



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUÍS HENRIQUE CARDOZO AMORIN

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E OPTO-
ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE
VANÁDIO COM DIFERENTES ESPESSURAS DEPOSITADOS
POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA**

LUÍS HENRIQUE CARDOZO AMORIN

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E OPTO-
ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE
VANÁDIO COM DIFERENTES ESPESSURAS DEPOSITADOS
POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação
em Física da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

A524e Amorin, Luís Henrique Cardozo.

Estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas
de filmes finos de óxido de vanádio com diferentes
espessuras depositados por evaporação térmica / Luís
Henrique Cardozo Amorin. – Londrina, 2013.

62f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Filmes finos – Teses. 2. Pentóxido de vanádio – Teses. 3. Eletroquímica –
Teses. 4. Eletrocromismo – Teses. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual
de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.
III. Título.

CDU 539.232


LUÍS HENRIQUE CARDOZO AMORIN

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DE
FILMES FINOS DE ÓXIDO DE VANÁDIO COM DIFERENTES
ESPESSURAS DEPOSITADOS POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação
em Física da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre.


Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

COMISSÃO EXAMINADORA




Prof. Dr. Alexandre Urbano

Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Marcello Ferreira da Costa

Universidade Estadual de Londrina



Dr. Airton Lourenço

Universidade Estadual de Campinas

Londrina, 21 de junho de 2013.

Dedico a Deus,
aos meu pais, Cecília e Donizete,
à minha irmã, Verônica e
à minha namorada, Larissa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força e coragem.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano pela orientação, cooperação, paciência e discussões. Por toda experiência transmitida e de grande valia para a realização deste trabalho.

Ao técnico Prof. Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva agradeço pelas sugestões, discussões e ajuda nos momentos em que precisei.

Aos meus pais e familiares pelo encorajamento e compreensão em todos os momentos.

À minha amada Larissa pela paciência, pelo carinho e amor.

A todos os colegas (amigos) do laboratório pelo companheirismo e colaboração.

Aos Laboratórios de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica e Microanálise – Multiusuários da PROPPG/UEL pelas análises realizadas.

À CAPES pelo apoio financeiro durante todo o período do curso.

“Portanto, a tarefa não é tanto ver o que ninguém
ainda viu, mas a de pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Schopenhauer

AMORIN, Luís Henrique Cardozo. **Estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes finos de óxido de vanádio com diferentes espessuras depositados por evaporação térmica.** 2013. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brasil.

RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de V_2O_5 foram depositados pela técnica de evaporação resistiva em alto vácuo, e suas propriedades optoeletrônicas e estruturais foram investigadas. O objetivo foi o de avaliar sua capacidade de intercalação de íons de lítio, e as consequentes alterações cromáticas, com relação à sua microestrutura e sua espessura, principalmente a energia de gap do material. Os filmes foram depositados com três espessuras diferentes, 160 nm, 110 nm e 48 nm, e estudados nas formas como-depositado (CD) e tratados termicamente a 400 °C em atmosfera de oxigênio (TT). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas: voltametria cíclica, cronopotenciometria, espectroscopia UV-VIS, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os filmes CD apresentaram estrutura de amorfos ou nanocristalinos. Dos tratados termicamente em O_2 , foi identificado o plano [001] do óxido de vanádio cristalino, em $20,17^\circ$, nos filmes com espessuras de 160 e 110 nm. A transmitância monocromática (632,8 nm = 1,9 eV) tomada em conjunto com a voltametria cíclica, mostrou que todos os filmes são óxido de vanádio, visto apresentarem o efeito de dupla coloração óptica. A voltametria cíclica lenta (0,1 mV/s) do filme tratado a 400 °C em O_2 exibe picos de corrente elétrica que são atribuídos às transições de fase $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ do V_2O_5 . Nas transições $\alpha \rightarrow \epsilon$ e $\epsilon \rightarrow \delta$ o filme escurece ($Li_1V_2O_5$) e de $\delta \rightarrow \gamma$ clareia ($Li_2V_2O_5$), concordando com o modelo de *small polaron* para a dupla coloração monocromática de baixa energia (1,1 a 2,1 eV). Em altas energias (2,1 a 3,5 eV), a absorção óptica é atribuída à excitação eletrônica interbanda. Observa-se a influência da espessura nos comportamentos optoeletrônicos do filme de óxido de vanádio, principalmente na energia de gap desse material, variando de, aproximadamente, 2,3 eV (160 nm), até 2,6 eV (48 nm), tanto para os filmes como-depositados como para os tratados termicamente.

Palavras-chave: Filmes finos. Evaporação térmica. Óxido de vanádio. Intercalação Eletroquímica. Eletrocromismo.

AMORIN, Luís Henrique Cardozo. **Structural and optical properties study of vanadium oxide thin films with different thickness deposited by thermal evaporation.** 2013. 62f. Dissertation (Master's Degree in Physics) – Department of Physics, State University of Londrina, Londrina, Brazil.

ABSTRACT

In this work, V_2O_5 thin films were deposited by resistive evaporation under high vacuum, and optoelectrochemicals and structural properties were investigated. The goal was assessing its capacity lithium ion intercalation and the resulting color changes with respect to their microstructure and thickness, especially the energy gap of the material. The films were deposited with three different thicknesses, 160 nm, 110 nm and 48 nm, and studied in the form as grown (CD) and heat treated at 400 °C in oxygen atmosphere (TT). The samples were characterized by techniques: cyclic voltammetry, chronopotentiometry, UV-VIS spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Thin films CD showed amorphous or nanocrystalline structure. Heat treatments on O_2 , the phase was identified [001] crystalline vanadium oxide in the 20,17°, the films with thicknesses of 160 and 110 nm. The monochromatic transmittance (632.8 nm = 1.9 eV) taken in conjunction with cyclic voltammetry showed that all the films are vanadium oxide, as they pose the effect of optical color pair. The slow cyclic voltammetry (0.1 mV/s) of the film treated at 400 °C in O_2 displays electrical current peaks that are attributed to phase transitions $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ of V_2O_5 . Transitions $\alpha \rightarrow \epsilon$ and $\epsilon \rightarrow \delta$ the film darkens (LiV_2O_5) and $\delta \rightarrow \gamma$ brightens ($Li_2V_2O_5$), agreeing with the small polaron model for double staining monochromatic low energy (1.1 to 2.1 eV). At high energies (2.1 to 3.5 eV), optical absorption is attributed to interband electronic excitation. It is observed to influence the optoelectrochromic behavior of the thickness of vanadium oxide thin film, mainly in the energy gap of the material, ranging from approximately 2.3 eV (160 nm) to 2.6 eV (48 nm) both for the deposited thin films and for heat-treated.

Keywords: Thin films. Thermal evaporation. Vanadium oxide. Electrochemical intercalation. Electrochromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 –	Diagrama de fase do sistema VO _x [23]	17
Figura 1-2 –	Estrutura do vanádio descrita através das pirâmides quadradas. Os círculos vermelhos representam átomos de O [24].....	18
Figura 1-3 –	Ilustração da inserção de lítio e elétrons (processo de intercalação) no V ₂ O ₅ [Adaptado de 16].....	19
Figura 1-4 –	Potencial versus número de íons lítio intercalados por fórmula unitária no V ₂ O ₅ cristalino [Adaptado de 17].....	20
Figura 1-5 –	Sítios de ocupação dos lítios na fase (a) α-, ε- (prismas trigonais) e (b) δ-LixV ₂ O ₅ (sítios tetraédricos) [25].....	21
Figura 1-6 –	Ilustração da criação de um polaron, uma carga negativa em um cristal iônico ou em um semicondutor polar repele os íons negativos e atrai os íons positivos [34, 35]	22
Figura 1-7 –	A tabela periódica dos elementos. As caixas sombreadas referem-se a metais de transição cujos óxidos têm eletrocromismo catódico e anódico [Adaptado de 9].....	25
Figura 1-8 –	Esquema da estrutura de bandas para o V ₂ O ₅ não intercalado (a) e intercalado (b) [Adaptado de 51]	26
Figura 2-1 –	Sistema de deposição HHV (AUTO 306) com a barca de evaporação sendo aquecida	29
Figura 2-2 –	Montagem experimental para o tratamento térmico, onde (1) bomba de vácuo mecânica, (2) medidor de vácuo, (3) controlador de fluxo de gás, (4) forno, (5) fio do termopar, (6) e (7) cilindros de oxigênio e argônio, respectivamente	30
Figura 2-3 –	Cela eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletróquímica dos filmes estudados	31
Figura 2-4 –	Esquema (a) do sistema utilizado para as medidas optoeletróquímicas em 632,8 nm, e (b) do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (350 a 1000 nm) dos filmes.....	31
Figura 2-5 –	Curvas de potencial aplicado na voltametria (a) e da resposta eletroquímica (b) [Adaptado de 61].....	35
Figura 2-6 –	Redução da intensidade de um feixe que passa através de um material de espessura x	37

Figura 2-7-	Representação gráfica de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E [64].....	38
Figura 3-1	– Imagem dos filmes finos de óxido de vanádio como depositados e tratados termicamente	40
Figura 3-2	– Microscopia eletrônica de varredura para o filme depositado com 100 mg	42
Figura 3-3	– Espessura dos filmes depositados em função da massa do material posto na barca para a evaporação.....	42
Figura 3-4-	Difratogramas de raios X dos filmes de óxido de vanádio pela técnica de ângulo rasante.....	43
Figura 3-5	- Corrente (linha preta) e a transmitância (linha vermelha), em 632,8 nm, versus potencial da cela para os filmes de óxido de Vanádio. Velocidade de varredura de 0,1 mV/s.....	44
Figura 3-6	– Coeficiente de difusão iônico em função da espessura dos filmes tratados termicamente	46
Figura 3-7-	Transmitância em função do comprimento de onda correspondente ao processo de intercalação	47
Figura 3-8-	Transmitância em função do comprimento de onda correspondente ao processo de deintercalação.....	47
Figura 3-9	– Comparação entre a capacidade de carga intercalada, preto, e o coeficiente de absorção, vermelho, em função das espessuras dos filmes estudados.....	48
Figura 3-10-	Curva de $(\alpha E)^{1/2}$ versus Energia e a extrapolação de uma reta até o ponto que corta o eixo das abscissas ($(\alpha E)^{1/2} = 0$).....	50
Figura 3-11	– Energia de gap em função da espessura dos filmes estudados	50
Figura 3-12-	Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus a capacidade de carga intercalada e deintercalada dos filmes de óxido de vanádio	51
Figura 3-13	- Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus x de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dos filmes estudados.....	53
Figura 3-14	– Comparação entre os valores encontrados na literatura e os valores obtidos pela cronopotenciometria	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Comparação entre às espessuras calculadas, as espessuras medidas e a massa de material usada na deposição	41
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS DO TRABALHO	15
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
1.1 FILMES FINOS	16
1.2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO	16
1.2.1 Estrutura Cristalina	17
1.2.2 Intercalação Iônica no V_2O_5	18
1.2.3 Fases do $LixV_2O_5$	20
1.3 ELETROCROMISMO	21
1.4 ESTRUTURA DE BANDAS	25
2 MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.1.1 Deposição Dos Filmes Finos Por Evaporação Térmica Resistiva	28
2.1.2 Amostras e Tratamento Térmico	29
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	30
2.2.1 Cella Eletroquímica	30
2.2.2 Opto e Espectroeletroquímica	31
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	33
2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
2.3.2 Difração de Raios X	33
2.3.3 Voltametria Cíclica (VC)	35
2.3.4 Espectroscopia e Gap Óptico	36
2.3.5 Cronopotenciometria (CP)	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
3.1 TRATAMENTO TÉRMICO	40
3.2 MEDIDA DA ESPESSURA	41
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	42
3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA	44
3.5 ESPECTROELETROQUÍMICA E GAP ÓPTICO	46

3.6	CRONOPOTENCIOMETRIA.....	51
	CONCLUSÕES.....	55
	REFERÊNCIAS	57

INTRODUÇÃO

Destinados primordialmente para efeitos decorativos, os filmes finos são utilizados atualmente para uma infinidade de propósitos, tendo contribuído para a revolução tecnológica dos circuitos integrados e das telecomunicações. Filmes são fabricados para aplicações em modulação óptica de radiação eletromagnética, fabricação de chips e telas sensíveis ao toque para computadores, celulares, tablets, proteção e endurecimento de materiais, sensores, condutores, resistores de circuitos microeletrônicos [1, 2], dispositivos fotovoltaicos para conversão de energia solar em eletricidade [3], proteção de metais contra corrosão, proteção de alimentos em embalagens, revestimentos ópticos, lubrificantes sólidos [4], entre outras aplicações.

Filmes finos podem ser preparados por métodos físicos e químicos. Dentre os métodos físicos destacam-se a evaporação a vácuo, a pulverização catódica (*sputtering*), *electron-beam*, entre outros. Os métodos químicos convencionais são o sol-gel, a deposição de vapor químico de plasma avançada, a eletrodeposição, e outras. Combinando estas técnicas, físicas e químicas, filmes finos podem ser produzidos de qualquer tipo de material, inorgânico ou orgânico, incluindo metais, óxidos metálicos, polímeros e muitos outros. A evaporação térmica resistiva, empregada neste trabalho, é uma técnica de deposição por fase vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*). Na evaporação térmica resistiva uma potência elétrica é fornecida à fonte de aquecimento, onde se acondiciona o material. Este por sua vez aquece por efeito Joule evaporando e formando um filme ao condensar no substrato escolhido [5, 6].

Dos mais variados tipos de materiais que podem ser transformados em filmes finos será abordado neste trabalho a deposição e a caracterização de filmes de óxido de vanádio. Os filmes aqui apresentados foram produzidos pela técnica de evaporação térmica e caracterizados por diversas técnicas analíticas. O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é de particular interesse na forma de filmes finos para aplicações como eletrodo de microbaterias secundárias de íon-lítio [7, 8] e dispositivos eletrocromáticos [9, 10]. Isto se deve às suas propriedades elétricas, estruturais e ópticas. O V_2O_5 possui estrutura cristalina lamelar, a qual possibilita a co-intercalação de íons na sua estrutura cristalina e elétrons na sua estrutura eletrônica. Enquanto a intercalação iônica causa distorções na rede cristalina, a intercalação eletrônica causa a redução do íon vanádio, causando alteração no potencial químico do material e, conseqüentemente, na sua absorção óptica [11, 12]. A absorção óptica de filmes de óxido de

vanádio é dividida em dois processos distintos, que ocorrem em baixas ($< 1,9\text{eV}$) e altas ($> 2,1\text{eV}$) energias, num efeito conhecido como duplo eletrocromismo ou multieletrocromismo [13]. Em baixas energias os centros de absorção óptica são do tipo small polarons cujo processo é a transferência de um elétron e de um íon metálico reduzido, para um íon vizinho não reduzido, num processo conhecido como hopping [14]. A absorção em altas energias é explicada pelo modelo de banda rígida [9]. Neste modelo os fótons incidentes no filme de V_2O_5 são absorvidos devido à excitação eletrônica desde a banda de valência (O2p) até a banda de condução (V3d) [15, 16]. O composto V_2O_5 apresenta alta capacidade de intercalação do íon Li^+ por fórmula unitária ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $0 < x < 3$) resultando em alta densidade específica de energia (J/kg) e boa ciclabilidade eletroquímica [17].

Neste trabalho filmes finos de pentóxido de vanádio foram depositados por evaporação térmica e foi investigada a influência da sua espessura e de tratamentos térmicos nas propriedades estruturais e optoeletroquímicas frente à intercalação eletroquímica do íon de lítio, avaliando a dependência da energia de gap em função dessas espessuras.

