento menor que a partir do próprio metal. Além disso, os elétrons secundários, importantes na manutenção do plasma, são reduzidos com a formação do óxido.

O resultado apresentado, portanto, constitui uma primeira indicação de que houve um aumento progressivo da oxidação (aumento da relação oxigênio/molibdênio) das amostras com o aumento do fluxo de oxigênio.

III.2 – Propriedades Ópticas

Na figura III.2 apresentamos o gráfico característico da transmitância e refletância espectrais.

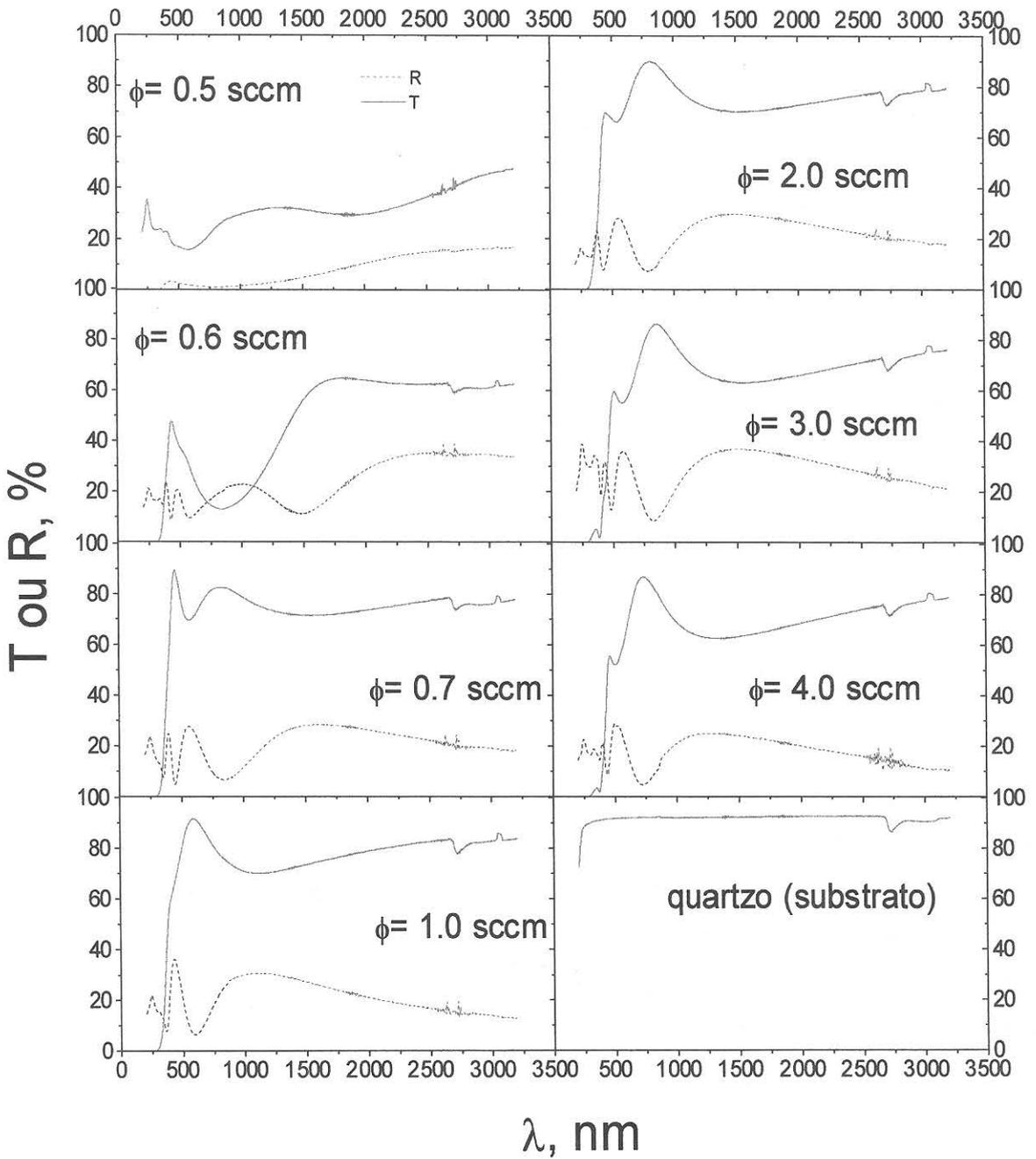


Figura III.2 – Transmitância e refletância espectrais características, na região de 200 a 3200 nm. É também apresentado neste gráfico a transmitância do substrato de quartzo.

As cores das amostras dependem do fluxo de oxigênio. Fluxos baixos produzem filmes mais escuros, enquanto que fluxos altos produzem filmes mais transparentes. A amostra depositada com $\phi=0.5$ sccm é bem escura, com aparência metálica, enquanto que a depositada com $\phi=0.6$ sccm apresenta coloração azul intensa. A amostra depositada com $\phi=0.7$ sccm é azul claro e, a partir daí, todas as amostras tendem ao transparente com o aumento do fluxo.

A figura III.3. apresenta o coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente.

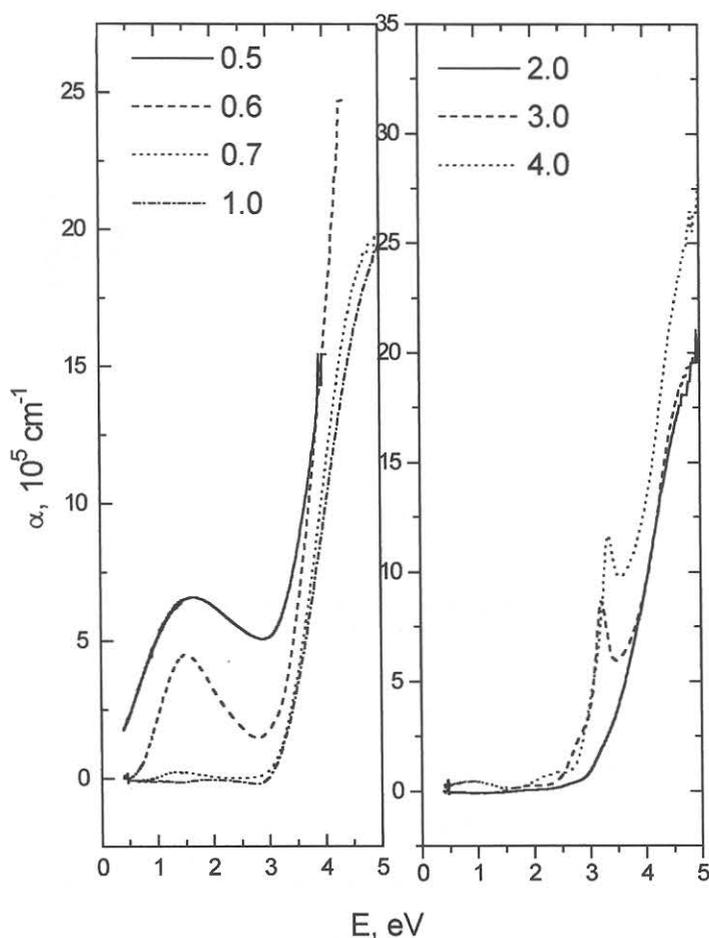


Figura III.3 – Coeficiente de absorção em função da energia dos fótons incidentes.

Para amostras depositadas a mais baixo fluxo é evidente a presença de uma banda centrada em 1,5 – 1,6 eV (826 – 775 nm). Este fato explica a coloração azulada destas amostras. A intensidade desta banda diminui com

o aumento do fluxo de oxigênio durante a deposição. Esta banda tem sido observada por outros autores^{3, 4, 5, 6, 7}, e atribuída `a vacâncias de oxigênio⁸ nas amostras, gerando o aparecimento Mo⁵⁺. Na região de altas energias ($\cong 3.0$ eV), as amostras de baixos e altos fluxos apresentam uma alta absorção interbandas, ou seja, relativa ao gap óptico do material.

O gráfico da figura III.4 mostra o gap óptico da cada amostra, em função do fluxo de oxigênio durante a deposição.

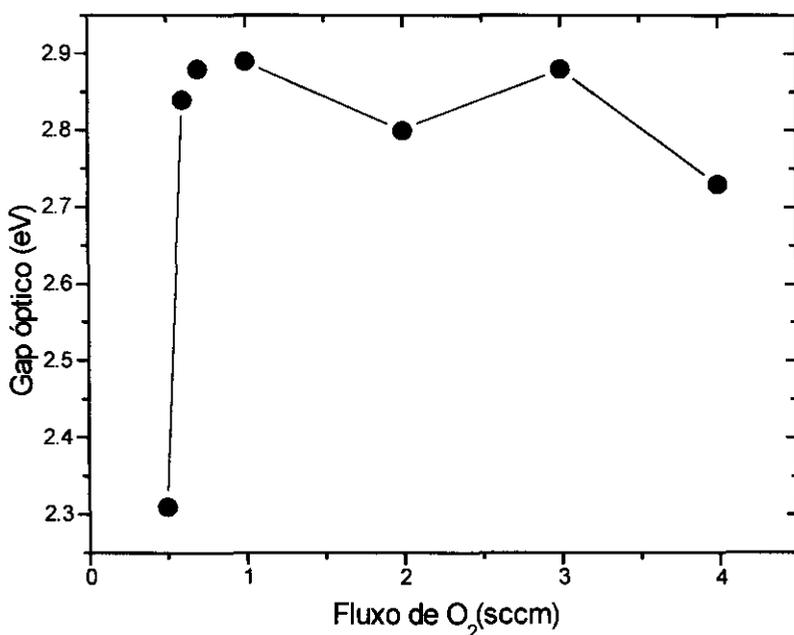


Figura III.4. Gap óptico de cada amostra em função do fluxo de O₂.

A amostra de fluxo 0.5 sccm apresentou um gap de 2,31 eV. Para as outras amostras, o gap aumentou para valores próximos à 2,9 eV. Na literatura, os valores para o gap óptico do trióxido de molibdênio cristalino são os seguintes⁹: α -MoO₃=3,2 eV e β -MoO₃ = 2,83 eV. Portanto, com exceção da amostra depositada à baixo fluxo, todas as outras amostras possuem gap semelhante ao da fase β -MoO₃

Em resumo, a caracterização óptica indicou que os filmes depositados à baixos fluxos possuem vacâncias de oxigênio. A concentração destas vacâncias diminui com o aumento do fluxo de oxigênio durante a deposição. Estes resultados são uma indicação de que a composição do filme à baixos

fluxos aproxima-se de um óxido de molibdênio de menor relação $[O]/[Mo]$, em comparação com filmes depositados à mais altos fluxos de O_2 .

III.3 - Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

A composição dos filmes, analisada por RBS¹⁰, é discutida neste item. A figura III.5 mostra um espectro típico.

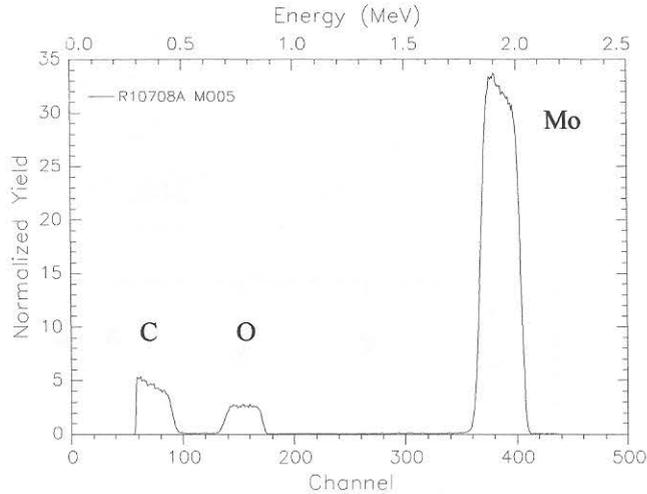


Figura III.5 - Espectro RBS característico, para a amostra depositada com $\phi = 0.5$ sccm.

Através de um programa de ajustes, foram obtidos os conteúdos de molibdênio e oxigênio, apresentados na tabela III.1 Nesta tabela, é também apresentada a razão de concentrações $[O]/[Mo]$ para as diferentes amostras. O gráfico da figura III.6 mostra esta mesma razão em função do fluxo de oxigênio durante a deposição.

Da tabela III.2 e figura III.6 podemos concluir que a relação $[O]/[Mo]$ é menor do que três (valor esperado para um óxido de composição MoO_3) para todas as amostras. Para a amostra depositada com $\phi = 0.5$ sccm esta relação é bem menor ($[O]/[Mo] = 2.343$) e para todas as outras amostras essa relação é constante, e próxima ao valor $[O]/[Mo] = 2.9$. O resultado para a amostra de mais baixo fluxo, está de acordo com o apresentado na discussão sobre o coeficiente de absorção, onde a coloração azul desta amostra foi atribuída à vacâncias de oxigênio no material.

Tabela III.2 – Conteúdos de O e Mo e a razão [O]/[Mo] para as diferentes amostras obtidas por RBS.

amostra ϕ (sccm)	[O], 10^{18} átomos/cm ²	[Mo], 10^{18} átomos/cm ²	[O]/[Mo]
0,5	1.4110±0.0079	0.6021±0.0009	2.343 ±0.013
0.6	1.3980±0.0076	0.4818±0.0008	2.902±0.016
0.7	0.6855±0.0052	0.2416±0.0006	2.837±0.022
1.0	0.5759±0.0049	0.1982±0.0005	2.906±0.025
2.0	0.6541±0.0052	0.2275±0.0006	2.875±0.023
3.0	0.4420±0.0043	0.1527±0.0005	2.895±0.028
4.0	0.5324±0.0048	0.1854±0.0005	2.872±0.026

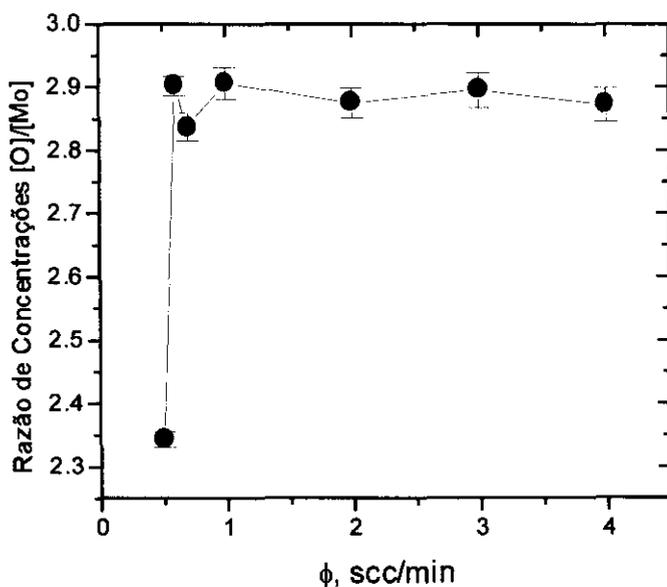


Figura III.6. Razão de concentrações [O]/[Mo] em função do fluxo de O₂ durante a deposição.

III.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

Os resultados relativos aos estados de oxidação do molibdênio, obtidos por XPS, serão apresentados a seguir. As figuras III.7, III.8(a), III.8(b) e mostram os espectros XPS relativos a níveis de caroço (linha Mo 3d), para as diferentes amostras. A amostra depositada com $\phi = 4.0$ sccm foi analisada antes e depois de intercalada. A tabela III.2 mostra a energia de

ligação tanto para os níveis Mo 3d como para os níveis O 1s. São também apresentadas nesta tabela a largura a meia altura para cada pico.

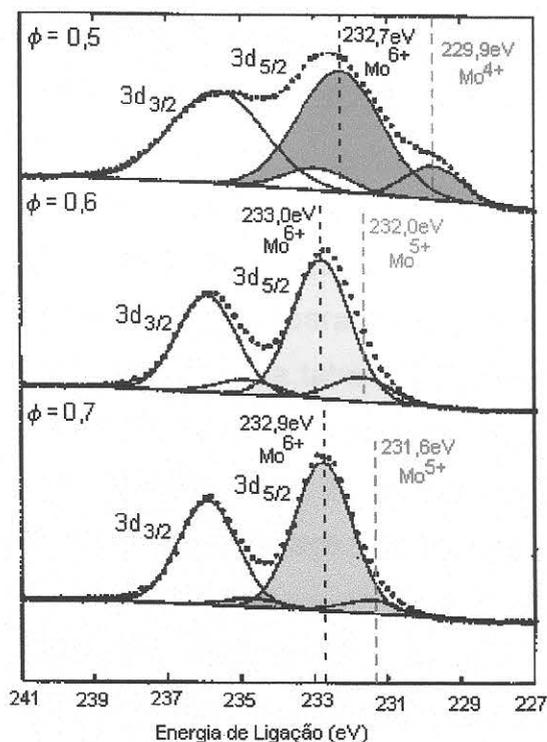
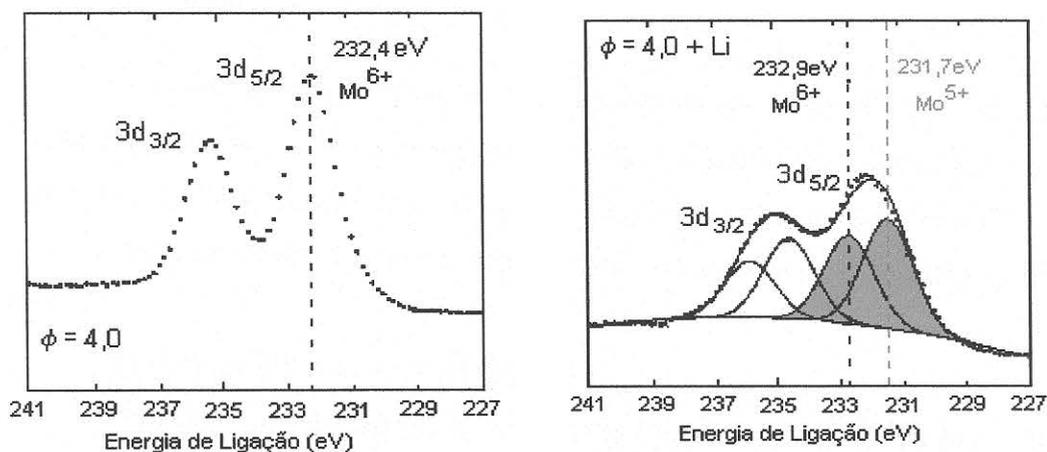


Figura III.7 – Espectros XPS para amostras depositadas com $\phi = 0,5$; $0,6$ e $0,7$ sccm



(a)

(b)

Figura III.8 – Espectros XPS para (a) amostra depositada com $\phi=4.0$ sccm e (b) mesma amostra intercalada. A intercalação foi realizada em corrente constante, até uma densidade de carga $\sim Q=7$ mC cm⁻². As demais condições foram descritas no capítulo II. As amostras depositadas com $\phi = 1.0, 2.0$ e 3.0 sccm apresentaram espectros semelhantes ao mostrado em (a).