No capítulo 1 serão abordados os conceitos básicos sobre o pentóxido de vanádio, sua estrutura cristalina e como ocorre a intercalação de íons em sua estrutura caracterizando as distintas fases cristalinas do $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Alguns conceitos básicos de eletrocromismo também serão abordados, além da estrutura de bandas para descrever como a intercalação de íons lítio modificam as propriedades ópticas do filme estudado. No capítulo 2 são relatadas a metodologia experimental e os procedimentos de análise dos resultados, e no terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos e as suas análises. Finalmente no capítulo 4 são apresentadas as conclusões deste trabalho. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, a perspectiva é realizar a montagem experimental de um dispositivo eletrocromico, utilizando os filmes estudados como eletrodos. Caracterizar este dispositivo e analisar possíveis aplicações tecnológicas.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi preparar filmes finos de óxido de vanádio utilizando a técnica de evaporação térmica resistiva. Submeter as amostras a intercalação de cátions de lítio, e correlacionar às propriedades optoeletrônicas e estruturais de filmes finos de V_2O_5 em função das suas diferentes espessuras, avaliando a dependência da energia de gap em função dessas espessuras

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 FILMES FINOS

Filmes finos são confeccionados a milhares de anos. Na antiguidade filmes de ouro eram obtidos martelando-se o metal, até espessuras da ordem de micrômetro, para fins decorativos. No século XVI já era bem conhecido o processo de decoração com películas de sais de prata ou ouro em vidros e cerâmicas.

Atualmente é possível obter-se filmes finos de praticamente qualquer material, com pureza, espessura e muitas outras propriedades controladas. A pureza do filme depende de dois fatores fundamentais: a pureza do material que lhe dá origem e as condições na qual é produzido [18].

Filmes finos são películas delgadas de um determinado material que são depositados em um material que serve de base, dito substrato. A espessura dos filmes finos pode variar desde poucos angstroms até micrômetros. Tradicionalmente é conferido a denominação de filme fino à películas de espessuras menores do que 1 μm [5].

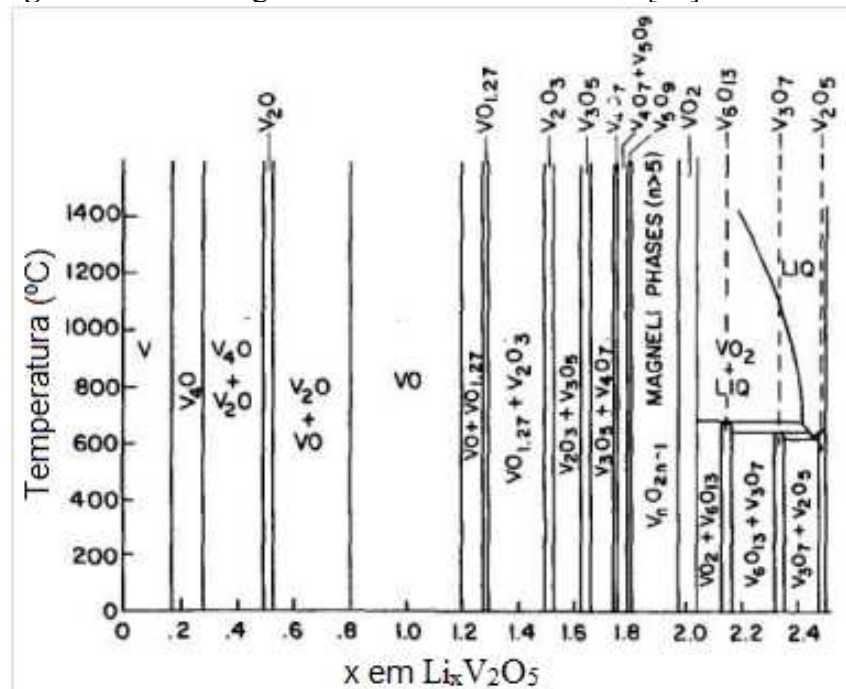
Normalmente um material em forma de filme tem suas propriedades substancialmente diferentes das propriedades do mesmo material na sua forma volumétrica. Este comportamento se deve à influência da superfície, isto é, a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Além disso, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição [19].

1.2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO

Por ser estável em vários estados de oxidação, de +2 à +5, o vanádio é capaz de formar vários óxidos estequiométricos [20]. Devido às peculiaridades de suas propriedades físicas e químicas, os óxidos de vanádio têm despertado por décadas o interesse de pesquisadores. Chamam a atenção, inicialmente, tanto a diversidade estequiométrica como a quantidade de diferentes estruturas cristalinas que estes compostos podem adotar. São apenas quatro os óxidos de vanádio que formam sólidos, onde todos os átomos de V possuem a mesma valência, isto é, são isovalentes: $\text{VO} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$, onde V assume as valências +2, +3, +4 e +5 respectivamente [21].

O vanádio também pode formar óxidos com estados de oxidação mistos através da introdução de defeitos, devido às vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido. Se o número de vacâncias de oxigênio exceder certo valor, as vagas tendem a se relacionar e formar planos de cisalhamento cristalográficos, ou seja, associar as vagas ao longo de um plano reticulado e são posteriormente eliminados através da reorganização das unidades de coordenação vanádio-oxigênio (V-O). O resultado é uma série de óxidos com estequiometrias relacionadas, dadas pelas fórmulas gerais V_nO_{2n+1} , homóloga a série de fases de Magneli: V_nO_{2n-1} , e fases de Wadsley: $V_{2n}O_{5n-2}$. O exemplo de um óxido da fase de Wadsley é o composto V_6O_{13} no qual o vanádio apresenta os estados de oxidação +4 e +5 [20, 22]. A figura 1-1 representa o complexo diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio.

Figura 1-1 – Diagrama de fase do sistema VO_x [23].

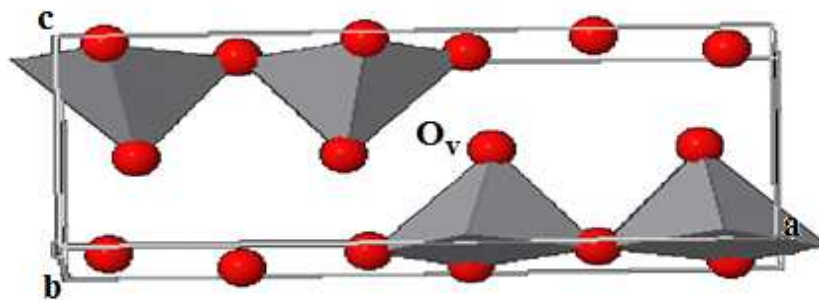


1.2.1 Estrutura Cristalina

O V_2O_5 possui o maior estado de oxidação, e, portanto, é o mais estável no sistema V-O. Cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 11,544 \text{ \AA}$, $b = 3,571 \text{ \AA}$ e $c = 4,383 \text{ \AA}$ [22, 24]. Cada átomo de V encontra-se cercado por cinco átomos de O no centro de uma pirâmide quadrada. Algumas vezes o V_2O_5 é descrito como um octaedro irregular, distorcido, tendo o V ocupando o seu centro, figura 1-2 [25]. Ao longo do eixo c [001] da cela unitária, as ligações V-O apresentam diferentes distâncias, sendo a menor delas igual a $1,58 \text{ \AA}$ e a maior igual a $2,79 \text{ \AA}$. Devido a essa maior distância interatômica (V-

O) o oxigênio neste caso particular é chamado de oxigênio *vanadyl* (O_v). Essa ligação, devido à maior distância, tem uma fraca ligação com o átomo de V, do tipo van der Waals, e é através desse O_v que as camadas são interligadas e empacotadas, figura 1-2, dando origem à estrutura lamelar do V_2O_5 [26].

Figura 1-2 – Estrutura do vanádio descrita através das pirâmides quadradas. Os círculos vermelhos representam átomos de O [24].



Devido à sua estrutura em camadas, o V_2O_5 proporciona canais para fácil acesso e alta difusibilidade de íons de lítio que entram e saem da sua estrutura cristalina. Assim, o V_2O_5 torna-se um dos compostos mais estudados como catodos de microbaterias. Quando a estrutura do V_2O_5 é amorfa ($a-V_2O_5$) os canais ficam aleatoriamente distribuídos e uma consequência é a diminuição do coeficiente de difusão de íons de lítio devido à falta de canais direcionados.

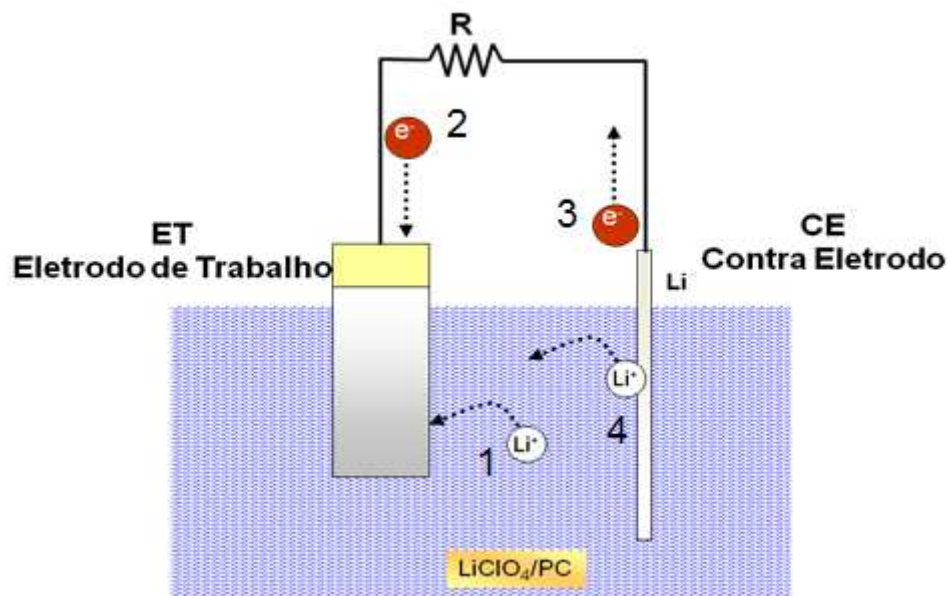
1.2.2 Intercalação Iônica no V_2O_5

A intercalação iônica em filmes de óxidos de metal de transição, em especial a intercalação de Li^+ em filmes de V_2O_5 , pode ser representada pela figura 1-3 que mostra uma ilustração da inserção de lítio no filme numa cela eletroquímica. Uma cela eletroquímica pode ser descrita como um sistema composto de dois eletrodos ativos, o metal (contra eletrodo) e o sólido a ser intercalado (eletrodo trabalho), separados por um eletrólito, o eletrólito deve conter íons intercalantes com carga iônica do mesmo elemento do metal.

Através de uma representação contendo o lítio metálico, como contra eletrodo (CE), as estruturas do perclorato de lítio dissolvido em carbonato de propileno como eletrólito, e do V_2O_5 como eletrodo de trabalho (ET) [16].

Um cátion de lítio é transferido do eletrólito para o ET, alojando-se entre as lamelas da estrutura hospedeira, no caso estudado, o filme de V_2O_5 , representado por 1 na figura 1-3. Para fazer o balanceamento de cargas um elétron do circuito externo (R) transfere-se para o ET, representado por 2. O circuito externo, para compensar a carga perdida, recebe (3) um elétron do CE, que por sua vez transfere (4) um cátion de lítio para o eletrólito, neutralizando o sistema. O processo de deintercalação do sistema é o reverso. O processo geral pode ser descrito como uma intercalação/deintercalação, ou inserção/extração de íons de lítio móveis e elétrons compensadores, dentro da microestrutura hospedeira rígida. Os íons induzem modificações espaciais reversíveis e irreversíveis, dependendo do grau de intercalação e da microestrutura do material. Enquanto que, os elétrons induzem mudanças reversíveis no estado de oxidação dos átomos do metal de transição [26].

Figura 1-3 – Ilustração da inserção de lítio e elétrons (processo de intercalação) no V_2O_5 [Adaptado de 16].



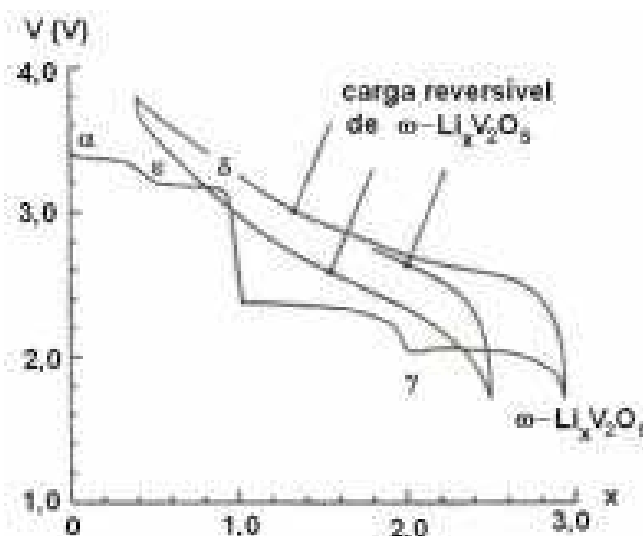
Para garantir a reversibilidade da reação de intercalação, é necessário que a reação seja topotática, que significa que uma fase converte-se em outra enquanto se preservam algumas das direções e planos originais. A transformação se dá pelo rearranjo dos planos atômicos ao invés da recristalização completa, ou seja, a estrutura lamelar deve ser mantida no processo de intercalação ou deintercalação da espécie envolvida. É desejável que a intercalação reversível não altere fortemente a estrutura cristalográfica da rede receptora,

mas modifique apenas os estados eletrônicos dos elementos da rede, alterando, conseqüentemente, somente suas propriedades ópticas [16, 27].

1.2.3 Fases do $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

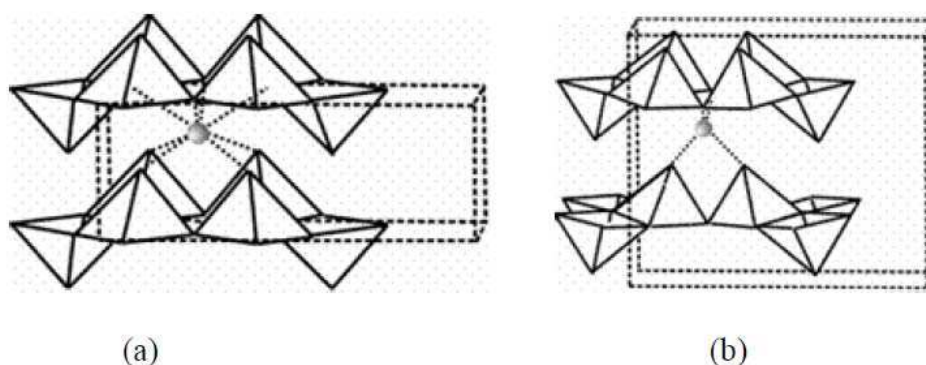
O processo de intercalação de cátions de lítio no V_2O_5 cristalino envolve várias transformações de fases cristalográficas, figura 1-4, as quais alteram as coordenações do lítio na estrutura. Logo no início da intercalação a fase $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ é formada. Essa fase apresenta pouca alteração em relação à fase ortorrômbica inicial. Os cátions lítio são inseridos entre as lamelas do V_2O_5 em sítios prismáticos trigonais, figura 1-5(a). O limite da existência da fase $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ é em $x = 0,1$. De $x = 0,1$ até $x = 0,35$ coexistem as fases α e ϵ . A fase ϵ é única desde $x = 0,35$ até $x = 0,4$. Na fase ϵ íons lítio continuam ocupando sítios prismáticos trigonais, mas agora a atração exercida pelos íons lítio nos oxigênios provoca uma deformação da estrutura que culmina no crescimento do parâmetro de rede c , figura 1,2, justamente devido ao crescimento do número de íons lítio entre camadas. Um encolhimento no parâmetro de rede a , figura 1-2, também é observado. Essa mudança é atribuída à contração da estrutura, figura 1-5(a), das lamelas devido à atração do O pelos íons de lítio [28, 29].

Figura 1-4 – Potencial *versus* número de íons lítio intercalados por fórmula unitária no V_2O_5 cristalino [Adaptado de 17].



Na fase δ , devido à inserção dos íons lítio, as lamelas $[V_2O_5]_n$ são deslocadas alternadamente ao longo do plano $[001]$ por $c/2$, ou seja, as lamelas apresentam um aumento de aproximadamente 50% do valor do volume célula unitária na direção do parâmetro de rede c . Os íons lítio agora são inseridos em sítios tetraédricos, figura 1-5(b). Outra característica desta fase é a maior contração da estrutura e a duplicação do parâmetro c . Para $x \geq 1$ a estrutura passa por transformações estruturais e as pirâmides quadradas se organizam alternadamente para cima e para baixo, formando a fase γ - $Li_xV_2O_5$. Nessa fase, o lítio encontra-se octaédricamente coordenado pelo O. A última fase formada é ω - $Li_xV_2O_5$. Ela começa a ser formada quando $x > 2$ e completa-se quando a composição $Li_3V_2O_5$ é alcançada. Essa fase possui estrutura semelhante ao NaCl e exibe uma boa reversibilidade em relação ao processo de inserção e extração de íons lítio. No entanto, a inserção de $x = 3$ provoca uma irreversibilidade na fase $Li_3V_2O_5$, ou seja, o material deixa de apresentar as outras fases, α , β , δ e γ , apresentando uma estrutura hexagonal [28, 29].