Os espectros da linha Mo 3d exibem o duplete $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, causados pelo acoplamento spin-órbita. A forma e a posição da linha deste duplete estão em boa concordância com os valores reportados^{11, 12} para o MoO_3 para as amostras depositadas com $\phi = 1.0, 2.0, 3.0$ e 4.0 sccm, indicando a presença de Mo no estado de valência $6+$. Para as outras amostras, contudo, os picos são mais largos. Estes picos foram deconvolucionados, mantendo-se constante o valor da separação spin-órbita, a largura a meia altura e a relação de intensidades. Na tabela III.2, o desdobramento destes picos é denominada O_1 e O_2 (desdobramento do pico $O1s$) e Mo_1 e Mo_2 (desdobramento do pico Mo 3d). Para a amostra depositada com $\phi = 0.5$ sccm, observa-se que a energia de ligação do pico Mo_1 está em 232.7 eV, característica de Mo^{6+} . Para esta mesma amostra, a energia de ligação do pico Mo_2 está em 229.9 eV, característica de Mo^{4+} . Para as amostras depositadas com $\phi = 0.6$ e 0.7 sccm, observa-se que a energia de ligação do pico Mo_1 é também característica de Mo^{6+} , mas a energia de ligação do pico Mo_2 está em uma região intermediária aos valores característicos de Mo^{6+} e Mo^{4+} . Na literatura¹², este deslocamento tem sido atribuído ao ambiente eletrônico local ao redor dos íons Mo, indicando um estado de valência Mo^{5+} .

A figura III.8(b) e tabela III.3 apresentam também os resultados relativos à uma amostra intercalada como lítio. É evidente o alargamento dos picos. A deconvolução indica um forte aumento do pico relativo à Mo^{5+} .

Em conclusão, podemos afirmar que os resultados de XPS indicam que:

- Todas as amostras contém Mo^{6+} .
- A amostra depositada à mais baixo fluxo apresenta também Mo^{4+} .

Tal resultado está de acordo com o obtido pela técnica de RBS, a qual indicou que a amostra $\phi = 0.5$ sccm possui estequiometria próxima de MoO_2 .

-As amostras depositadas com $\phi = 0.6$ e 0.7 sccm apresentam Mo^{5+} , bem como a amostra intercalada. Através do gráfico da figura III.7, pode-se ver que o pico referente à presença de Mo^{5+} na amostra $\phi = 0.6$ sccm é mais intenso que o similar em $\phi = 0.7$ sccm. Este resultado está de acordo com o

gráfico da figura III.3 ($\alpha \times E$) onde a banda de absorção referente à esta última amostra é menor que a mesma banda da amostra anterior. Com relação à amostra intercalada, este resultado indica a redução do Mo^{6+} com a intercalação.

Tabela III.3 - Energia de ligação, largura à meia altura e intensidade relativa para amostras depositadas à diferentes fluxos de O_2 .

Amostra	Energia de ligação (± 0.3 eV), largura à meia altura (entre parênteses) e intensidade relativa (entre colchetes)			
	O 1s		Mo 3d _{5/2}	
	O ₁	O ₂	Mo ₁	Mo ₂
0.5	531.3 (3.0) [39]	530.3 (1.8) [61]	232.7 (3.0) [88]	229.9 (1.8) [12]
0.6	531.2 (2.9) [42]	530.4 (1.6) [58]	233.0 (1.9) [85]	232.0 (1.9) [15]
0.7	531.5 (2.0) [11]	529.8 (1.8) [89]	232.9 (1.9) [8]	231.6 (1.9) [92]
1.0	532.2 (2.9) [33]	530.3 (1.7) [67]	232.6 (1.9)	
2.0	531.5 (3.0) [35]	530.7 (1.6) [65]	232.9 (2.0)	
3.0	532.2 (2.0) [14]	530.3 (1.9) [86]	232.6 (1.9)	
4.0	532.0 (1.9) [12]	530.3 (1.7) [88]	232.4 (1.9)	
4.0 + Li ⁺	532.2 (2.0) [25]	530.3 (1.9) [75]	232.9 (1.9) [45]	231.7 (1.9) [55]
Padrões				
Mo	-		228.0	
MoO ₂	531.1	529.9	229.3	
MoO ₃	531.6	530.4	232.6	

III.5 - Difração de Raios-X (XRD)

Na figura III.9 são apresentados os difratogramas relativos a filmes depositados a baixos ϕ , enquanto que na figura III.10 são apresentados os difratogramas relativos a filmes depositados a altos ϕ .

As amostras depositadas com $\phi = 0.6$ e 0.7 sccm são amorfas e as únicas difrações observadas são relativas ao substrato. A amostra depositada com $\phi = 1.0$ sccm apresenta uma banda larga entre 20 e 25° , indicando um início de cristalização.

A tabela III.3 apresenta as posições angulares dos máximos de difração para as demais amostras, bem como os valores catalogados para alguns óxidos de molibdênio¹³.

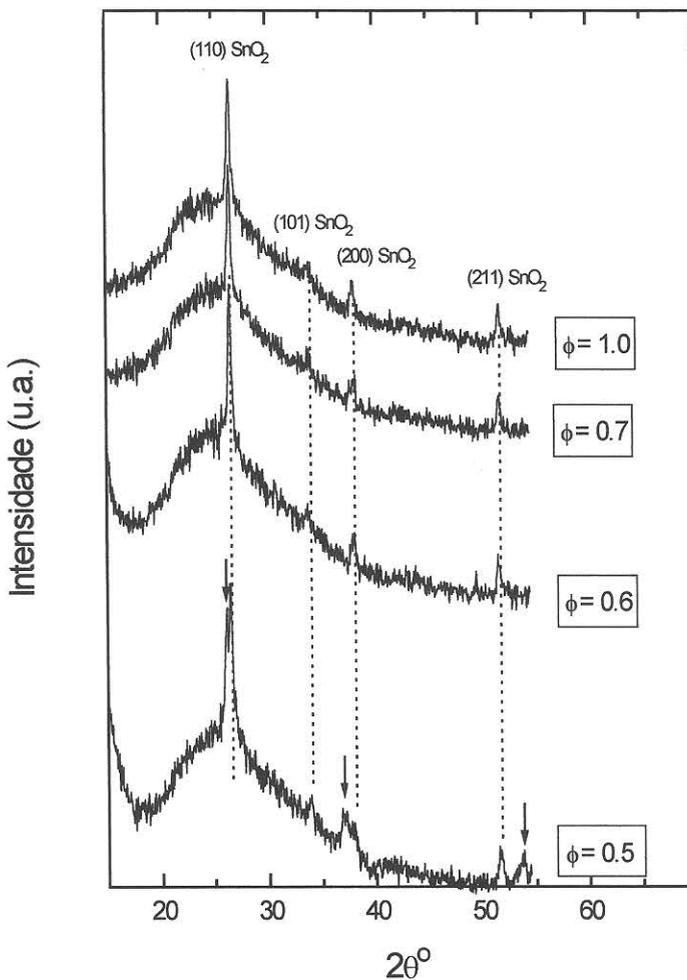


Figura III.9 - Difratogramas das amostras depositadas em baixos ϕ . As linhas pontilhadas indicam os picos de difração do substrato (SnO_2) e as flechas os picos de difração dos filmes.