Figura 1-5 – Sítios de ocupação dos lítios na fase (a) α -, ϵ - (prismas trigonais) e (b) δ - $Li_xV_2O_5$ (sítios tetraédricos) [25].



Todas essas modificações causadas pela inserção de cátions de lítio e elétrons, além de deformarem a estrutura cristalina do material, provocam uma variação nas propriedades ópticas do mesmo, esse efeito é denominado eletrocromismo.

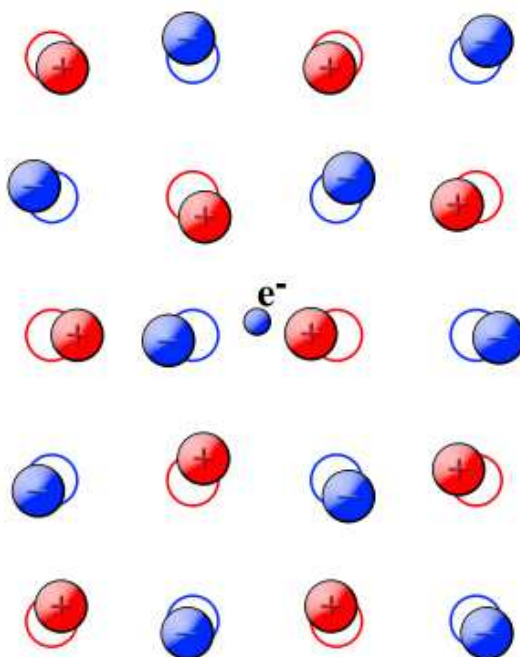
1.3 ELETROCROMISMO

O termo cromismo corresponde à alteração das propriedades ópticas de um material quando sujeitos a alterações em suas propriedades físicas ou químicas [9]. Os materiais podem ser opticamente ativados sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética, calor, deformação mecânica ou interação com o ambiente químico que os

cerca. Isso origina os fenômenos conhecidos como eletrocromismo, fotocromismo, termocromismo, piezocromismo e gasocromismo, respectivamente [9, 30, 31].

A mudança de cor associada ao eletrocromismo está relacionada a uma reação de oxirredução, na qual o processo global envolve a incorporação de íons, provenientes do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira e a acomodação simultânea de elétrons no material [32]. A entrada do íon e do elétron promovem, juntos, esta variação de cor, mas, se observarmos em detalhe o centro de absorção óptica, vê-se que em muitos dos casos há a formação de um polaron, que trata-se de uma deformação nos átomos da rede pelo campo elétrico [33], figura 1-6.

Figura 1-6 – Ilustração da criação de um polaron, uma carga negativa em um cristal iônico ou em um semiconductor polar repele os íons negativos e atrai os íons positivos [34, 35].



O eletrocromismo desperta grande interesse tanto pelo desafio acadêmico para compreensão do efeito, quanto pelas potenciais aplicações tecnológicas em dispositivos de modulação controlada da transmitância e refletância da luz. Este efeito tem sido verificado em materiais orgânicos [36, 37] e inorgânicos, basicamente em óxidos de metais de transição [9].

Os óxidos de metais de transição, como, por exemplo, os óxidos de Ni, Mn, Fe, Co, Nb, V, W, Mo, Ti, entre outros, são os materiais mais explorados entre os materiais

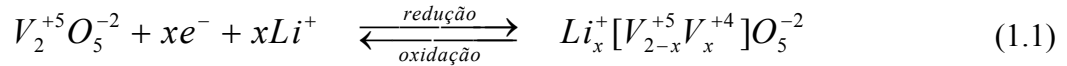
eletrocromicos [16, 30, 38]. Normalmente, são empregados na forma de filmes finos, para a construção de dispositivos eletrocromicos [9].

Uma das primeiras discussões a respeito de eletrocromismo foi iniciada por Platt [39], que foi quem inventou o termo. Contudo, ao estudar um campo elétrico induzido que provocava um aumento na densidade óptica, Frank e Keldysh [40], interpretaram a mudança causada na densidade óptica por um campo elétrico. O efeito Frank-Keldysh, assim conhecido até os dias atuais, se apoia em uma mudança na banda de absorção óptica causada por um campo elétrico, exigindo para isto, uma alta voltagem e usualmente resultando em uma pequena mudança na densidade óptica do material. Isso contrasta com os efeitos observados atualmente à baixa voltagem, os quais ocorrem quando uma carga elétrica é injetada no material, resultando em grandes mudanças na banda eletrônica e consequentemente na absorção óptica. Desta forma, o material eletrocromico deve apresentar uma condução mista, isto é, condução eletrônica e iônica, já que a eletroneutralidade do sistema deve ser mantida [41].

Somente depois de 1969 um verdadeiro dispositivo eletrocromico foi construído por Deb [42]. Ele descreveu o eletrocromismo em filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente. Sua interpretação foi de que a absorção óptica devia-se a *centros de cor* que eram criados pela inserção de elétrons e íons em vacâncias de oxigênio [41, 43, 44]. Os centros de cor são observados em haletos alcalinos como o fluoreto de cálcio (CaF_2). Denominados desta forma, em oposição à cor produzida por elétrons em bandas de energia. Um átomo de flúor é retirado da posição da rede, podendo carregar uma carga negativa e deixando uma carga positiva na sua vacância que pode ser balanceada por um elétron. Devido aos íons de cálcio que o rodeia, o elétron sente o efeito do campo cristalino, podendo ocupar um estado fundamental e vários estados excitados, através da absorção e emissão de fótons na região do visível [41].

No ano de 1975, Crandall e Faughnan observaram o mesmo efeito para um filme de óxido de tungstênio imerso em ácido sulfúrico [45], quando uma diferença de potencial foi aplicada entre o fio de índio preso no filme e o eletrodo na solução. Eles explicaram a coloração como sendo devida à injeção de elétrons pelo contato do índio e o balanço de cargas à inserção de prótons da solução. Com isto, o conceito de reação eletrocromica, que se baseia na injeção simultânea de elétrons e íons monovalentes (H^+ , Li^+ , Na^+ etc), foi introduzido [45]. O eletrocromismo está, portanto associado à entrada/saída de portadores de carga em uma matriz hospedeira. Modificando a estrutura de bandas, causando alterações na absorção óptica do material [46].

A reação geral, no caso do V_2O_5 como material electrocrômico e o íon de lítio como elemento intercalante, pode ser descrita por:



onde x é a quantidade de elétrons e íons lítio que participam da na reação e Li^+ o íon intercalante proveniente do eletrólito e o elétron proveniente do circuito externo.

Os cátions e elétrons, ao serem inseridos no material electrocrômico, podem tanto causar o aumento quanto a diminuição da densidade óptica do material proporcionalmente à carga inserida, ou seja, a coloração do filme é diferente entre o lado direito e o lado esquerdo da reação. A reação química, descrita na equação 1.1 é reversível tanto eletroquimicamente quanto opticamente, isto é, depois de inseridos no material hospedeiro os íons e elétrons podem ser extraídos. A densidade óptica do material é chamada absorvância (A), que é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica [47]. Esse fenômeno está diretamente relacionado com a transmitância (T) e com a refletância (R) do material, de acordo coma a equação 1.2.

$$A + T + R = 1 \quad (1.2)$$

Há materiais, como o óxido de vanádio (V) e seus compostos, que apresentam os dois tipos de colorações, anódica ou catódica, dependendo da densidade de carga inserida [48, 49]. As colorações anódicas ocorrem quando há o escurecimento, ocorre o aumento da absorvância do filme conforme se deintercala íons de lítio em sua estrutura, enquanto que, as colorações catódicas ocorrem durante a intercalação de íons Li^+ o filme escurece [9]. Na figura 1-7 é mostrada a tabela periódica e os elementos hachurados com riscas representam aqueles que formam óxidos electrocrômicos, catódicos ou anódicos.

Figura 1-7 – A tabela periódica dos elementos. As caixas sombreadas referem-se a metais de transição cujos óxidos têm eletrocromismo catódico e anódico [Adaptado de 9].

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac																		

1.4 ESTRUTURA DE BANDAS

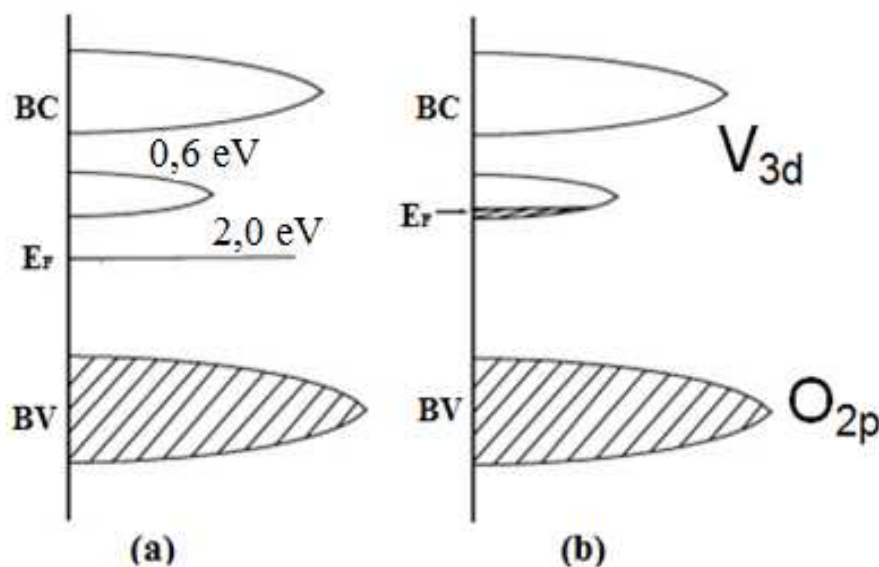
Como visto, o eletrocromismo é um fenômeno óptico desencadeado pela intercalação eletro-iônica por meio de um processo eletroquímico. As alterações ópticas no material electrocrômico são geradas pelas mudanças na sua estrutura eletrônica, a partir de alterações na densidade de estados nas bandas de energia, através da inserção ou extração de elétrons e íons positivos. Dessa forma, assim que o material electrocrômico interage com fótons de uma radiação externa, eles podem ser ou não absorvidos, dependendo da energia dos fótons e da distribuição eletrônica nas bandas de energia do sólido [16].

A distribuição dos elétrons inseridos em um material electrocrômico e a modulação das propriedades ópticas, para fótons altamente energéticos, podem ser explicadas através da estrutura de bandas eletrônicas do sólido electrocrômico. A partir disso, muitos trabalhos experimentais e teóricos foram realizados para se conhecer a estrutura de bandas dos óxidos electrocrômicos. O modelo de banda rígida descrito por Granqvist contém os fundamentos básicos dos novos modelos formulados até o momento [30, 50].

O alargamento do *gap* de absorção óptica do filme de V_2O_5 litiado pode ser explicado com base no modelo de semicondutores. A figura 1-8 mostra o esquema da faixa de energia do V_2O_5 . A banda de condução (BC) é dividida em duas bandas de energia, e a diferença de energia entre a banda inferior e a superior é de cerca de 0,6 eV. A transição de elétrons entre as duas partes da BC é parcialmente proibida.

A banda inferior, banda de separação, também chamada de *split-off*, tem um nível de energia característico. Portanto, o menor *gap* óptico é cerca de 2,0 eV, onde os elétrons transitam a partir do topo da banda de valência (BV) para a banda *split-off*. O nível de Fermi (E_F) está localizado em algum lugar no meio da região do *gap* de absorção óptica para o V_2O_5 não intercalado [51]. O *gap* óptico do V_2O_5 quase estequiométrico corresponde à energia entre o topo da banda O_{2p} e a separação da banda V_{3d} . As inserções de elétrons preenchem os níveis de energia da banda V_{3d} mais baixa.

Figura 1-8 – Esquema da estrutura de bandas para o V_2O_5 não intercalado (a) e intercalado (b) [Adaptado de 51].



A banda de absorção no infravermelho próximo provavelmente é devido à absorção de *small polaron*, mas existe um processo de absorção chamado *intervalence charge transfer transition* (IVCT), que pode causar dúvida entre o processo de absorção. A absorção é ampliada por desordem de rede que faz transições eletrônicas ocorrerem entre os sítios vizinhos com um diferencial significativo na energia [12]. Trabalhos com base em medições ópticas, caracterização da superfície e ressonância paramagnética eletrônica, levou à conclusão de que esta absorção foi causada por vacâncias de oxigênio na rede V_2O_5 . Os orbitais V_{3d} vazios dos átomos adjacentes, por apresentarem vacâncias são capazes de absorver os elétrons inseridos, reduzindo esses átomos a pares de V^{4+} nas proximidades da vacância. A transferência de carga para orbitais vizinhos foi sugerida como uma explicação para a absorção de V_2O_5 monocristalino. Claramente essa explicação está intimamente relacionada com a absorção *polaron* [32]. Uma interpretação da absorção do infravermelho

próximo em termos de efeitos *small polaron* é apoiada por estudos da condutividade elétrica em amostras de *splat cooled*, bem como em filmes feitos por evaporação, sputtering e deposição sol-gel [33, 49, 51].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1 Deposição dos Filmes Finos por Evaporação Térmica Resistiva

Neste trabalho filmes finos de óxido de vanádio foram depositados por evaporação térmica resistiva em alto vácuo. Foram utilizados como substratos placas de vidro para as medidas de microscopia e placas de vidro recobertas com filme condutor elétrico e opticamente transparente de óxido de índio dopado com estanho (ITO) para as medidas optoeletrônicas. Os substratos foram limpos em banhos de ultrassom de soluções de acetona seguido de isopropanol, sendo posteriormente secados em placa quente para completa evaporação dos solventes e de água. Os filmes de óxidos de vanádio com diferentes espessuras foram depositados a partir da variação da quantidade de massa da substância a ser depositada, cuja previsão teórica é dada de acordo com a equação 2.1:

$$d = \frac{mr^2}{\pi(r^2 + l^2)^2 \rho} \quad (1.3)$$

onde, m é a massa de material a ser depositado, r é a distância da fonte de evaporação até o centro do porta-substratos, l é a distância do centro do porta-substratos até o substrato e ρ é a densidade do material a ser evaporado [5].

A barca de evaporação contendo o óxido a ser evaporado, na forma de pastilha, era de tungstênio metálico. O material na forma de pastilha foi obtido a partir de prensagem uniaxial de 100mg, 70mg e 35mg do pó de V_2O_5 (SIGMA-ALDRICH, 99,9%). As deposições dos filmes foram feitas em um sistema da marca HHV (AUTO 306) figura 2-1. Os substratos foram presos num porta substratos rotativo, para garantir uma melhor uniformidade na espessura dos filmes durante a deposição. O porta-substrato e os substratos foram mantidos em temperatura ambiente. Foi realizado o processo de glow-discharge para garantir a limpeza dos substratos antes das deposições. A pressão de fundo foi de $7,89 \times 10^{-6}$ mbar e de $1,15 \times 10^{-5}$ mbar durante a deposição. Estas deposições foram realizadas no Laboratório de Crescimento de Superfícies do LARX da Universidade Estadual de Londrina.

Figura 2-1 – Sistema de deposição HHV (AUTO 306) com a barca de evaporação sendo aquecida.



2.1.2 Amostras e Tratamento Térmico

Os filmes obtidos das deposições, e sem qualquer modificação, foram nominados como-depositados (CD). Parte deles foram tratados termicamente em um forno elétrico (Maitec modelo FT – 1200 com controlador FE-50RP – Flyever) a 400 °C, em atmosfera oxidante (O₂). Tal temperatura de tratamento térmico foi escolhida baseando-se em resultados prévios com temperaturas mais elevadas, 500 °C [16, 52], e de trabalhos com igual temperatura e mesma atmosfera [53].

O tratamento em atmosfera de oxigênio teve como objetivo permitir a reorganização cristalográfica e alterar a estequiometria dos filmes, pois a amostra de óxido de vanádio sofre dissociação molecular durante o processo de evaporação, tornando o filme subestequiométrico [53].