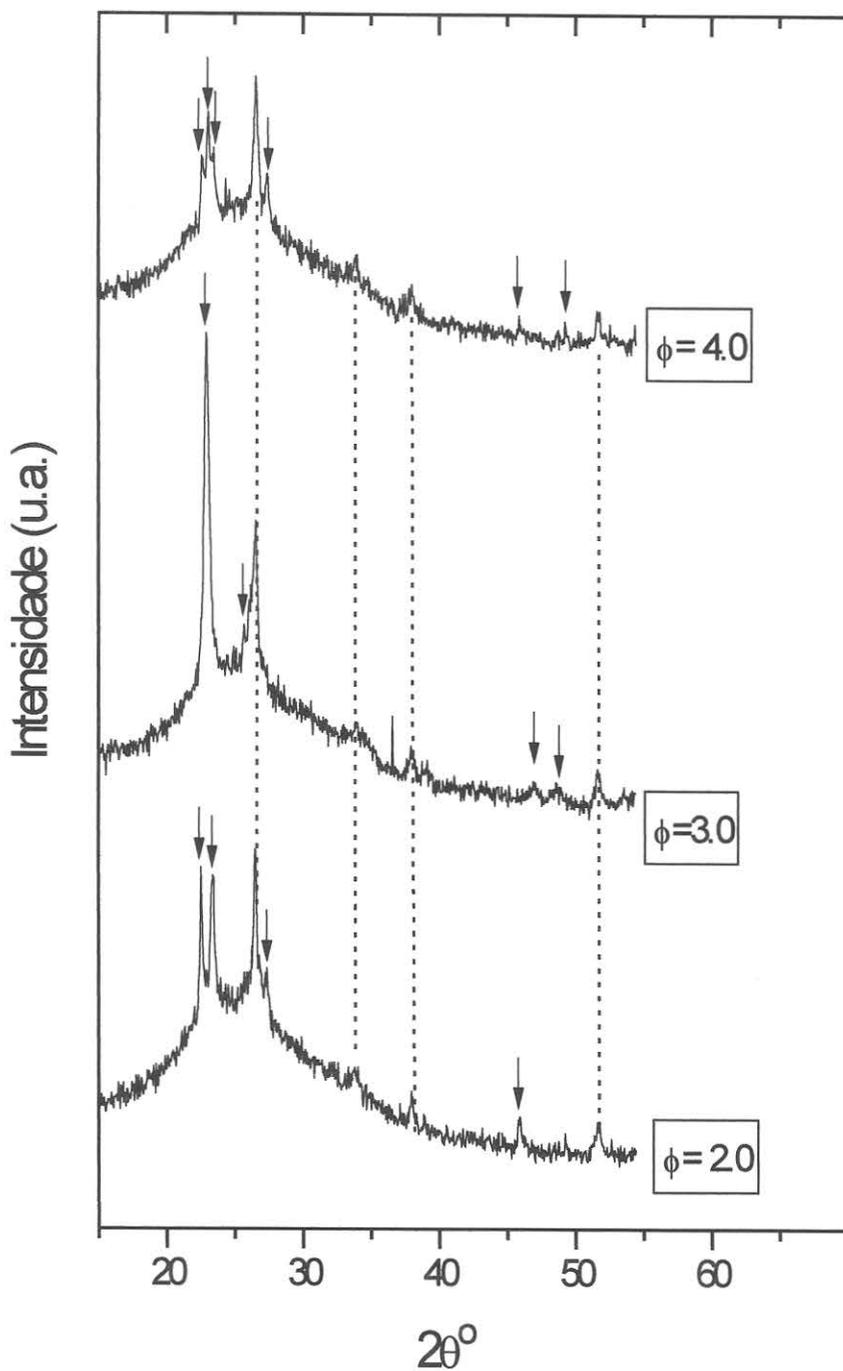


Figura III.10 - Difractogramas das amostras depositadas em altos ϕ . As linhas pontilhadas indicam os picos de difração do substrato (SnO_2) e as flechas os picos de difração dos filmes.

Tabela III.4 – Posições angulares dos máximos de difração para as demais amostras e padrões JCPDS.

amostra	2θ (graus)							
	φ=0.5	-	-	26.1	-	37.0	-	-
φ=2.0	22.6	23.4	-	27.4	-	45.9	-	-
φ=3.0	-	22.9	25.9	-	-	47.0	49.0	-
φ=4.0	22.6	23.0 23.5	-	27.4	-	46.0	49.0	-
φ=4.0 após intercalação	-	22.9 23.5	-	-	-	-	-	-
MoO ₂ ⁱ	-	-	26.033 (100)	-	37.026 (70)	-	-	53.581 (35) 53.970 (20)
MoO _{2.8} ⁱⁱ	22.56 (100)	23.199 (60) 23.523 (40)	-	27.421 (40)	-	-	-	-
α-MoO ₃ (ortorrômbico) ⁱⁱⁱ	-	23.340 (77)	25.70 (38)	27.340 (100)	-	45.760 (8)	49.260 (15)	53.200 (2)
β-MoO ₃ (monoclínico) ⁱⁱⁱ	-	23.01 (100)	25.979 (27) 26.403 (23)	-	-	46.943 (15)	49.071 (14)	53.413 (20)
MoO ₃ (hexagonal) ⁱⁱⁱⁱ	-	-	25.803 (100)	-	-	46.611 (15)	48.930 (15)	-

i -Ficha JCPDS [32-671]

ii -Ficha JCPDS [12-571]

iii-Ficha JCPDS [35-609]

iiii-Ficha JCPDS [37-1445]

iiii -Ficha JCPDS [21-569]

♣ Os valores entre parenteses são a intensidade relativa da difração.

Da comparação entre os difratogramas e os valores catalogados, pode-se afirmar que:

- A amostra depositada com φ= 0.5 sccm apresenta uma fase cristalina identificada como MoO₂. Este resultado concorda com as medidas de RBS e XPS (ver figuras III.6 e III.7), que indicaram uma relação

$[O]/[Mo]=2.3$ e a presença de Mo^{4+} , respectivamente. A relação $[O]/[Mo]$ esperada para o MoO_2 , contudo, é de $[O]/[Mo]=2$. Além disto, foi observada, por XPS, a presença de Mo^{6+} nesta amostra. Podemos concluir, portanto, que além de uma fase cristalina MoO_2 , existe também uma fase amorfa MoO_3 .

- A amostra depositada com $\phi = 2.0$ sccm apresenta uma fase cristalina predominante identificada como $MoO_{2.8}$, além da possível presença da fase α - MoO_3 .
- A amostra depositada com $\phi = 3.0$ sccm apresenta fase cristalina identificada como β - MoO_3 .
- A amostra depositada com $\phi = 4.0$ sccm apresenta no mínimo duas fases cristalinas identificadas como $MoO_{2.8}$ e β - MoO_3 .

A figura III.11 apresenta o difratograma XRD para amostra $\phi = 4.0$ sccm, após intercalação e a tabela III.3 apresenta as posições angulares dos máximos de difração. Para facilitar a comparação, o difratograma da amostra antes da intercalação é re-apresentado nesta figura.

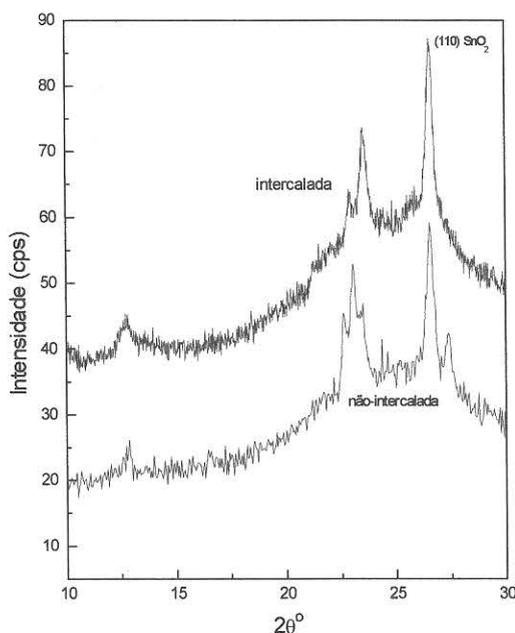


Figura III.11 – Difratograma para amostra $\phi = 4.0$ sccm intercalada. As condições de intercalação são as mesmas descritas na legenda da figura

III.8

A intercalação ocasionou o desaparecimento de alguns picos (localizados em $2\theta = 22.6^\circ$ e 27.4° na amostra intercalada) e a inversão de intensidade em outros (localizados em $2\theta = 22,9^\circ/23.0^\circ$ e 23.5°). Tal comportamento pode estar relacionado às transições de fases cristalinas ou a amorfização do material.

III.6 – Intercalação Eletroquímica

Conforme descrito no capítulo anterior, o processo de intercalação/deintercalação de Li^+/e^- foi estudado por técnicas eletroquímicas acompanhadas de medidas de variação de transmitância monocromática e de tensão mecânica.

As figuras III.12 e III.13 apresentam os resultados obtidos, para todas as amostras analisadas. Estes dados foram obtidos através da aplicação de uma corrente constante ($i = \pm 1 \mu\text{A}$), iniciando-se as medidas através da aplicação de uma corrente negativa (catódica). O sinal desta corrente era invertido após a estabilização dos valores de transmitância e tensão mecânica.

A parte inferior das figuras III.12 e III.13 apresenta o comportamento do potencial eletroquímico, a parte central o comportamento da transmitância e a parte superior o comportamento da tensão mecânica, em função da densidade de carga intercalada. Esta última foi obtida multiplicando-se o valor da densidade de corrente aplicada pelo tempo transcorrido. Em cada gráfico, a barra da escala apresenta também a relação $[\text{Li}/\text{Mo}]$, obtida a partir da carga (1 elétron corresponde à um íon Li^+ intercalado) e dos dados de RBS.