Para o tratamento em atmosfera oxidante de O₂ o forno foi previamente purgado à baixo vácuo e admissão de gás por três vezes para garantir a pureza da atmosfera residual. O aquecimento foi realizado à taxa de 3°C/min, permanecendo por 2 horas na temperatura de 400 °C e resfriado na mesma taxa. O tratamento térmico realizou-se sob

pressão atmosférica. Para determinar a temperatura real das amostras um termopar de *chromel alumel* foi colocado dentro do forno e próximo aos filmes. A foto da montagem experimental está na figura 2-2.

Figura 2-2 – Montagem experimental para o tratamento térmico, onde (1) bomba de vácuo mecânica, (2) medidor de vácuo, (3) controlador de fluxo de gás, (4) forno, (5) fio do termopar, (6) e (7) cilindros de oxigênio e argônio, respectivamente.

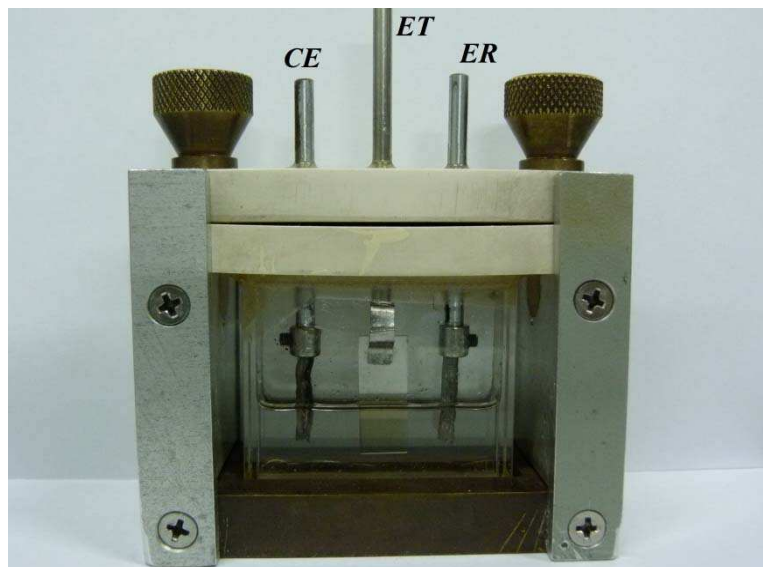


2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

2.2.1 Cella Eletroquímica

As medidas óticas e eletroquímicas foram realizadas em cela de três eletrodos, especialmente construída em cubeta de vidro retangular, figura 2-3. O eletrodo de trabalho (ET) é o filme de óxido de vanádio suportado em vidro+ITO, e tanto o contra-eletrodo (CE) como o eletrodo de referência (ER) são fios de lítio metálico. Tal disposição permitiu que as medidas óticas fossem feitas *in situ*, isto é, durante e em conjunto com os ensaios eletroquímicos. O eletrólito utilizado foi uma solução de perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvido em carbonato de propileno (PC) a uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para evitar a degradação do lítio metálico bem como a contaminação do eletrólito, a montagem da cela foi realizada dentro de uma *dry-box* (MBRAUM UNIlab) sob atmosfera de argônio ultrapuro.

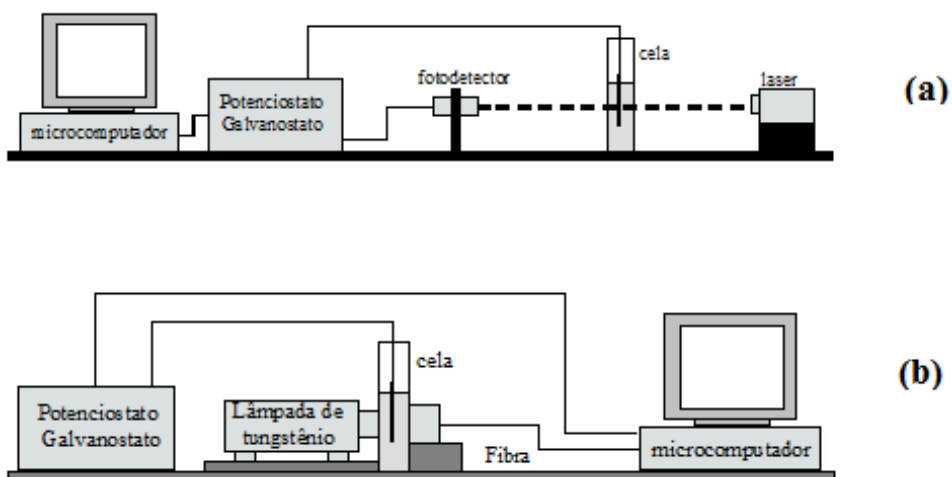
Figura 2-3 – Cella eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletroquímica dos filmes estudados.



2.2.2 Opto e Espectroeletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato (VoltaLab10, Radiometer Analytical). Foram realizadas medidas de transmitância ótica com radiação monocromática (opto-eletroquímica) e com radiações dentro do intervalo de 350 à 1000 nm (espectro-eletroquímica), figura 2-4(a e b), respectivamente. Todas as medidas foram realizadas em situ com temperatura ambiente.

Figura 2-4 – Esquema (a) do sistema utilizado para as medidas optoeletroquímicas em 632,8 nm, e (b) do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (350 a 1000 nm) dos filmes.



Para as medidas ópticas em 632,8 nm, um feixe de laser semiconductor vermelho (LMD1459/633/5, Imatronic) incidia perpendicularmente ao filme, que ao transpassar incidia sobre um fotodiodo (UV-250BQ, EG&G), cujo sinal de tensão era enviado a entrada de sinal de conversão Analógico/Digital (AD) embutido no potenciostato/galvanostato. Para as medidas espectrais no intervalo de 350 à 1000nm, um feixe de luz de uma lâmpada de tungstênio incidia perpendicularmente ao filme, que depois incidia sobre um espectrofotômetro (Ocean Optics, USB2000+), cujo sinal de tensão era enviado a entrada USB de um computador que possuía o software Spectra Suit.

Com essas montagens é possível se obter a variação da transmitância óptica monocromática e espectral dos filmes. A transmitância é definida como a fração entre a radiação incidente e a radiação transmitida pela amostra [47].

Admitindo-se que a refletância, equação 1-2, do óxido de vanádio seja desprezível, que é comum de se observar em filmes de óxidos metálicos [54], a absorvância, A , do filme é definida pela expressão:

$$A = -\log T \quad (1.4)$$

e, a transmitância óptica, T , por:

$$T = \frac{V_T - V_{T\text{ esc}}}{V_{T\text{ claro}} - V_{T\text{ esc}}} \quad (1.5)$$

sendo V_T a tensão medida no fotodiodo, após o sinal do laser passar pelo filme na cela, $V_{T\text{ esc}}$ a tensão no escuro (feixe interrompido) e $V_{T\text{ claro}}$ a tensão do feixe passando pela cela.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os microscópios eletrônicos permitem maiores aumentos que os ópticos devido à sua maior resolução. Isso se dá porque o comprimento de onda dos elétrons pode ser milhares de vezes menor do que o comprimento da luz visível [32].

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial de milhares de volts e ao incidir sobre a amostra é refletido e direcionado ao detector. No caso de amostras não condutoras, deve-se depositar um filme fino condutor sobre sua superfície para que não ocorra o carregamento elétrico da superfície, o que pode resultar no desvio eletrostático dos elétrons incidentes.

A microscopia MEV foi empregada para determinação da espessura do filme, sendo posteriormente essa espessura confrontada com a previsão teórica calculada pela equação 2.1. Utilizou-se o microscópio FEI Quanta 200 (Oregon - EUA) do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina. As imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 30 kV. A medida foi feita no filme como-depositado.

2.3.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é o resultado da combinação de dois fenômenos distintos: o espalhamento do feixe incidente por cada átomo do cristal e a interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes átomos. Esta interferência é possível, pois as ondas espalhadas são coerentes com a onda incidente e, portanto, entre si [55]. Assim, um feixe colimado de raios X monocromático ao atingir os planos atômicos do material em um ângulo θ , será espalhado elasticamente no mesmo ângulo. Quando há interferência construtiva entre os feixes difratados, ou seja, as diferenças de caminhos ópticos percorridos por esses feixes entre os vários planos atômicos paralelos do material forem múltiplos do comprimento de onda dos raios X incidente, um pico será observado. A equação para essa condição é dada pela lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.6)$$

onde d é a distância entre os planos atômicos, λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro.

A intensidade do feixe difratado varia com o comprimento de onda do feixe incidente, volume dos cristais que difratam, ângulo de difração, absorção dos raios X pelo cristal, do arranjo experimental utilizado etc [55, 56]

A difratometria de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais. Através da largura a meia altura do pico de difração pode-se calcular o tamanho da partícula utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1.7)$$

onde K é o fator de forma, uma constante adimensional usualmente com valor de 0,9; λ é o comprimento de onda dos raios-X e β é a largura total em 2θ , medida em radiano, observada da linha difratada a meia altura do pico (FWHM – Full Width Half Maximum) e θ é o ângulo do feixe difratado, medido em graus [57].

Diversos fatores podem influenciar a medida do tamanho da partícula quando se calcula por esse método, dentre eles pode-se citar a divergência do feixe causada por condições experimentais, chamada de fator instrumental, a não uniformidade dos tamanhos das partículas [58]. Para evitar que esses efeitos prejudiquem os cálculos dos tamanhos de partículas, é preciso separar as contribuições existentes na largura do pico medido.

A primeira correção é do fator instrumental, considerando perfis gaussianos, equações 2.6:

$$\beta_G = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (1.8)$$

em que β_G é a largura da componente gaussiana corrigida, β_{exp} é a largura medida e β_{inst} é a largura instrumental. Nesta etapa é realizada uma medida de uma amostra padrão com partículas com tamanhos grandes, homogêneos e com baixa microdeformação [57, 59].

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (Lab DRX) – Multiusuário da PROPPG da Universidade Estadual de Londrina em um difratômetro PANanalytical, X'Pert Pro MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos pela técnica de ângulo rasante. Primeiramente foi realizada uma

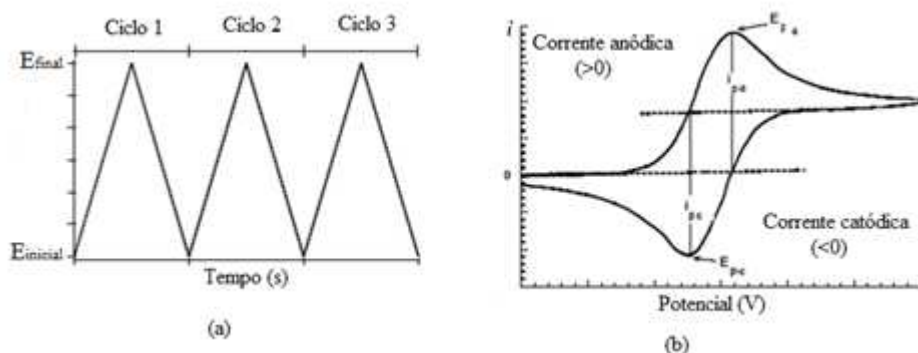
medida com intervalo de varredura 2θ de 5 a 60°, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 10 s por ponto e ângulo de incidência de 3°. A tensão e corrente usadas no tubo de raios X foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente. Foram tomados todos os devidos cuidados no alinhamento do goniômetro usando os procedimentos que se encontram no manual e foi determinado a largura instrumental para o equipamento com o uso do padrão de silício monoclinico, na forma de pastilha.

2.3.3 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica. Utilizada na eletroquímica de estado sólido, esta técnica permite a observação dos processos de oxirredução, que neste trabalho refere-se à intercalação e deintercalação de íons lítio e elétrons, que ocorrem nos sítios localizados no interior da estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo [60].

A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo com forma triangular. Obtém-se como resposta a corrente em função do potencial, sendo que o mesmo pode ser repetido ciclicamente entre dois limites [61]. A figura 2-5(a) representa o potencial aplicado aos eletrodos de uma cela eletroquímica e a resposta (corrente) obtida, figura 2-5(b). A inclinação da curva E versus o tempo define a velocidade de varredura da voltametria. Como a velocidade de varredura do experimento pode ser alterada, tal técnica pode ser aplicada a estudos tanto de reações rápidas quanto lentas.

Figura 2-5 – Curvas de potencial aplicado na voltametria (a) e da resposta eletroquímica (b) [Adaptado de 61].



Os picos de corrente anódico e catódico resultantes referem-se unicamente ao eletrodo de trabalho, e estão relacionados com os processos de oxidação (deintercalação) e redução (intercalação), respectivamente, que ocorrem nos eletrodos e obedecem a equação de Randles-Sevcik [62]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (1.9)$$

onde n é o número de elétrons que participam da reação, S é a área ativa do eletrodo, D o coeficiente de difusão da espécie ativa, ν é a taxa de varredura da voltametria e C a concentração da espécie ativa no interior do eletrólito.

Inicialmente, para cada amostra, foram realizadas 5 ciclos de varreduras à taxa de 10,0 mV/s, partindo do potencial de circuito aberto (OCV – *open circuit voltage*) e ciclando entre os potenciais de 2,0 até 3,8 V (*versus* Li|Li⁺). O potencial mínimo de 2,0 V foi escolhido como forma de garantir a reversibilidade de intercalação e deintercalação de carga. O potencial máximo de 3,8 V foi escolhido como forma de garantir a integridade do eletrólito, que poderia sofrer alguma degradação se o potencial fosse maior do que o indicado. Posteriormente as medidas foram realizadas utilizando a taxa de varredura de 0,1 mV/s, composta de 2 ciclos, no mesmo intervalo de potenciais. A baixa velocidade de varredura é devida ao fato de realizar o ensaio mais próximos do equilíbrio de modo a determinar com precisão os potencial de oxirredução.

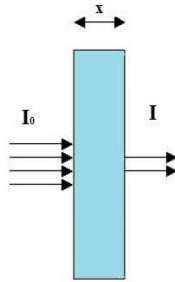
2.3.4 Espectroscopia e Gap Óptico

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre um material de determinada espessura, parte da radiação pode ser absorvida, outra parte pode ser refletida, e outra transmitida. Supondo que a refletância é próxima de zero; ou seja, desprezando a refletância, a intensidade de radiação incidente sobre o material é dada pela equação 2.8, conhecida como a lei de Lambert [47].

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.10)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente sobre o material, I é a intensidade transmitida, α é o coeficiente de absorção e x é a espessura da amostra. O coeficiente de absorção é uma característica do meio absorvedor e depende do comprimento de onda da radiação incidente.

Figura 2-6 – Redução da intensidade de um feixe que passa através de um material de espessura x .



A transmitância é definida como a fração entre a radiação incidente e a radiação transmitida pela amostra [47]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou} \quad T(\%) = \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (1.11)$$

Desta forma, a partir das equações 2.8 e 2.9 pode-se escrever:

$$\frac{I}{I_0} = T = e^{-\alpha x} \quad (1.12)$$

Assim,

$$\ln T = -\alpha x \quad (1.13)$$

Portanto, o coeficiente de absorção espectral do filme, supondo que a refletância espectral é próxima de zero, será dado por:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln T \quad (1.14)$$

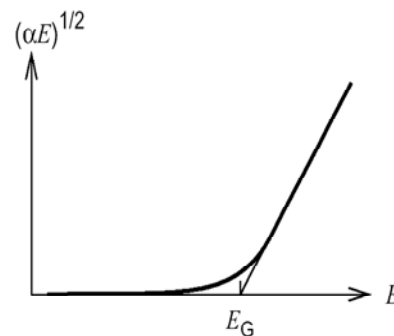
A variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton incidente é dada por:

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (1.15)$$

onde E_g é o *band gap* óptico, h é a constante de Planck, sendo $E = hv$, e $n = \frac{1}{2}, 1, 2, 3$, dependendo do tipo de transição eletrônica [63]. Utilizamos $n = 2$ na equação 2.13, indicando que ocorreram transições indiretas permitidas, como sugerido por Tauc *et. al.* [64, 65]. Uma transição semelhante ($n = 2$) foi relatada em filmes finos de V_2O_5 amorfos [63, 65]. A partir da equação 2.13 pode-se estimar a energia de *gap* óptico (E_g), quando $\alpha E = 0$.

O valor de E_g de um material amorfo é pode ser simulado da representação gráfica (figura 2-7) de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E através da extrapolação da região linear de alta absorção até o ponto que corta o eixo das abscissas, isto é quando $\alpha E = 0$.

Figura 2-7 – Representação gráfica de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E [64].



A transmitância óptica espectral foi obtida in-situ, durante as medidas de intercalção/deintercalção, com radiação no intervalo de 350 a 1000 nm tanto para os filmes como-depositados como para os tratados termicamente. Usou-se uma lâmpada de tungstênio como fonte de luz. O estado claro (referência, 100%) foi calibrado, nas medidas optoeletrônicas o estado claro foi determinado com a luz atravessando a cela eletroquímica na seguinte sequência: ar, vidro da cela, eletrólito, vidro da cela, ar. Enquanto que, o estado escuro (0%), a luz foi impedida de atingir o fotodetector barrando-a manualmente. As medidas de transmitância foram feitas na seguinte sequência de componentes da cela: ar, vidro da cela, eletrólito, filme (V_2O_5 +ITO+vidro), eletrólito, vidro da cela, ar. As medidas de transmitância para o cálculo da energia de *gap* óptico foram

realizadas em colaboração com o professor José Humberto Dias da Silva do laboratório de filmes semicondutores da Universidade Estadual Paulista, UNESP campus Bauru.

2.3.5 Cronopotenciometria (CP)

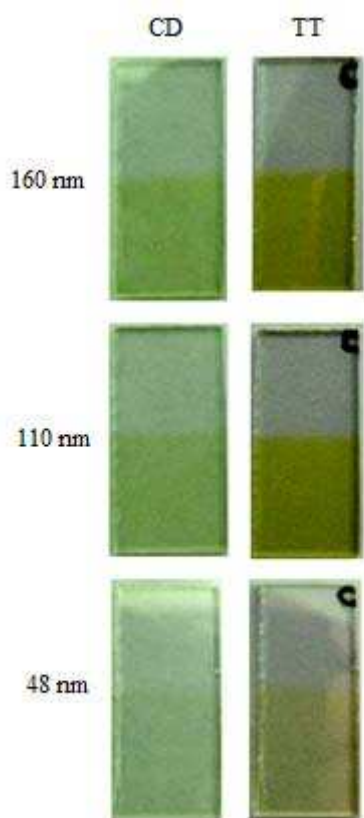
A cronopotenciometria é um experimento eletroquímico que permite avaliar, entre outras grandezas, a capacidade de carga intercalada num eletrodo e as transições de fase cristalográficas induzidas pela intercalação/deintercalação de íons de lítio no filme. Esta técnica consiste em aplicar uma corrente constante durante um tempo pré-determinado, limitando-se o potencial do eletrodo entre os limites de estabilidade eletroquímica da cela. Como resultado obtém-se a variação de potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo, e, conseqüentemente da carga [66]. Os ciclos de cronopotenciometria foram limitados entre 2,0 V e 3,8 V *versus* $\text{Li}|\text{Li}^+$, com corrente fixada em +1 μA , e -1 μA , para a deintercalação e para a intercalação do filme, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras obtidas foram separadas em dois lotes, um na condição de como depositados e outro lote na condição de tratados termicamente à 400°C em atmosfera saturada de O₂ por 2 horas. Fotos dos filmes finos de óxido de vanádio com diferentes espessuras são apresentados na figura 3-1.

Figura 3-1 – Imagem dos filmes finos de óxido de vanádio como depositados e tratados termicamente.



Nos filmes tratados visualiza-se com clareza a coloração amarelada de forma vibrante, que é uma das características do V₂O₅ estequiométrico, enquanto que nos filmes mantidos com as características da deposição vemos uma coloração amarelada também característica desse óxido, porém de uma forma mais tênue.

Percebe-se a variação da transparência dos filmes devido à sua espessura, que diminui de cima para baixo, figura 3-1.

3.2 MEDIDA DA ESPESSURA

Para o cálculo das espessuras dos filmes depositados foi utilizada a equação 2.1, considerando $l = 6,37$ cm $r = 20$ cm e $\rho = 3,36$ g/cm³. Na tabela 3-1 é apresentada a comparação entre as espessuras calculadas, medidas e a massa de material usada na deposição, conforme a tabela 3-1:

Tabela 3-1 – Comparação entre às espessuras calculadas, as espessuras medidas e a massa de material usada na deposição.

Massa (mg)	Espessura calculada (nm)	Espessura medida (nm)
100	195	160
70	136	110
35	68	48

Observa-se que os valores das espessuras calculadas são ligeiramente maiores que os valores medidos pelas micrografias, isso se deve ao fato de encontramos ao fim das deposições uma pequena sobra residual do material na barca de evaporação, além de possíveis aproximações dos valores utilizados e nos resultados dos cálculos teóricos.

A figura 3-2 mostra a micrografia do conjunto: filme de óxido de vanádio+vidro, onde se pode medir a espessura do filme de V₂O₅, que é de 160 nm, para o filme depositado com 100 mg. As espessuras dos filmes estudados são mostradas em função de suas massas de deposição na figura 3-3. Para fins de normalização e cálculo de volume e massa dos filmes, estes serão os valores das espessuras consideradas para os filmes tratados termicamente.

Figura 3-2 – Microscopia eletrônica de varredura para o filme depositado com 100 mg.

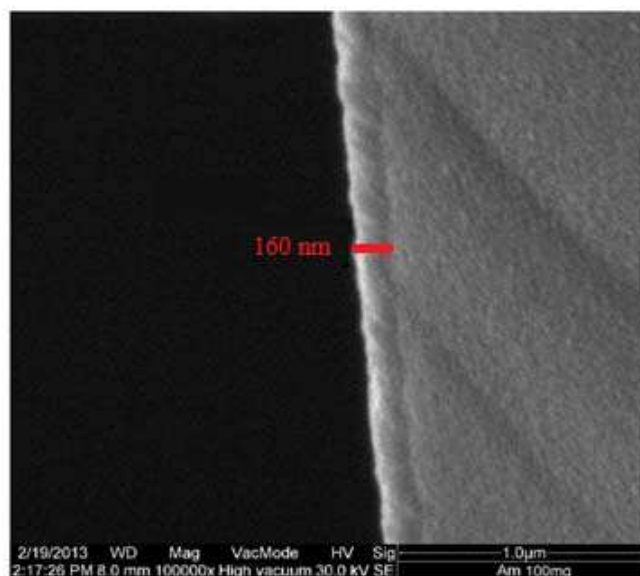
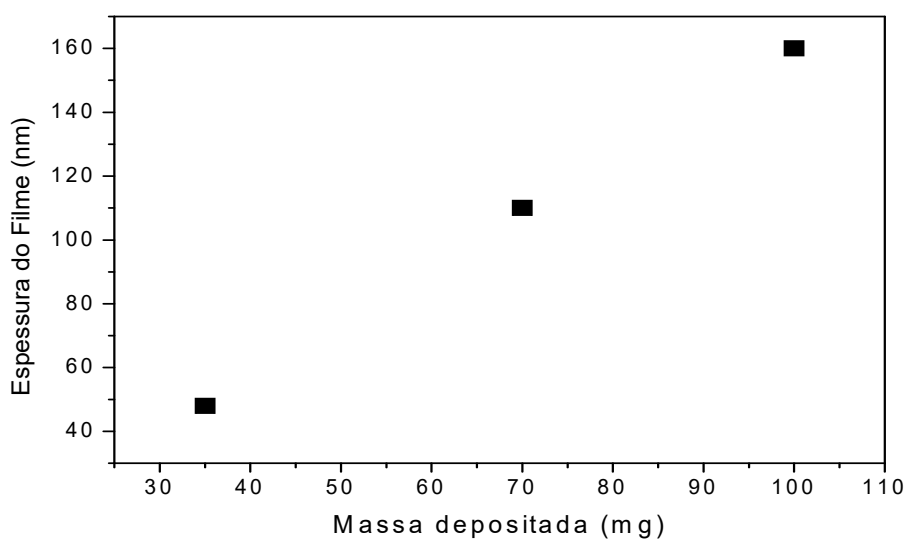


Figura 3-3 – Espessura dos filmes depositados em função da massa do material posto na barca para a evaporação

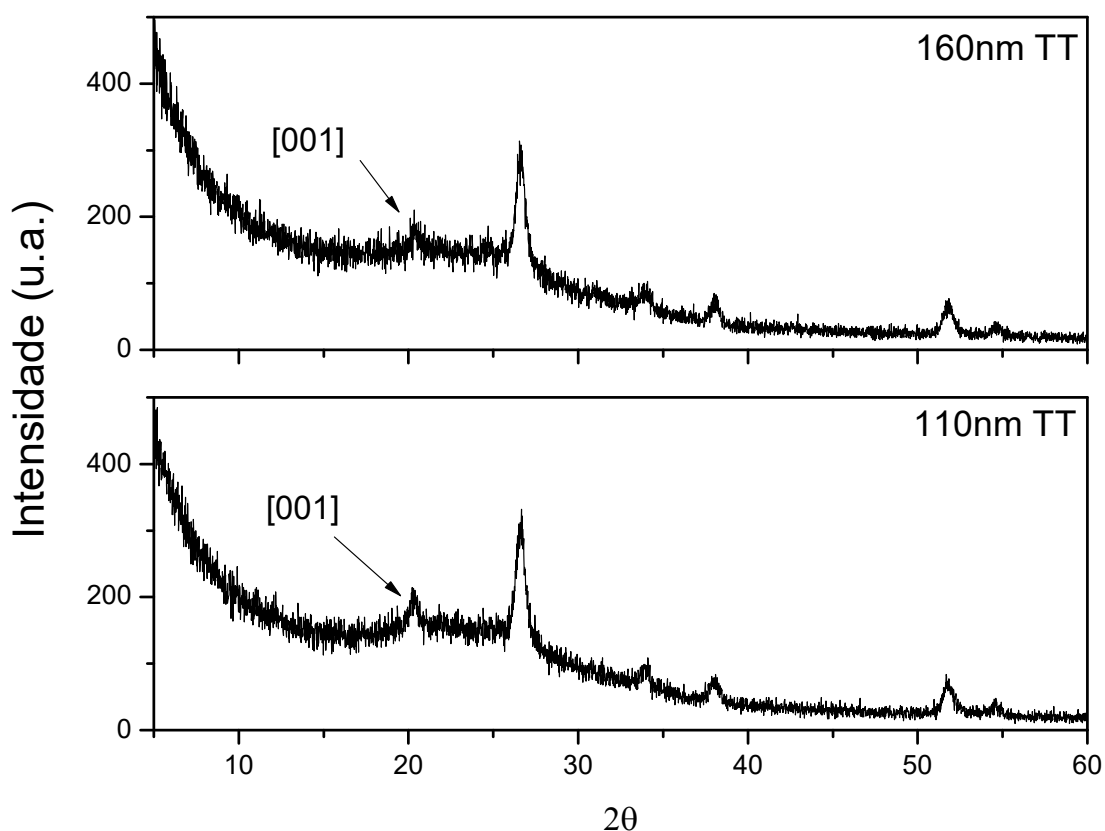


3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X, obtidos pela técnica de ângulo rasante, dos filmes estudados mostraram que apenas nos filmes tratados termicamente com espessuras de 160 e 110 nm foi possível observar indício de pico em aproximadamente $20,17^\circ$ o qual é referente ao plano [001] do V_2O_5 . Tal plano foi observado anteriormente por Benmoussa e colaboradores [67], para um filme de V_2O_5 tratado a $400^\circ C$ depositado por sputtering,

também por Granqvist e Talledo [12], e por Scarminio *et. al.* [52] para um filme de V_2O_5 tratado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ depositado por filamento aquecido. Nos filmes restantes, observam-se apenas os picos referentes ao filme condutor de ITO. De um modo geral os difratogramas obtidos por esta técnica mostram que os filmes são pouco cristalinos, conforme pode ser observado na figura 3-4.

Figura 3-4 – Difratogramas de raios X dos filmes de óxido de vanádio pela técnica de ângulo rasante.

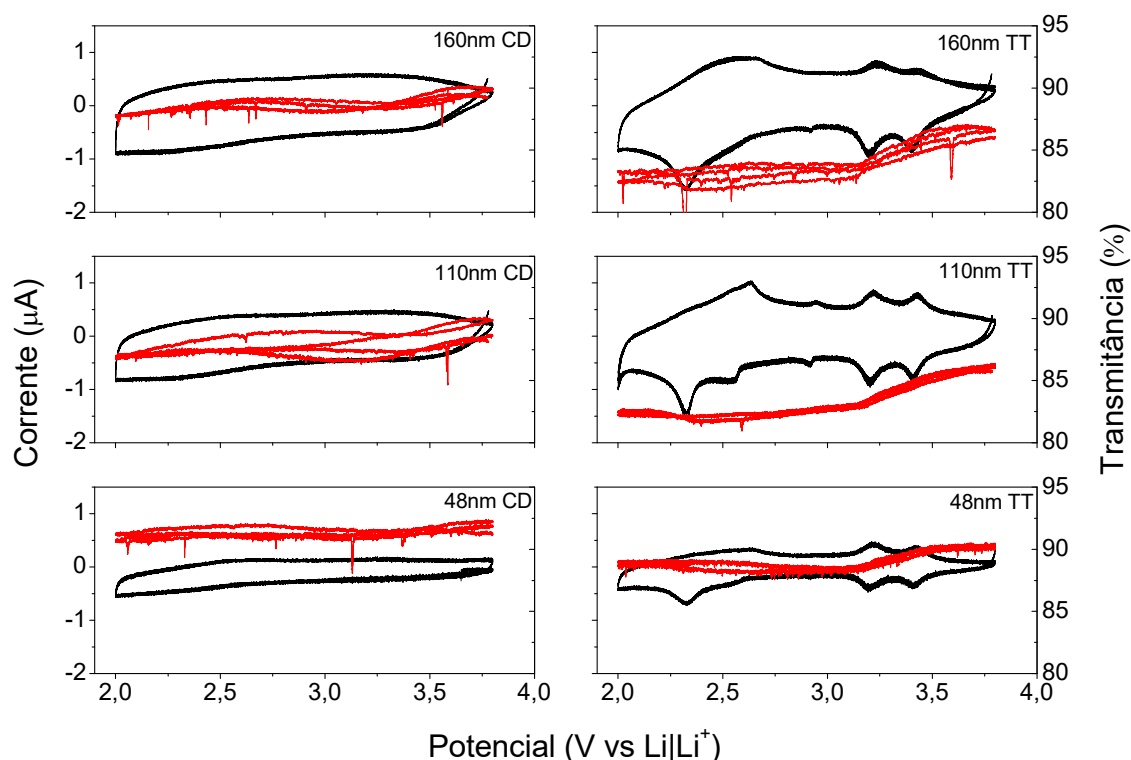


Com os resultados da figura 3-4 foi possível calcular o tamanho do cristalito para os filmes com 160 e 110 nm de espessura tratado em atmosfera oxidante, utilizando a equação de Scherrer (equação 2.5), obtendo-se um valor aproximado de 43 e 32 nm, respectivamente.

3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As voltametrias cíclicas realizadas com velocidade de 0,1 mV/s, e as respectivas transmitâncias óticas em 632,8 nm, são mostradas na figura 3-5, onde se observa uma boa reversibilidade eletroquímica para intercalação e deintercalação para todos os filmes.

Figura 3-5 – Corrente (linha preta) e a transmitância (linha vermelha), em 632,8 nm, *versus* potencial da cela para os filmes de óxido de Vanádio. Velocidade de varredura de 0,1 mV/s.



Para os filmes como depositados observa-se um perfil típico de materiais sem ordenamento cristalográfico. Por outro lado, para os filmes tratados, observa-se os picos de corrente, tanto de redução quanto de oxidação, que são associados a diferentes fases cristalográficas do $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [68, 69]. Ou seja, os voltamogramas apresentam picos catódicos e anódicos associados exclusivamente à inserção e extração de cátions lítio em sítios estruturais em diferentes potenciais que dependem da fase estrutural do material. Dessa forma, o perfil dos voltamogramas está associado a alterações estruturais do óxido de Vanádio, já que os voltamogramas obtidos são condizentes com as referências [16, 68, 70].