A estabilização da transmitância e da tensão mecânica foi atingida para graus de intercalação diferentes para os diversos filmes. A tabela III.5 apresenta a composição ao final do ciclo catódico (intercalação) para os diversos filmes. Nesta tabela, os valores de x e de y na composição Li_xMoO_y foram obtidos dividindo-se as concentrações de átomos de lítio $[\text{Li}]$ e oxigênio $[\text{O}]$ pela concentração de átomos de molibdênio. Os valores de $[\text{O}]$

e [Mo] obtidas pela técnica de RBS. O valor de [Li] foi obtido da seguinte maneira: o número n de elétrons (Li^+) intercalados numa certa área de amostra durante um determinado tempo Δt é dado por

$$n = \frac{\Delta Q}{1.6 \times 10^{-6}} \quad (3.1)$$

sendo $\Delta Q = I \cdot \Delta t$, onde I = corrente de intercalação. Logo, a concentração de Li é dada por

$$[\text{Li}] = \frac{n}{A} \quad (3.2)$$

onde A é a área intercalada.

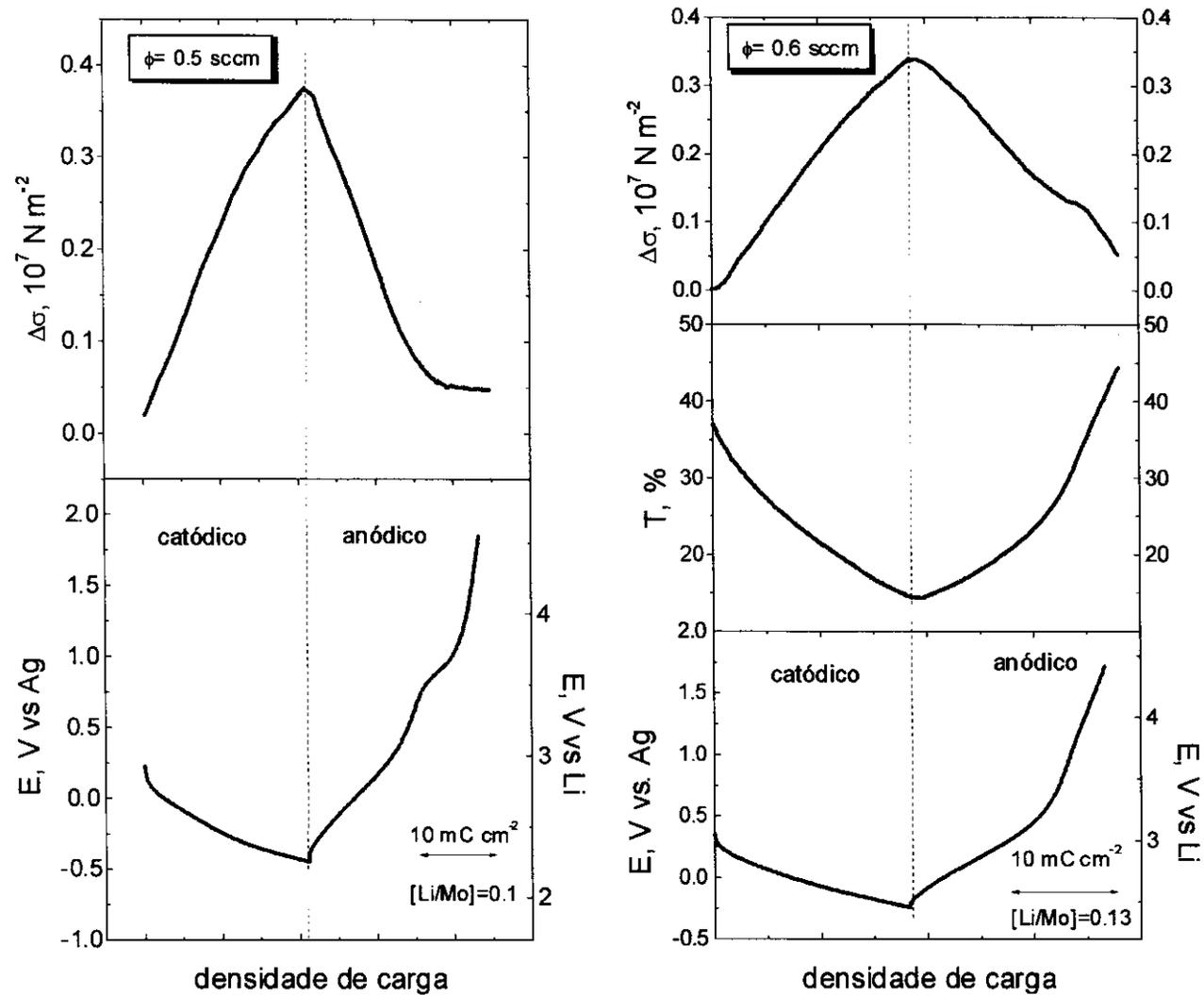


Figura III.12 – Potencial, transmitância ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) e variação de tensão mecânica em função da carga intercalada para amostras depositadas com $\phi = 0.5$ e 0.6 sccm .

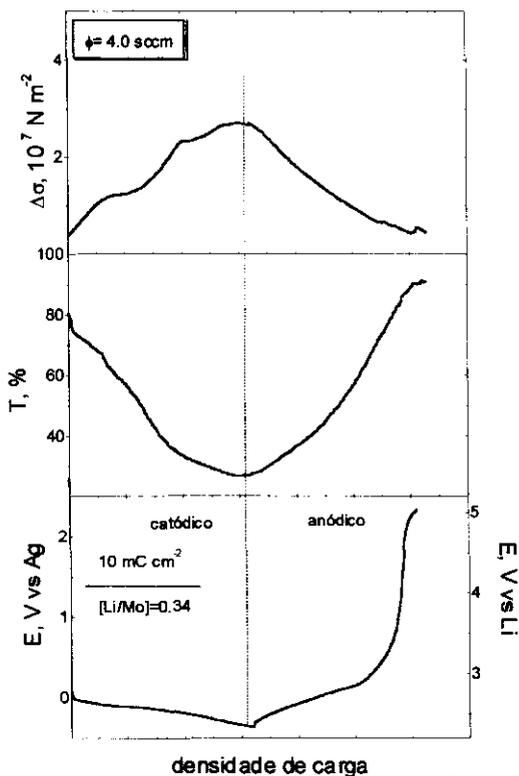
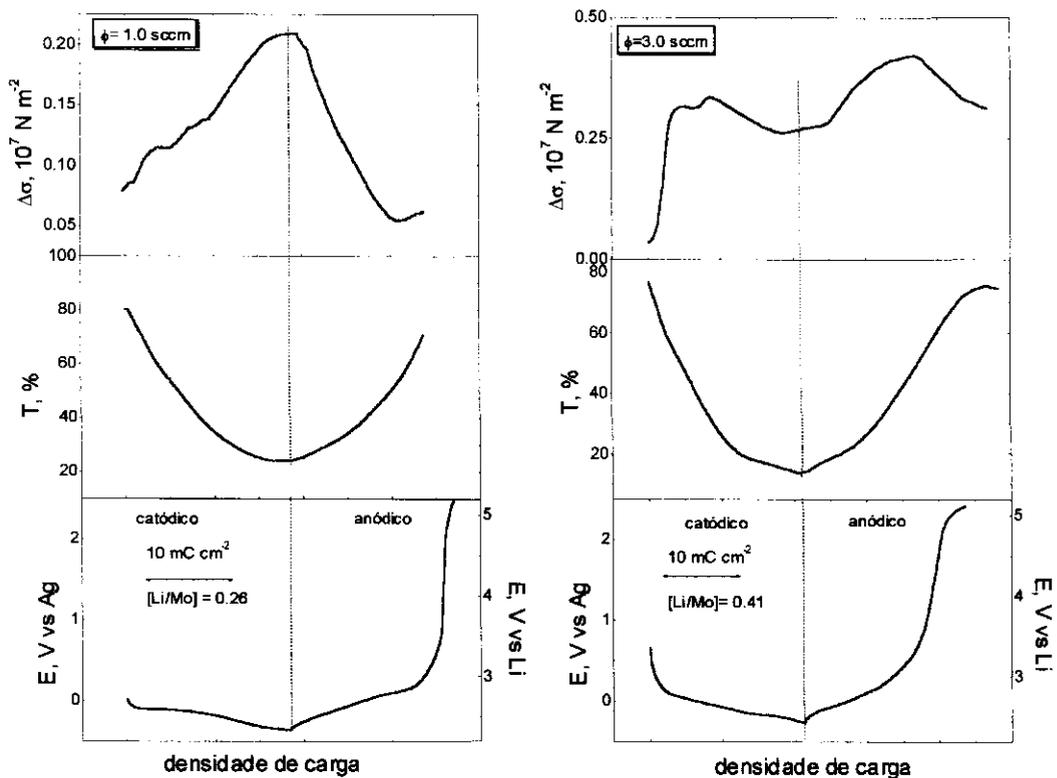


Figura III.13 - Potencial, transmitância ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) e variação de tensão mecânica em função da carga intercalada para amostras depositadas com $\phi = 1.0, 3.0$ e 4.0 sccm .