Os voltamogramas dos filmes tratados possuem três pares de picos de correntes, correspondentes a reações de redução, intercalação, com potenciais de 2,33, 3,2 e 3,41 V, e de oxidação, deintercalação, em 2,64, 3,23 e 3,44 V. Para o filme com 110 nm de

espessura, além dos picos descritos acima, ainda aparecem os picos observados em 2,92 e 2,95 V, referentes às reações de redução e de oxidação, respectivamente. Em todos os filmes pode-se perceber que conforme ocorre à intercalação de íons de lítio e elétrons a transmitância vai diminuindo até um determinado potencial e em seguida, ainda na intercalação, a transmitância aumenta. Este efeito pode ser chamado de dupla coloração monocromática [32].

Analisando a curva do filme tratado com espessura de 110 nm, figura 3-5, pode-se perceber que na intercalação, das transições de fase $\alpha \rightarrow \epsilon$ até $\epsilon \rightarrow \delta$, a transmitância do filme diminui nestas regiões, processo onde o óxido de vanádio está reduzindo de V^{+5} para V^{+4} , [17], ou seja, o filme está escurecendo. Quando o potencial chega perto de 2,8 V há o máximo de variação na transmitância, isto é, há o máximo dos centros de absorção correspondendo ao modelo de absorção *small polaron*; isto se dá quando de todo vanádio ativo 50 % dele são V^{+5} e 50 % são V^{+4} . Diminuindo o potencial, a intercalação aumenta e o V^{+5} continua reduzindo para V^{+4} , causando a transição de fase $\delta \rightarrow \gamma$, fazendo com que a transmitância do filme aumenta. Ao final da fase γ todo o filme reduziu para V^{+4} , 100 % do vanádio encontra-se nesse estado de oxidação, não há mais absorvância, o filme está claro já que não há mais centros de absorção de fótons, naquele comprimento de onda, 632,8 nm.

Têm sido propostos vários modelos para explicar a cinética da coloração catódica nos óxidos de vanádio, *small polaron* para fótons de baixas energias e transição intrabanda para fótons de altas energias, independente do grau de cristalinidade, os dois fenômenos de absorção coexistem no V_2O_5 [71, 72]. A absorção óptica que ocorre por transições do tipo *small polaron* entre os íons V^{+4} e íons V^{+5} vizinhos entre si é descrita esquematicamente como:



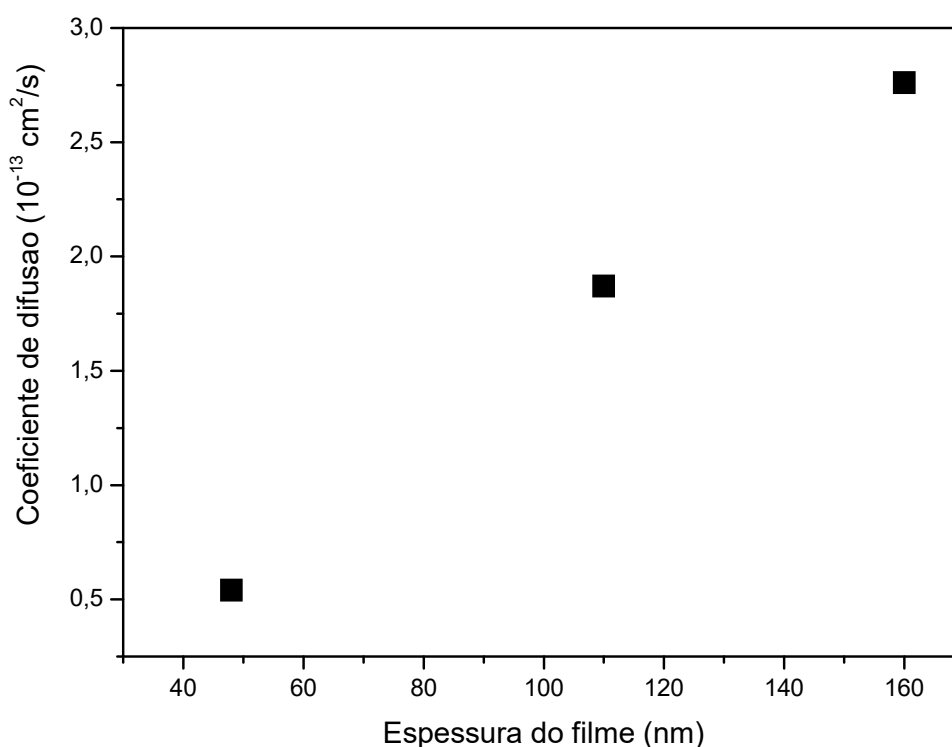
onde i e j são vizinhos na rede do óxido e $E = hv$ é a energia do fóton.

Analisando a figura 3-5 observa-se também, que as variações nas transmitâncias são pequenas, isso já foi observado em trabalhos anteriores [16, 73] para filmes de óxido de vanádio, mostrando assim, a boa aplicação desse tipo de material para a fabricação de eletrodos passivos de dispositivos eletrocromicos, que foi a característica fundamental a ser estudada neste trabalho.

Utilizando a equação de Randles-Sevcik, equação 2.7, pode-se calcular o valor do coeficiente de difusão dos cátions lítio através da estrutura do filme. As amostras que apresentaram picos nos voltamogramas foram às tratadas termicamente, com os valores de

corrente de pico catódica, na transição de fase $\delta \rightarrow \gamma$, 1,55, 1,48 e 0,68 μA para os filmes de 160, 110 e 48 nm, respectivamente. Os valores do coeficiente de difusão iônico em função das espessuras são mostrados na figura 3-6. Pode-se observar que o filme de 160 nm é o que possui o melhor valor para o coeficiente de difusão iônico, seguido do filme de 110 nm e posteriormente pelo filme de 48nm, o baixo coeficiente de difusão neste material, da ordem de 10^{-15} - 10^{-12} cm^2/s é abordada por Bates e colaboradores [74].

Figura 3-6 – Coeficiente de difusão iônico em função da espessura dos filmes tratados termicamente



3.5 ESPECTROELETROQUÍMICA E GAP ÓPTICO

A transmitância em função do comprimento de onda, para a intercalação (de 3,8 a 2,0 V) e a transmitância em função do comprimento de onda para a deintercalação (de 2,0 a 3,8 V) dos filmes estudados são mostradas nas figuras 3-7 e 3-8, respectivamente. Enquanto em baixas energias fótons são absorvidos segundo o modelo de *small polaron*, em altas energias os fótons são absorvidos por transições eletrônicas intrabandas [51]. As curvas estão rotuladas pelo potencial eletroquímico no qual foi obtido o espectro, para cada valor de potencial uma quantidade de carga foi intercalada nos filmes.

Figura 3-7 – Transmitância em função do comprimento de onda correspondente ao processo de intercalação

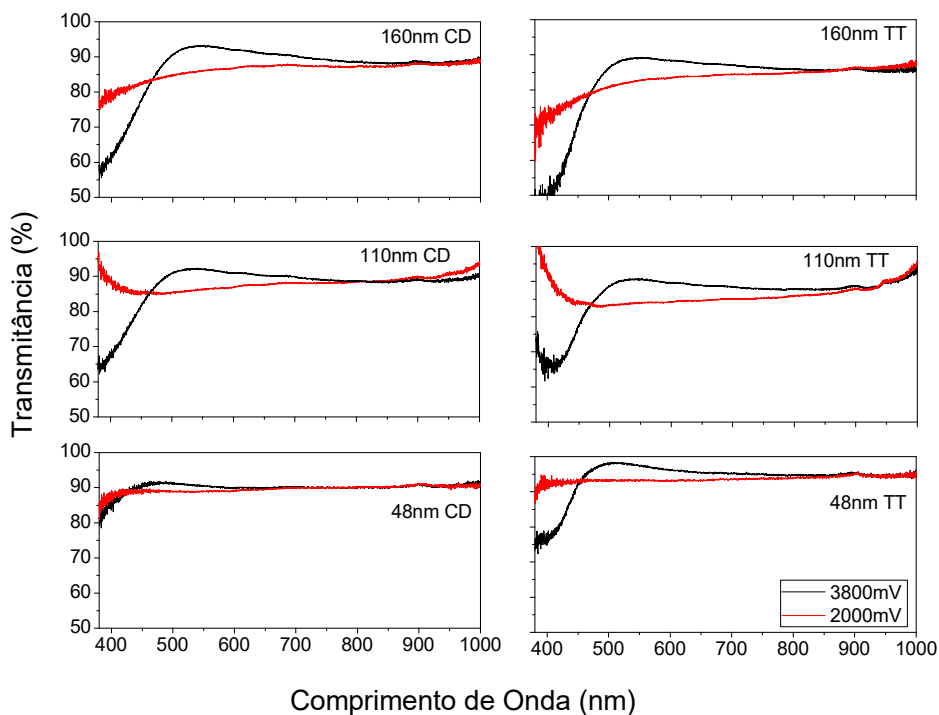
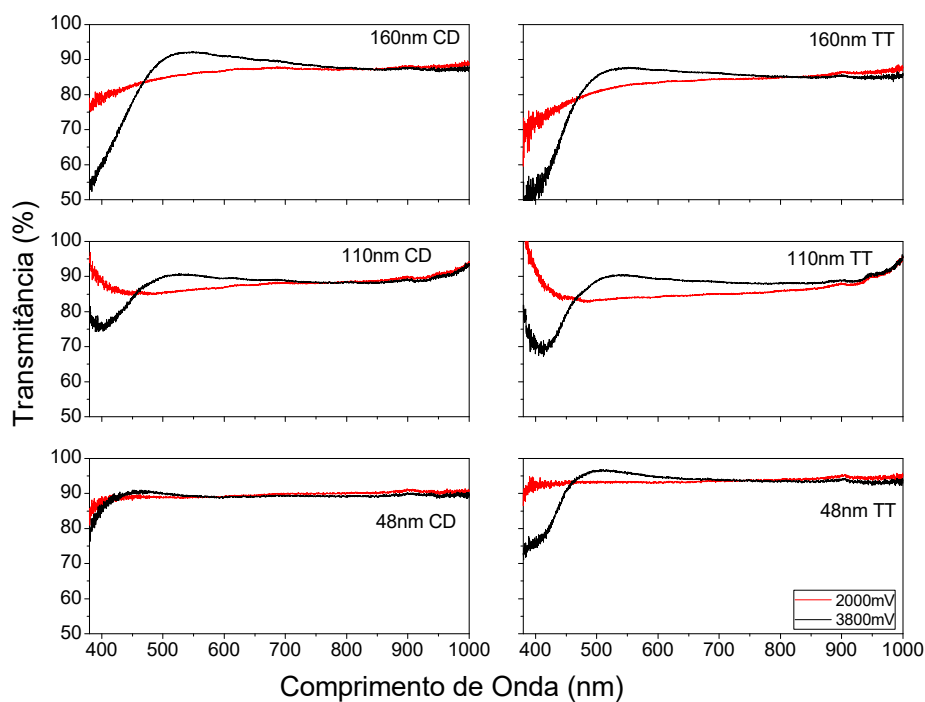


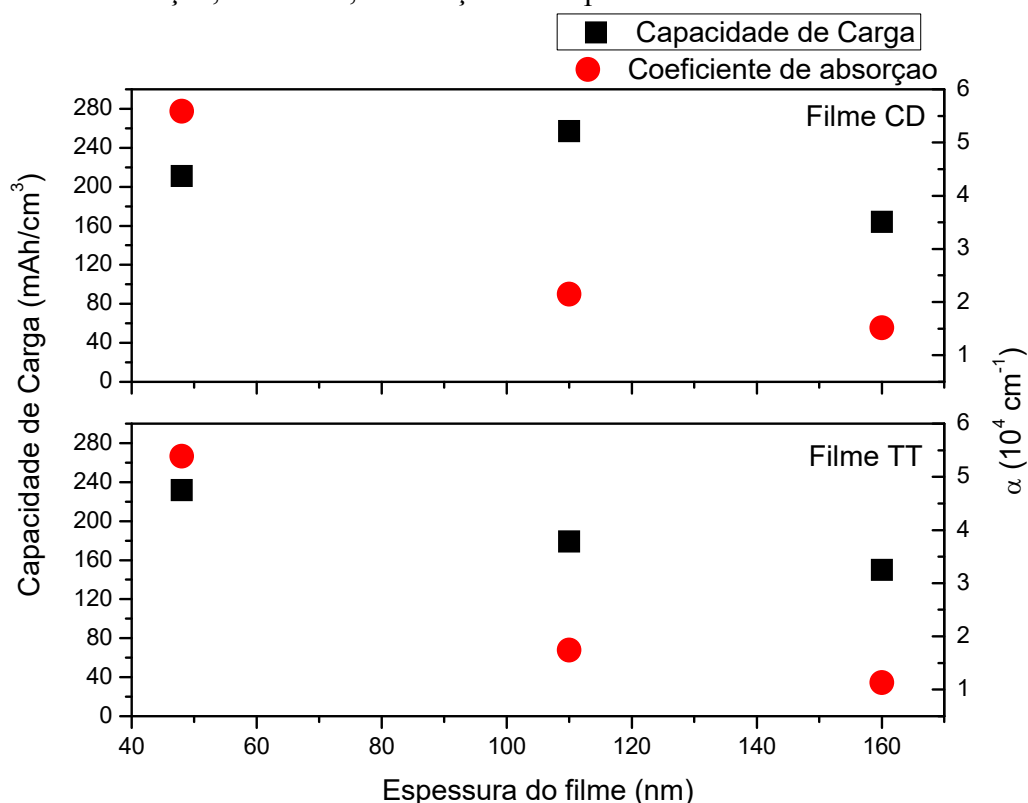
Figura 3-8 – Transmitância em função do comprimento de onda correspondente ao processo de deintercalação.



Para se avaliar o comportamento da transmitância dos filmes em função da carga inserida em altas e baixas energias optou-se fixar em apenas uma energia para cada

região. Para baixas energias serão avaliadas as variações na transmitância que ocorrem em 632,8 nm, radiação vermelha, 1,9 eV, pois se pode comparar os resultados com os obtidos na voltametria cíclica com o comprimento de onda fixo em 632,8 nm. Enquanto que para a análise da transmitância em função da carga em altas energias foi escolhida a radiação azul em 400 nm, 3,1 eV. A figura 3-9 mostra a relação entre a capacidade de carga inserida e a variação do coeficiente de absorção óptica em função da espessura dos filmes estudados.

Figura 3-9 – Comparação entre a capacidade de carga intercalada, preto, e o coeficiente de absorção, vermelho, em função das espessuras dos filmes estudados.



Para o filme fino de 110 nm de espessura na forma como depositado, podemos visualizar uma excelente capacidade de carga intercalada, aproximadamente 260 mAh/cm³. Para o filme tratado de mesma espessura, observa-se uma queda na capacidade de carga, 180 mAh/cm³. O filme fino de 160 nm de espessura, assim como o filme de 110nm apresenta boa capacidade de carga intercalada, 164 mAh/cm³, na forma tratada pode-se visualizar uma capacidade de carga de 150 mAh/cm³.

A capacidade de carga do filme de 48 nm foi a que apresentou menor variação, se comparados os filmes na sua forma como depositado e tratado, apresentando respectivamente capacidade de 211 e 232 mAh/cm³. É possível perceber a variação do

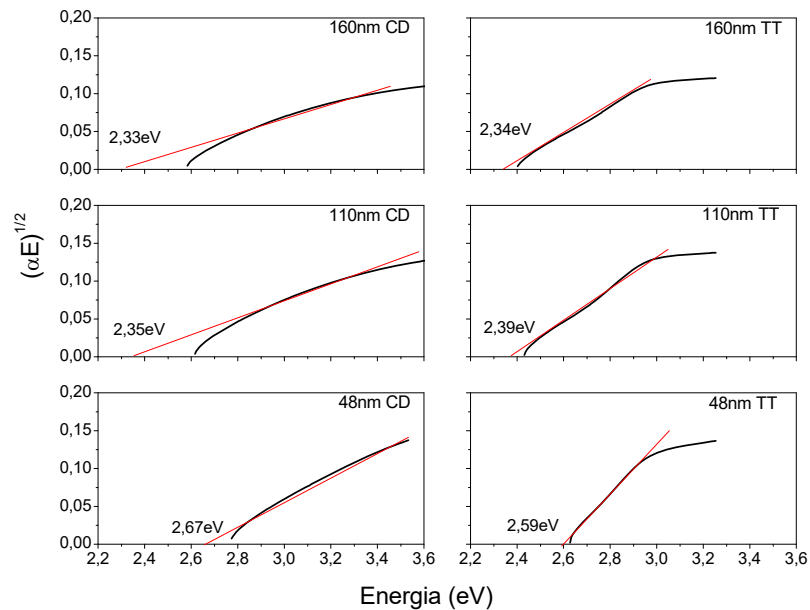
coeficiente de absorção óptico com a espessura do filme mostrando que os filmes mais espessos possuem um coeficiente mais elevado do que os filmes mais finos.

De um modo geral, os filmes finos de óxido de vanádio estudados, em especial os filme de menor espessura, apresentaram boas características para serem utilizados tanto como eletrodos de microbaterias, ou, como eletrodos passivos de dispositivos electrocrômicos, no entanto os filmes após receberem tratamento térmico, em atmosfera oxidante, se sobressaem nessas aplicações, por apresentarem uma melhor reversibilidade no processo de inserção e extração de íons lítio.

No cálculo do coeficiente de absorção utilizou-se a equação 2-12, considerando as espessuras medidas para as diferentes massas de material depositadas, sabendo que a mudança da espessura com os tratamentos térmicos é irrelevante. Logo, foram normalizados todos os filmes nessas espessuras.

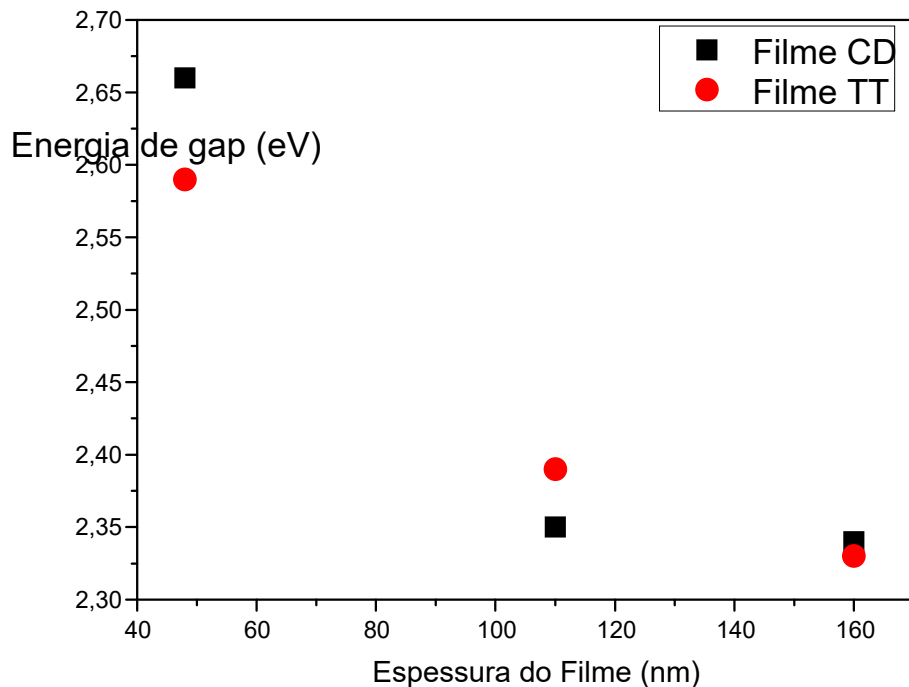
Para o cálculo da energia de gap dos filmes foi utilizada a relação de Tauc, equação 2-13. A figura 3-10 mostra o comportamento de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E , para os filmes estudados. Observa-se, para todas as amostras, que na região de baixas energias $(\alpha E)^{1/2}$ se mantém aproximadamente constante, enquanto que na região de altas energias $(\alpha E)^{1/2}$ varia linearmente com a energia E do fóton incidente. Tal fato está de acordo com a literatura, para filmes de óxido de V [51, 75, 76]. Para o cálculo da energia de gap extrapolou-se uma reta até o ponto que corta o eixo das abscissas ($\alpha E = 0$), como mostra a figura 3-10.

Figura 3-1 – Curva de $(\alpha E)^{1/2}$ versus Energia e a extrapolação de uma reta até o ponto que corta o eixo das abscissas ($(\alpha E)^{1/2} = 0$).



Os valores da energia de gap , E_g encontrados a partir da figura 3-10 estão na figura 3-11.

Figura 3-2 – Energia de gap em função da espessura dos filmes estudados.



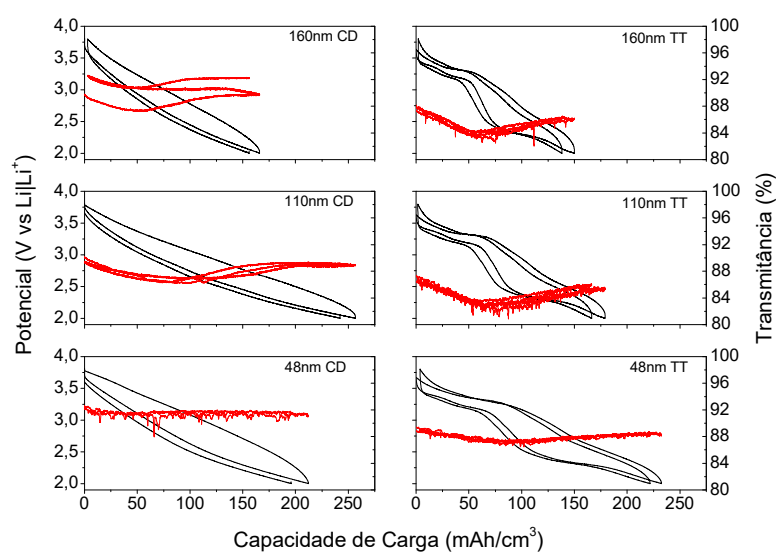
Pode-se observar a dependência da energia de gap com a espessura dos filmes estudados através da figura 3-11. Nota-se uma diminuição da energia de gap conforme se aumenta a espessura do filme, assim é possível visualizar a dependência das propriedades

ópticas do filme com a sua espessura. As propriedades ópticas de semicondutores amorfos são caracterizadas pela presença de uma cauda de absorção na curva de absorção óptica *versus* a energia do fóton. Nesta cauda, a absorção óptica cai à zero, em uma região normalmente transparente, em sólidos cristalinos. Esta, então chamada região de Urbach, é atribuída à presença de estados eletrônicos deslocalizados próximos às bandas de valência ou de condução, em semicondutores amorfos [65, 77]. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do *gap* óptico é relacionada à absorbância pela equação 2.13. Assim, a absorção também obedece a uma dependência exponencial de acordo com a regra de Urbach [77, 78].

3.6 CRONOPOTENCIOMETRIA

As medidas de cronopotenciometria foram realizadas para avaliar a capacidade de carga intercalada no filme e as transições de fases cristalográficas induzidas pela inserção e extração de cátions de lítio no filme. A figura 3-12 mostra as curvas de carga e descarga galvanostáticas, a $1 \mu\text{A}$, em função da capacidade de carga dos eletrodos, e as correspondentes variações na transmitância, em 632,8 nm, medidas *in situ*, para os filmes estudados.

Figura 3-3 – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* a capacidade de carga intercalada e deintercalada dos filmes de óxido de vanádio.



Os eletrodos de filmes de óxido de vanádio estudados apresentaram uma razoável capacidade de intercalação, aproximadamente 200 mAh/cm^3 , quando comparados

com os resultados obtidos na literatura, que apresentou capacidade de carga em torno de 400 mAh/cm³ para o filme de óxido de vanádio, neste caso os filmes de óxido de vanádio, amorfos e cristalinos, foram depositados de uma solução sol-gel e tratados termicamente [79].

Observa-se que mesmo com a diminuição do potencial, na intercalação de íons e elétrons no filme, a transmitância, em 632,8 nm, diminui e após aproximadamente 100 mAh/cm³ de carga, a transmitância aumenta. Tais variações nas curvas dos filmes de V₂O₅ tratados termicamente são provavelmente decorrentes às transições de fase do óxido de vanádio. As curvas do potencial *versus* a capacidade de carga para os filmes tratados em oxigênio apresentam inflexões, formadas por platôs e saltos, os quais sinalizam a formação de fases cristalinas ou o estabelecimento de transições do tipo ordem-desordem no composto Li_xV₂O₅ referentes as fases α , ϵ , e γ [16]. Os platôs indicam a presença de fases mistas, enquanto que os intervalos de diminuição de potencial indicam fases únicas [80]. Já para os eletrodos como-depositados as curvas de carga e descarga apresentam um decaimento monotônico típico de um material amorfo.

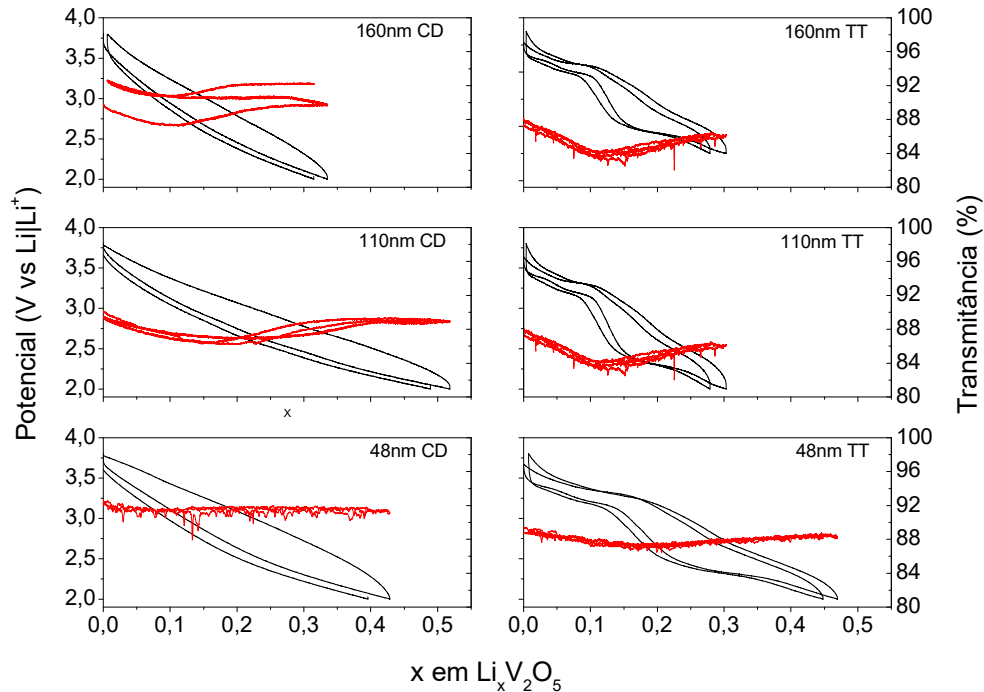
De acordo com a literatura [17], após o primeiro ciclo da cronopotenciometria, se os filmes de óxido de vanádio não apresentam mais platôs e saltos, apresentarão um aspecto característico de filme amorfo, ou seja, se a fase ω é atingida no primeiro ciclo, a irreversibilidade da fase cristalográfica é comum. Contudo, para todos os filmes estudados neste trabalho, isso não ocorre, ou seja, no segundo ciclo as curvas continuam parecidas com o primeiro ciclo, isto é, para esse range de potencial aplicado a cela as fases cristalográficas do filme são reversíveis. Provavelmente isso ocorra por que esses filmes foram submetidas de um range de potencial de 3,8 a 2,0 V. Já em alguns artigos [12, 52] o potencial da cela é levado até 1,8 V, sendo que depois desse potencial há a fase ω , a partir da qual o filme não é mais reversível.

O potencial da cela pode ser mostrado em função da concentração molar iônica por fórmula atômica; isto é pela estequiometria Li_xV₂O₅, onde:

$$x = \frac{QM}{F\rho LS} \quad (3.2)$$

sendo Q a carga inserida no filme, M a sua massa molar (181,88 g/mol para V₂O₅), F a constante de Faraday (96485,3399 C/mol), ρ a densidade do material (densidade do V₂O₅ em bulk é de 3,36 g/cm³), L a espessura do filme e S a área do filme mergulhada no eletrólito.

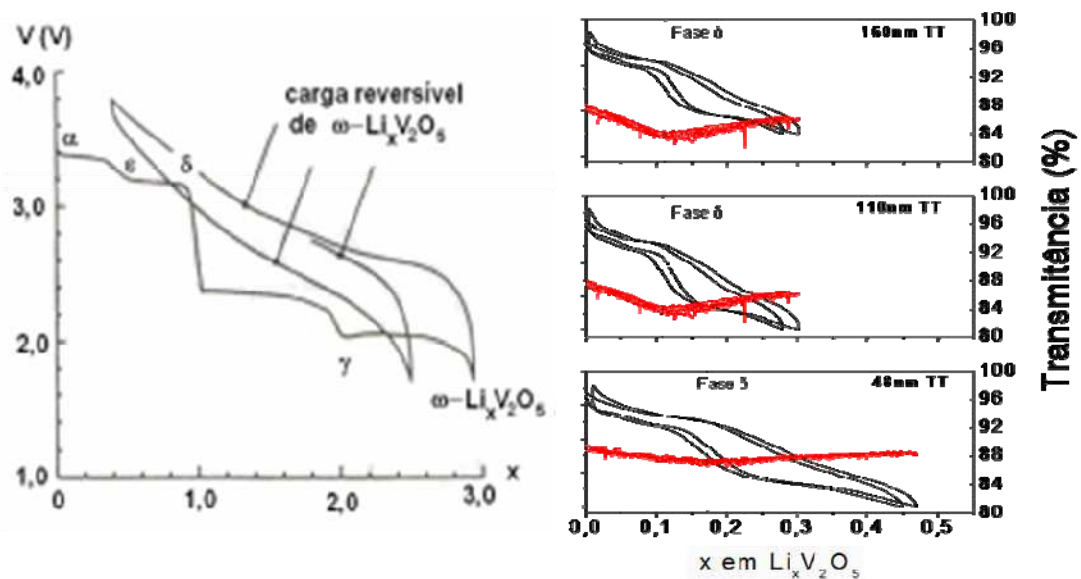
Figura 3-4 – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus x de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dos filmes estudados.



Para o filme de 160 nm, na figura 3-13, o ombro formado entre $0,01 \leq x \leq 0,03$ pode ser atribuído à transição de fase $\alpha \rightarrow \epsilon$. O pequeno salto entre $0,03 \leq x \leq 0,1$ corresponde à fase ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Entre $0,1 \leq x \leq 0,15$ está ocorrendo à transição de fase $\epsilon \rightarrow \delta$. O grande salto entre $0,15 \leq x \leq 0,21$ corresponde à fase única δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. A última fase formada nesse filme foi γ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Ela começa a ser formada quando $x > 0,21$ e se completa em $x = 0,3$. Para o filme de 110 nm o ombro formado entre $0,01 \leq x \leq 0,03$ pode ser atribuído à transição de fase $\alpha \rightarrow \epsilon$. O pequeno salto entre $0,03 \leq x \leq 0,1$ corresponde à fase ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Entre $0,1 \leq x \leq 0,15$ está ocorrendo à transição de fase $\epsilon \rightarrow \delta$. O grande salto entre $0,15 \leq x \leq 0,23$ corresponde à fase única δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. A última fase formada nesse filme foi γ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Ela começa a ser formada quando $x > 0,23$ e se completa em $x = 0,3$. Finalmente para o filme de 48 nm a transição de fase $\alpha \rightarrow \epsilon$ pode ser atribuída ao ombro formado entre $0,01 \leq x \leq 0,03$. O pequeno salto entre $0,03 \leq x \leq 0,12$ corresponde à fase ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Entre $0,12 \leq x \leq 0,15$ está ocorrendo à transição de fase $\epsilon \rightarrow \delta$. O grande salto entre $0,15 \leq x \leq 0,27$ corresponde à fase única δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. A última fase formada nesse filme foi γ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Ela começa a ser formada quando $x > 0,27$ e se completa em $x = 0,47$.

Ao comparar os dados experimentais dos filmes tratados a 400 °C em oxigênio com a literatura, figura 3-14, [17], deve-se comparar uma das fases cristalográficas, foi escolhida a fase δ , pois além desta fase possuir estequiometria igual a 1,0 na literatura, é a fase em que ocorre o máximo de absorção óptica pelo modelo de small polaron.