Tabela III.5 - Composição ao final do ciclo catódico (intercalação) para os diversos filmes

amostra	Composição ao final do ciclo catódico
$\phi=0.5$ sccm	$\text{Li}_{0.2}\text{MoO}_{2.3}$
$\phi=0.6$ sccm	$\text{Li}_{0.2}\text{MoO}_{2.9}$
$\phi=1.0$ sccm	$\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_{2.9}$
$\phi=3.0$ sccm	$\text{Li}_{0.8}\text{MoO}_{2.9}$
$\phi=4.0$ sccm	$\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_{2.9}$

Discutiremos inicialmente o comportamento do potencial eletroquímico. A figura III.14 re-apresenta estes resultados, apenas para o ciclo catódico. O primeiro fato a ser notado são os altos valores dos potenciais de intercalação frente ao lítio, os quais são importantes para aplicações em microbaterias. Neste ponto de vista, a melhor amostra é a de fluxo 3.0 sccm, pois a curva de seu potencial se mantém sempre com um valor maior em relação às demais. Pelo gráfico, podemos notar também que, para as amostras de fluxo 0.5 e 0.6 sccm, o potencial se comporta de forma monotônica, enquanto que para as demais amostras, nota-se a presença de patamares ao longo da curva. Discutiremos abaixo este comportamento.

A variação do potencial eletroquímico E , no equilíbrio, é diretamente proporcional à variação do potencial químico μ_{Li} do lítio no óxido, conforme a equação¹⁴:

$$\Delta E = -\frac{1}{e}(\Delta\mu_{\text{Li}}) \quad (3.3)$$

onde e é a carga do elétron. Num processo de intercalação eletroquímica de íons/elétrons numa rede hospedeira, o potencial químico μ_{Li} pode ser separado em duas contribuições distintas, uma iônica (μ_{Li^+}) e outra eletrônica (μ_{e^-}), conforme a equação:

$$\mu_{Li} = \mu_{Li^+} + \mu_{e^-} \quad (3.4)$$

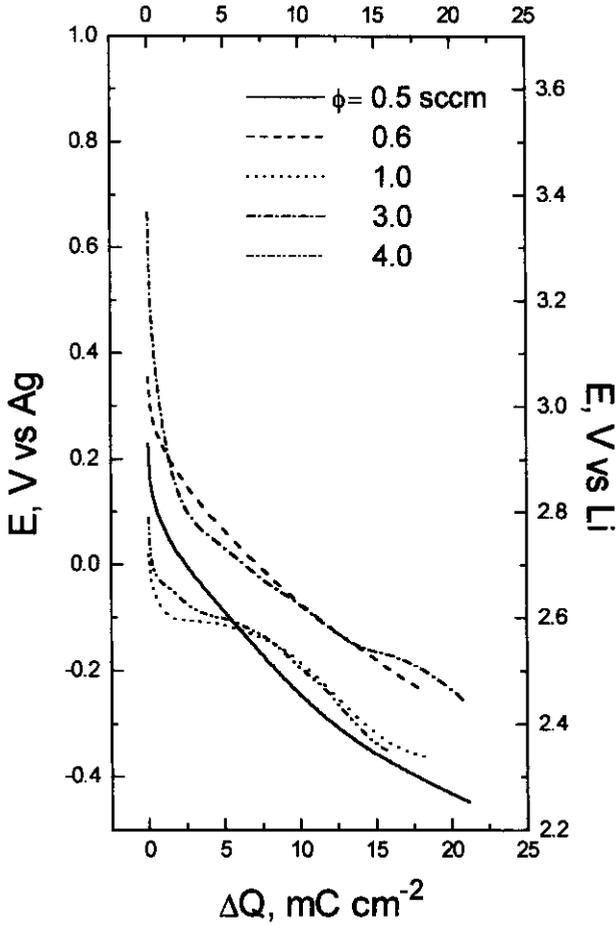
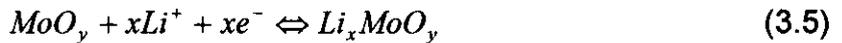


Figura III.14 – Potencial versus Ag e potencial versus lítio em função da carga intercalada.

A reação eletroquímica esperada, conforme descrito na introdução é :



Para que esta reação possa ocorrer, é necessário que existam sítios cristalográficos vazios na rede do material hospedeiro (no caso, os filmes de óxido de molibdênio) e níveis eletrônicos desocupados na estrutura de bandas do material. Quando esta reação ocorre sem a formação de novas fases cristalinas, a componente iônica do potencial químico, considerando-

se que todos os sítios cristalográficos disponíveis têm a mesma energia, e que esta energia independe da ocupação destes níveis, é dada por¹⁴:

$$\mu_{Li^+} = \mu_{Li^+}^0 + RT \ln \frac{x}{x_{\max} - x} \quad (3.6)$$

onde x é o número de sítios cristalográficos ocupados, x_{\max} é o número de sítios cristalográficos disponíveis e $\mu_{Li^+}^0$ é o potencial químico iônico padrão

A componente eletrônica do potencial químico (nível de Fermi) é dada por¹⁴:

$$\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^0 + RT \ln \frac{e^{\frac{L y_e}{RT}} - 1}{\frac{L(1-y_e)}{RT} - 1} \quad (3.7)$$

onde $\mu_{e^-}^0$ é o potencial químico do estado padrão, L é a largura da banda, e y_e é a taxa de ocupação desta banda. Neste cálculo, é assumindo que a população de elétrons em uma banda de energia de largura L , vazia, com uma densidade de estados N , é dada pela distribuição de Fermi-Dirac.

A figura III.15 apresenta o comportamento esperado do potencial químico em função do grau de intercalação, para um material no qual não surgem transformações de fase cristalina durante a intercalação. Este é também o comportamento esperado para materiais amorfos. A curva é monotônica, e não apresenta patamares.

A figuras III.16, por outro lado, apresenta o comportamento esperado do potencial químico quando existe a formação de novas fases cristalinas. O gráfico à esquerda refere-se a duas fases cristalinas de domínios disjuntos, e o da direita a domínios adjacentes. Em ambos, aparecem patamares ou pseudo-patamares.

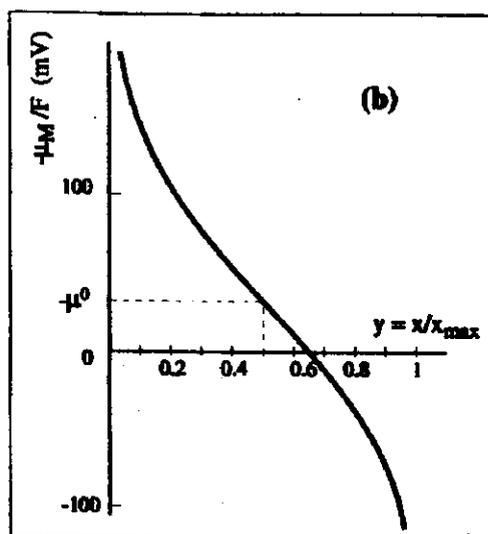


Figura III.15 – Potencial químico em função do grau de intercalação quando não há transições de fase (e para amorfos)¹⁴.

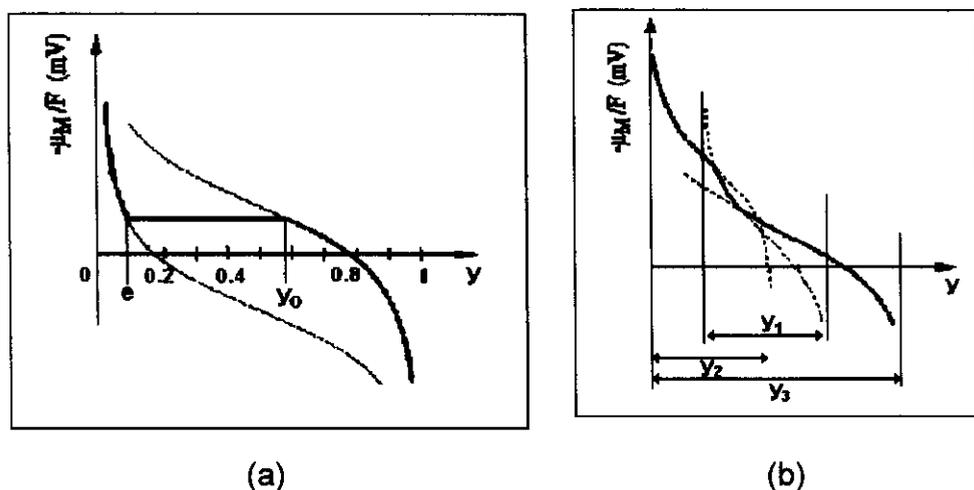


Figura III.16 - Potencial químico em função do grau de intercalação quando ocorrem transições de fase (a) domínios disjuntos (b) domínios adjacentes¹⁴.