Figura 3-5 – Comparação entre os valores encontrados na literatura e os valores obtidos pela cronopotenciometria.



Pode-se comparar o desempenho dos filmes estudados neste trabalho com os resultados encontrados na literatura, figura 3-14. Percebe-se que o filme de maior espessura, 160 nm, apresenta uma estequiometria de $x = 0,1$ para a fase δ , enquanto que, o resultado literal para essa mesma fase é de $x = 1$. Para o filme de 110 nm encontrou-se um valor semelhante ao anterior, $x = 0,1$ e para o filme menos espesso, 48 nm, o valor encontrado é $x = 0,17$. Isto demonstra que, provavelmente, os filmes estudados não são completamente eletroativos.

Desta forma, aproximadamente 10% dos filmes mais espessos são eletroativos ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$) e 90 % não são eletroativos (V_2O_5), para o filme mais fino 20% é eletroativo e aproximadamente 80% não é eletroativo. Tal porcentagem explica a diferença de proporção na quantidade de íons de lítio dos filmes em relação à literatura, e também explica a baixa variação na transmitância observada nas figuras 3-5 e 3-12 [17]

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes finos de óxido de vanádio, com diferentes espessuras, foram depositados pela técnica de evaporação térmica e posteriormente tratados a 400 °C em atmosfera de oxigênio. Estes filmes foram submetidos a ensaios cristalográficos, eletroquímicos e óticos, antes do tratamento (amostras CD) e depois do tratamento térmico (amostras TT), com o objetivo de investigar a influência do tratamento térmico e da sua espessura nestes parâmetros.

As medidas de difração de raios X dos filmes mostraram que as únicas amostras cristalinas foram as de espessura de 160 nm e 110 nm tratados a 400 °C em oxigênio. O pico observado em 20,17° corresponde ao plano (001) do V₂O₅ estequiométrico. O tamanho de grão estimado pela equação de Scherrer foi de 43 nm para o filme de 160 nm e de 32 nm para o filme de 110 nm. As outras amostras são amorfas ou de tamanho de grão muito reduzido, estando no limite de detecção do equipamento.

A transmitância monocromática (632,8 nm = 1,9 eV) tomada em conjunto com a voltametria cíclica dos filmes mostrou o efeito de dupla coloração óptica em todas as amostras. A voltametria cíclica lenta (0,1 mV/s) dos filmes tratados, exibem picos de corrente elétrica que são atribuídos às transições de fase $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ do V₂O₅. Nas transições $\alpha \rightarrow \epsilon$ e de $\epsilon \rightarrow \delta$ o filme escurece (Li₁V₂O₅) e de $\delta \rightarrow \gamma$ o filme clareia (Li₂V₂O₅), concordando com o modelo de *small polaron*. A partir da quantidade de x em Li_xV₂O₅, foi calculada a porcentagem ativa do filme. Observa-se que essa porcentagem é inversamente proporcional à espessura do filme, onde os filmes de maior espessura, 160 nm e 110 nm, possuem menor porcentagem, 10%, enquanto que o filme de menor espessura, 48 nm, possui a maior porcentagem, aproximadamente 20%.

O coeficiente de difusão iônico calculado pela equação de Randles-Sevick, para os filmes tratados, foi de aproximadamente $2,75 \cdot 10^{-13}$, $1,87 \cdot 10^{-13}$ e $0,12 \cdot 10^{-13}$ cm²/s, para os filmes com 160, 110 e 48 nm, respectivamente.

As medidas óticas revelaram que a energia de gap dos filmes CD e TT diminui quadraticamente com o aumento da sua espessura. As amostras de mesma espessura nas condições CD e TT apresentam aproximadamente a mesma energia de gap. Conclui-se que o aumento da energia de gap é fortemente influenciado pela diminuição da espessura e não pela sua microestrutura, uma vez que a energia não varia com o tratamento térmico.

A estabilidade na ciclagem eletroquímica, a capacidade de carga e a pequena variação nas propriedades óticas fazem do óxido de vanádio um candidato potencial

para aplicação como eletrodo de intercalação óticamente passivo em dispositivos eletrocromáticos.

A energia de gap de filmes de V_2O_5 pode ser modulada variando-se sua espessura, característica esta que o torna candidato para aplicações em diodos emissores de luz (LEDs), laser semicondutor dentre outras aplicações.

A partir destes resultados, a perspectiva é realizar a montagem experimental de um dispositivo eletrocromático, utilizando os filmes estudados como eletrodos. Caracterizar este dispositivo e analisar possíveis aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, X. et al. *Pulsed laser deposited Y-doped BaZrO₃ thin films for high temperature humidity sensors. Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 142, n. 1, p. 166-174, 2009.
- [2] STREHLE S.; BARTHA, J. W.; WETZIG, K. *Electrical properties of electroplated Cu(Ag) thin films. Thin Solid Films*, v. 517, n. 11, p. 3320-3325, 2009.
- [3] KAWAHARA, Y.; SASAKI, T.; FUJITA, S. *Improvement of the conversion efficiency of the concentrator photovoltaic with the wavelength selective transmission thin film. Current Applied Physics*, nov. 2010.
- [4] YE, Y.; CHEN, J; ZHOU, H. *An investigation of friction and wear performances of bonded molybdenum disulfide solid film lubricants in fretting conditions. Wear*, v. 266, n. 7-8, p. 859-864, 2009.
- [5] OHRING, M.; *The Material Science of Thin Films*, Academic Press: San Diego, 1991.
- [6] SMITH, D. L.; *Thin-Film Deposition: Principles & Practice*, McGraw-Hill, 1995.
- [7] NEUDECKER, B. J., DUDNEY, N. J., BATES, J. B., 'Lithium free' thin film battery with in-situ plated Li anode. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, (2), p. 517-523, 2000.
- [8] SOUZA, E. A. et al., Cathodic behavior of co-sputtered Cu/V oxides thin films. *Electrochimica Acta*, v. 51, p.5885-5891. 2006.
- [9] GRANQVIST, C. G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [10] LIU, P. et al. *Electrochromic and chemochromic performance of mesoporous thin-film vanadium oxide. Solid State Ionic*, v. 165, p. 223– 228. 2003.
- [11] GALY, J. Vanadium pentoxide and vanadium-oxide bronzes structural chemistry of single (S) and double (D) layer M_xV₂O₅ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 100, (2), p. 229-245, 1992.
- [12] TALLEDO, A.; GRANQVIST, C. G. Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties. *Journal of Applied Physics*, v. 77, n. 9, p. 4655-4666. 2005.
- [13] CHEN, W. et al. Effect of modification by poly(ethylene oxide) on the reversibility of insertion/extraction of Li⁺ ion in V₂O₅ xerogel films. *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, p. 1926-1929. 2002.
- [14] SCARMINIO, J. et al. Caracterização do eletrocromismo em filmes de óxido de W e Mo obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de oxigênio a baixa pressão. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 22, n. 1, p. 8-12. 2003.
- [15] TALLEDO, A., ANDERSSON, A. M., GRANQVIST, C. G., Structure and optical absorption of Li_yV₂O₅ thin films. *Journal of Applied Physics*, [S.I.], v. 69, n. 5. P. 3261-3265, 1991.

- [16] SILVA, P. R. C. *Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxido de W, Mo e V e de seus óxidos binários*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Londrina. 2011.
- [17] WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*. v. 104 p. 4271-4301. 2004.
- [18] MASSIEL, L. I., GLANG, R. *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, 1970.
- [19] HOLLAND, L. *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall, 1966.
- [20] OLIVEIRA, J. T. D. *Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por sputtering reativo*. Dissertação de mestrado. Universidade de Santa Maria. 2006.
- [21] YAUN, N., LI, J., LIN, C., Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films, *Applied Surface Science* 191, 176-180, 2002.
- [22] BEKE, S. A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films*, v. 159. p.1761-1771. 2011.
- [23] GRIFFITHS, C. H., EASTWOOD, H. K., Influence of stoichiometry on the metalsemiconductor transition in vanadium dioxide, *J. Appl. Phys.* 45, 2201, 1974.
- [24] SHKLOVER, V. et al. Crystal structure of the product of Mg⁽²⁺⁾ insertion into V₂O₅ single crystals. *Journal of Solid State Chemistry* 123, p 317- 323, 1996.
- [25] JUNIOR, E. A. S. *Filmes Cu-V-O para aplicação em catodos de microbaterias*. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. Tese de doutorado. 2006.
- [26] LOURENÇO, A. *Filmes finos de óxido de vanádio como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio*. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. Tese de doutorado. 1998.
- [27] CRUZ, T. G. S. *Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio*. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. Dissertação de mestrado. 1998.
- [28] WHITTINGHAM, M. S., *The relationship between structure and cell properties of cathode for Lithium batteries*. *Lithium Ion Batteries: fundamentals and performance*. Editado por M. Wakihara and O. Yamamoto. Wiley-VCH, p. 49-66, 1998.
- [29] GALY, J., Vanadium pentoxide and vanadium-oxide bronzes structural chemistry of single (s) and double (d) layer MxV₂O₅ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 100, (2), p. 229-245, 1992.
- [30] GRANQVIST, C. G.; et al. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 3046-3053, 2010.
- [31] GALVÃO, J. R. e SCARMINIO, J. Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições. *Química Nova*, v. 26, n. 4 2003.

- [32] MARTINS, L. S. *Investigação das propriedades estruturais e óticas de filmes finos nanoestruturados de óxido de vanádio depositados por feixe de elétrons*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina. 2012.
- [33] BERGGREN, L., AZENS, A., NIKLASSON, G. A. Polaron absorption in amorphous tungsten oxide films. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n 4, p 1860-1863, 2001.
- [34] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polaron>, acessado em 18/04/2013.
- [35] DEVREESE, J. T. L. Moles agitat mentem. Ontwikkelingen in de fysica van de vaste stof, 1979.
- [36] MALTA, M.; et. al. Electrochemical and chromogenic relaxation processes in polyaniline films. *Polymer*, v. 43, p. 5895-5901, 2002.
- [37] IS, O. D.; et. al. A new imine coupled pyrrolecarbazolepyrrole polymer: electro-optical properties and electrochromism. *Polymer*, v. 51, p. 1663-1669, 2010.
- [38] SILVA, P. R. C. *Estudo da difusão química de íons Li⁺ em filmes finos de materiais de intercalação*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina. 2006.
- [39] PLATT, J. R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *Journal of Chemical Physics*, v. 34, p. 862. 1961.
- [40] FRANZ, W. Einfluss lines elektrischen feldes auf eine optische absorptions kante. *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 13, p. 484-489. 1958.
- [41] OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C.. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*. v. 23, n. 1, p. 79-87. 2000.
- [42] DEB, S. K. A novel electrophotographic system. *Applied Optics*, v. 8, p. 192-195. 1969.
- [43] BERGSTRÖM, Ö. et al. Direct XRD observation of oxidation-state changes on Li-ion insertion into transition-metal oxide hosts. *Journal of Power Sources*, [S.l.], v. 81-82, p. 685-689, 1999.
- [44] SAIDI, M.Y.; BARKER, J. Composite cathode formulation effects on the discharge characteristics of lithium rechargeable cells based on V₆O₁₃. *Solid State Ionics*, [S.l.], v. 78, p. 169-173, 1995.
- [45] FAUGHNAN, B. W.; CRANDALL, R.S. Optical properties of mixed-oxide WO₃/MoO₃ electrochromic films. *Applied Physics Letters*, v. 31, p. 834-836. 1977.
- [46] FOSSATTI, D.. *Dispositivo eletrocromico híbrido constituído por polianilina sulfonada e V₂O₅*. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Paraná. 2006.
- [47] ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. Oxford University Press: Oxford-London, 5 ed. 1994.

- [48] PARK, Y. J.; et al. RF-Sputtered Vanadium Oxide Thin Films- Effect of Oxygen Partial Pressure on Structural and Electrochemical Properties. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 22, n. 9, p. 1015-1018, 2001.
- [49] GRANQVIST, C. et. al. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. *Solar Energy*, v. 63. n. 4, p.199-216. 2008.
- [50] COGAN, S. F. et al. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. *Journal of Applied Physics*. v. 66, n. 3, p. 1333-1337, 1989.
- [51] WU, G. et al. absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation. *Thin Solid Films*. vol. 485, p. 284-289. 2005.
- [52] SCARMINIO, J. et al. Li diffusion and electrochromism in amorphous and crystalline vanadium oxide thin film electrodes. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 19, n. 4, p. 788-794. 2008.
- [53] AL-KUHAILI, M.F. et al. A study of thin films of V_2O_5 containing molybdenum from na evaporation boat, *Thin Solid Films*, n. 460, p. 30–35. 2004.
- [54] WANG, J.; BELL, J. Influence of deposition temperature on electrochromic properties of sputtered WO_3 thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. v. 43, p. 377-391. 1996.
- [55] CULLITY, B. D., STOOK, S. R. *Elements of X-ray diffraction*, Prentice Hall, Inc. USA, Ed. 3, 2001.
- [56] AZÁROFF, L. V., BUERGER, M. J. *The powder method in X-ray crystallography*. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1958, 354p.
- [57] LIMA, D. A. *Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010.
- [58] FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos de zircônia por difração de raios X*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 1999
- [59] YOUNG, R. A. *Introduction to the Rietveld method.*, Oxford, University Press, London, 1993.
- [60] MOREIRA, A. L. *Caracterização estrutural e eletrointercalação de íons lítio em compósitos V_2O_5 /gelatina*. Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. 2004.
- [61] COSTA, R. G. F. *Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido*. Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. 2006.
- [62] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons, v. 718. 1980.

- [63] SAKATA, H. et al. Electrical and optical properties of r.f.-sputtered amorphous V_2O_5 - CaO - MoO_3 films. *Journal of Materials Science: Materials in electronics*. v. 10, p. 643-648. 1999.
- [64] TAUC, J.; GRIGORIVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, v. 15, p. 627-637. 1966.
- [65] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8. 1982.
- [66] CADILLO, R. F. *Microestrutura em filmes finos de WO_3 – Aplicações em microbaterias*. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. Tese de doutorado. 2007.
- [67] BENMOUSSA, M. et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. *Thin Solid Films*, v. 265, p. 22-28. 1995.
- [68] BENMOUSSA, M. et al. Electrochromism in sputtered V_2O_5 thin films: Structural and optical studies. *Thin Solid Films*, v. 405, p. 11-16. 2002.
- [69] RAO, K. J. et al. Structural and electrochemical behaviour of sputtered vanadium oxide films: oxygen non-stoichiometry and lithium ion sequestration. *Bulletin of Material Science*, v. 29, n. 5, p. 535–546. 2006.
- [70] MIYAZAKI, H. et al. Electrochemical evaluation of oriented vanadium oxide films deposited by reactive rf magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, v. 122, p. 223-229. 1999.
- [71] GERLACH, E. Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. v. 19, n. 24, p. 4585-4603. 1986.
- [72] VUILLEMIN, B.; BOHNKE, O. Kinetics study and modeling of the electrochromic phenomenon in amorphous tungsten trioxide thin films in acid lithium electrolytes. *Solid State Ionics*. v. 68, p. 257-267. 1994.
- [73] KARUPPASAMY, K. M.; SUBRAHMANYAM, A. Results on the electrochromic and photocatalytic properties of vanadium doped tungsten oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.41, n. 3. 2008.
- [74] BATES, J. B. et al. Thin-film rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 54, (1), p. 58-62, 1995.
- [75] AITA, C. et al. Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide. *Journal of Applied Physics*. v. 60, p. 749. 1986.
- [76] AVANSI, W. et al. Local structure study of vanadium pentoxide 1D-nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research*. p. 1-10. 2011.
- [77] URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*. v. 92, p. 1324.1953.

- [78] KRISHNA, M. G.; BHATTACHARYA, A. K. Effect of thickness on the optical absorption edge of sputtered vanadium oxide films. *Materials Science and Engineering B* 49. p. 166-171. 1997.
- [79] SURCA, A. et. al. Ex situ and in situ infrared spectroelectrochemical investigations of V₂O₅ crystalline films. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n. 1, p. 232-242. 1999.
- [80] COCCIANTELLI, J. M. et. al. Crystal chemistry of electrochemically inserted Li_xV₂O₅. *Journal of Power Sources*, v. 34, n. 2, p. 103-111. 1991.