Assim, os resultados apresentados na figura III.14 (potencial experimental) indicam que para todas as amostras cristalinas, excetuando-se a amostra depositada com fluxo $\phi=0.5$ scc (de composição mais próxima à MoO_2), o processo de intercalação gera novas fases cristalinas. Este resultado está de acordo com o observado por XRD, para a amostra $\phi = 4.0$ sccm.

Ainda com relação às figuras III.12 e III.13, podemos notar pelo comportamento da tensão mecânica, da transmitância e do potencial eletroquímico, que o processo foi reversível para todas as amostras. Com a reversão do sinal da corrente para o processo anódico, os parâmetros atingiam praticamente os mesmos valores com que haviam iniciado o processo catódico. Durante o processo anódico, contudo, tomou-se o cuidado de finalizar o experimento antes que processo de deintercalação terminasse totalmente. Este procedimento torna-se necessário pois a partir de certos valores de potencial, inicia-se um outro tipo de reação referente à decomposição do eletrólito, a qual é, obviamente, indesejável ao experimento.

Podemos notar também, pelas mesmas figuras, que a amostra de fluxo 0.5 sccm sofre intercalação (pois sofre variação da tensão mecânica) mas não é eletrocromica — sua variação de transmitância é nula. Todas as outras amostras apresentaram grandes variações de transmitância (em algumas esta variação é maior que 60%). Ao final do processo catódico, todas as amostras atingiram uma coloração azul intensa. Outro cuidado tomado, foi não deixar que as amostras atingissem a “fase marrom”, observada para maiores graus de intercalação. Neste estágio, a intercalação é um processo irreversível.

Os resultados globais de variação de transmitância (ciclo catódico) são apresentados na figura III.17.

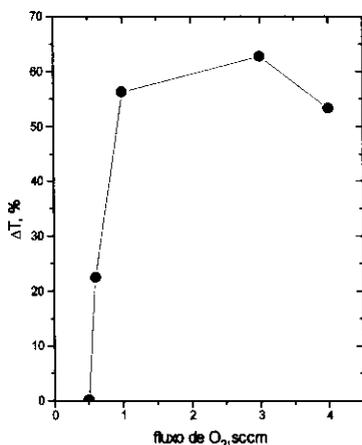


Figura III.17 – Variação de transmitância ($\lambda=632.8\text{nm}$) em função do fluxo de oxigênio.

Desta figura, conclui-se que filmes depositados com maiores fluxos de oxigênio apresentam maior variação de transmitância, sendo que, de toda a série, a amostra depositada com $\phi=3.0$ sccm foi a que apresentou o melhor resultado. Este resultado é compatível com os maiores níveis de intercalação apresentados por esta amostra (composição ao final do ciclo catódico $\text{Li}_{0.8}\text{MoO}_{2.9}$, tabela III.5)

De modo geral, tanto o comportamento da transmitância quanto o da tensão mecânica tendem a acompanhar o comportamento do potencial eletroquímico. Quando a curva do potencial eletroquímico decresce monotonicamente, a transmitância e a tensão mecânica têm uma única inclinação (figura III.12). Quando a curva do potencial eletroquímico apresenta patamares para uma dada amostra, as curvas de transmitância e tensão mecânica para estas amostras também tendem a apresentar variações de inclinação, para níveis de intercalação semelhantes (figura III.13). Este comportamento tem reflexos na definição de parâmetros utilizados em electrocromismo, como a eficiência electrocrômica.

A eficiência electrocrômica ρ é definida como:

$$\rho = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} \quad (3.8)$$

onde

$$OD = -\log T \quad (3.9)$$

Este parâmetro diz respeito à capacidade que um material possui de mudar suas propriedades ópticas com uma certa carga intercalada. Neste sentido, uma amostra é mais eficiente electrocromicamente que outra se sofrer uma maior variação de coloração para uma mesma quantidade de carga intercalada.

A figura III.18 mostra o gráfico da densidade óptica em função da densidade de carga intercalada para duas amostras, uma amorfa ($\phi=0.6$ sccm) e outra cristalina ($\phi=4.0$ sccm). Podemos notar que a amostra depositada com $\phi=0.6$ sccm apresenta um comportamento linear, que define uma única eficiência electrocrômica. Já para a amostra 4.0 sccm, não é possível calcular um único ρ , dados os patamares apresentados pela curva.

Os valores obtidos para a eficiência das amostras amorfas, nas quais é possível calcular este parâmetro foram $\rho = 21 \text{ cm}^2/\text{C}$, para a amostra depositada com $\phi=0.6 \text{ sccm}$ e $\rho = 35 \text{ cm}^2/\text{C}$ para a amostra depositada com $\phi=1.0 \text{ sccm}$.

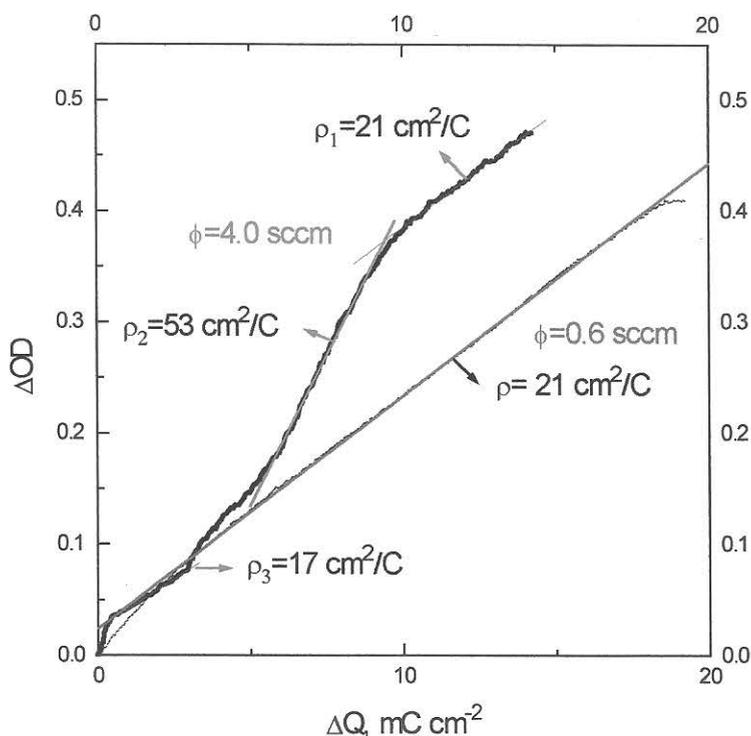


Figura III.18 – *Varição de densidade óptica para as amostras depositadas com $\phi=0.6$ e 4.0 sccm .*

Discutimos em seguida o comportamento da tensão mecânica frente à intercalação. Todas as amostras sofreram tensão de compressão no ciclo catódico (figura III.12 e III.13), ou seja, houve um aumento no volume dos filmes com a intercalação. O inverso é observado no ciclo anódico. A variação da tensão mecânica foi, em média, duas ou três ordens de grandeza menor do que para outro material similar — o pentóxido de vanádio¹⁵ — um óxido que também possui estruturas lamelares. Esta pode-se constituir numa vantagem tecnológica, já que a variação de tensão mecânica está ligada ao tempo de vida de um dispositivo sólido.

Os resultados globais de variação de tensão mecânica são apresentados na figura III.19.

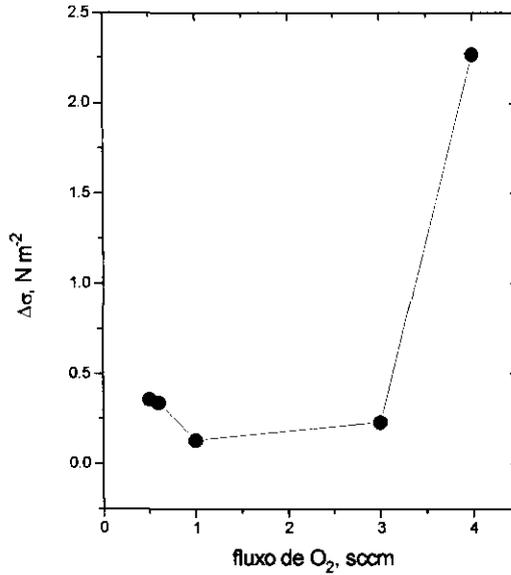


Figura III.19 – *Variação de tensão mecânica, em função do fluxo de oxigênio.*

O filme que apresentou maior variação da tensão mecânica após a intercalação foi o depositado com maior fluxo de oxigênio ($\phi = 4$ sccm; composição ao final do ciclo catódico $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_{2.9}$). Outras amostras, como a depositada com $\phi = 1$ sccm, apresentaram valores menores de variação da tensão mecânica, após o mesmo nível de intercalação ($\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_{2.8}$, tabela III.5). A amostra depositada com $\phi = 3$ sccm também apresentou menores variações, apesar do maior grau de intercalação ($\text{Li}_{0.8}\text{MoO}_{2.9}$, tabela III.5).

Para a tensão mecânica, podemos definir a eficiência mecânica ν , como:

$$\nu = \frac{\Delta\sigma}{\Delta Q} \quad (3.10)$$

Este parâmetro refere-se à capacidade que um material possui de tensionar devido à carga intercalada. Uma amostra é mais eficiente mecânicamente que outra se sofrer uma menor variação de tensão mecânica para uma mesma quantidade de carga intercalada.

O gráfico da figura III.20 reapresenta o comportamento da variação de tensão mecânica para duas amostras, uma amorfa ($\phi=0.6$ sccm) e outra cristalina ($\phi=4.0$ sccm). Do mesmo modo que o observado nas propriedades ópticas, notamos uma única inclinação da curva de tensão mecânica para a amostra amorfa, enquanto para a amostra com fases cristalinas, não é possível determinar uma única eficiência mecânica. Os valores obtidos para a eficiência das amostras nas quais é possível calcular este parâmetro foram $\nu = 2.10 \times 10^5 \text{ N m}^2/\text{mC cm}^{-2}$ (amostra depositada com $\phi = 0.5$ sccm) e $\nu = 1,95 \times 10^5 \text{ N m}^2/\text{mC cm}^{-2}$ (amostra depositada com $\phi = 0.6$ sccm)

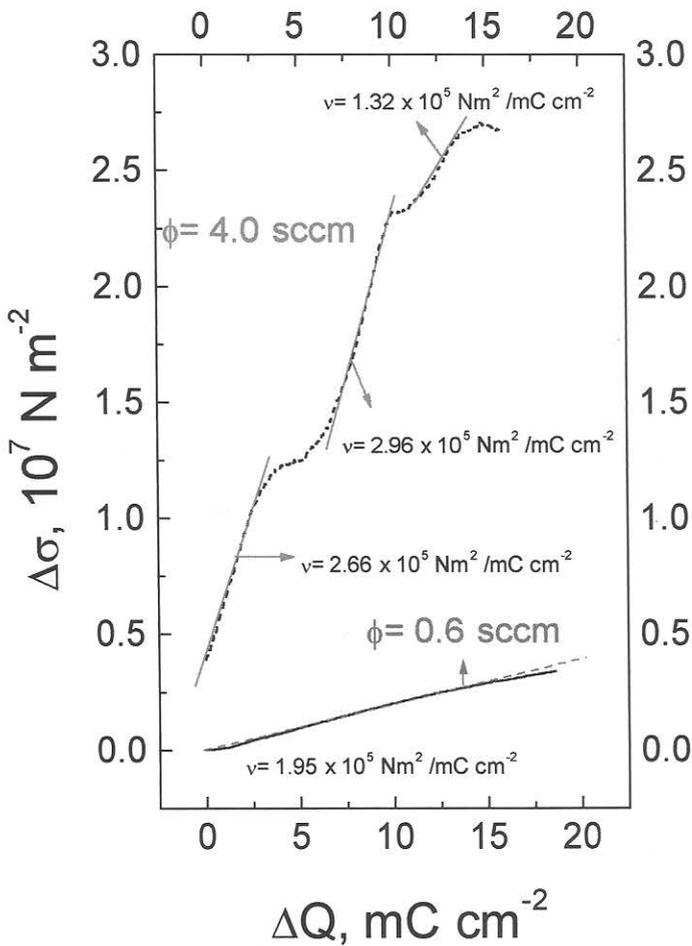


Figura III.18 - Variação de tensão mecânica para as amostras 0.6 e 4.0 sccm.

De toda a série analisada, a amostra que aliou as melhores características ópticas e mecânicas foi a amostra depositada com $\phi = 3$ sccm. Os resultados gerais obtidos são reproduzidos na tabela abaixo. A

característica de boa resposta eletrocromica, aliada à baixas variações de tensão mecânica, tornam esta amostra interessante para o desenvolvimento de um dispositivo eficiente e livre de tensões mecânicas.

Tabela III.6 - Resumo das características da amostra depositada com $\phi = 3.0$ sccm

composição	MoO _{2.9}
Estrutura cristalina	β - MoO ₃
Composição de máxima intercalação	Li _{0.8} MoO _{2.9}
Variação de transmitância	62 %
Variação de tensão mecânica	0.2 x10 ⁷ N m ⁻²

III.7 - Referências do Capítulo III

- 1 N. Miyata, S. Akoyoshi, J. Appl. Physics, 58 (1985) 1651.
- 2 A. Gorenstein, A. Lourenço, J. Scarminio, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 2822.
- 3 Y. Hiruta, M. Kitao, S. Yamada, Jpn. J. Appl. Physics, 23 (1984) 1624
- 4 A. I. Gavriilyuk, A. A. Mansurov, A. Kh. Razikov, F.A. Chudnovskii, I. Kh. Shaver, Sov. Phys. Tech. Phys., 31(5) (1986) 585.
- 5 A. Guerfi, R. W. Paynter, Lê H. Dao, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3457 .
- 6 T. Maruyama, T. Kanagawa, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1644.
- 7 V. K. Sabhapathi, O. MD. Hussain, P.S. Reddy, K.T. Ramakrisna Reddy, S. Uthanna, B.S. Naidu, P. Jayarama Redy, Phys. Stat.Sol.(a), 148 (1993) 167.
- 8 M. Anwar, C. A. Hogarth, Phys. Stat. Sol.(a), 109 (1998) 469.
- 9 J. Scarminio, A. Lourenço, A. Gorenstein, Thin Solid Films, 302 (1997) 66.
- 10 Wei-Kan Chu, J.W. Mayer, M. A. Nicolet *Backscattering Spectrometry*, Academic Press Inc., 1978.
- 11 T. H. Fleisch, G. J. Mains, J. Chem. Phys., 76(2) (1982) 780.
- 12 R. J. Colton, A. M. Guzman, J. W. Rabalais, J. Appl. Phys. 49 (1) (1978) 409.

13 Powder Diffraction Files, Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) of the International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U.S.A. (1992).

14 .C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1994.

15 J. Scarminio, A. Talledo, A.A. Andersson, S. Passerini, F. Decker, *Eletrochimica Acta*, 38 (1993) 1637.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Os objetivos deste trabalho foram depositar filmes finos de MoO_x , analisar as propriedades ópticas e estruturais das amostras, promover a intercalação eletroquímica de lítio nestes filmes e investigar as variações de propriedades ópticas e mecânicas induzidas pela intercalação. Neste sentido, foi depositada uma série de filmes pela técnica de *sputtering* com todas as condições de deposição fixas, exceto o fluxo de oxigênio na câmara, o qual consistiu o parâmetro variável a fim de se conseguir as diferentes estruturas e estequiometrias. A seguir, serão apresentadas as conclusões gerais obtidas dos resultados.

A partir da variação do fluxo de oxigênio ϕ na câmara de deposição, foi possível obter filmes de MO_x com diferentes estequiometrias e cristalinidades.

A amostra depositada no menor fluxo ($\phi = 0.5$ sccm) apresentou uma fase cristalina e uma fase amorfa. A fase cristalina foi identificada como MoO_2 , e a fase amorfa como MoO_3 . Esta amostra é passível de intercalação mas não apresenta eletrocromismo. Por outro lado, assim como as outras amostras estudadas, ela apresenta um alto potencial de intercalação *versus* lítio. Neste sentido, ela é potencialmente adequada para aplicações em microbaterias.

Para fluxos de oxigênio $\phi > 0.5$ sccm, os filmes aproximaram-se da composição MoO_3 . Foram obtidos, sequencialmente as seguintes transições estruturais com o aumento de ϕ : amorfo $\rightarrow (\text{MoO}_{2.8} + \alpha\text{-MoO}_3) \rightarrow \beta\text{-MoO}_3 \rightarrow (\text{MoO}_{2.8} + \beta\text{-MoO}_3)$. A presença de vacâncias de oxigênio nas amostras depositadas a baixos ϕ foi responsável pela coloração azul por elas apresentadas.

Todas as amostras se colorem ao azul intenso quando intercaladas (exceto a de fluxo $\phi = 0.5$ sccm). A variação da transmitância atingiu valores da ordem de 60%.

A variação de tensão nestas amostras, para uma carga intercalada de 20 mC/cm², em média, foi da ordem de 10⁸ N m². Este valor é de duas a três ordens de grandeza menor que a tensão sofrida pela intercalação de lítio em pentóxido de vanádio, um óxido com estrutura similar ao óxido de molibdênio. Esta é uma conclusão importante no que diz respeito ao tempo de vida de um dispositivo prático, que certamente depende da tensão armazenada no filme.

As curvas potencial *versus* carga intercalada apresentaram patamares que indicam transições de fases nas amostras cristalinas, confirmada por XRD para uma amostra. Apesar disso, o comportamento dos diferentes parâmetros analisados (transmitância e tensão mecânica) mostrou que o processo é reversível.

Do ponto de vista das aplicações eletrocromicas, a amostra de fluxo $\phi = 3.0$ sccm é a melhor da série, pois mesmo sofrendo a maior intercalação e, como consequência, a maior variação de transmitância monocromática, sofreu uma das menores variação de tensão mecânica.