



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LARISSA DA SILVA MARTINS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ÓTICAS DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE  
ÓXIDO DE VANÁDIO DEPOSITADOS POR FEIXE DE  
ELÉTRONS**

---

LONDRINA  
2012

LARISSA DA SILVA MARTINS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ÓTICAS DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE  
ÓXIDO DE VANÁDIO DEPOSITADOS POR FEIXE DE  
ELÉTRONS**

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  
2012

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

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

M386i Martins, Larissa da Silva.

Investigação das propriedades estruturais e óticas de filmes finos nanoestruturados de óxido de vanádio depositados por feixe de elétrons / Larissa da Silva Martins. – Londrina, 2012.  
67 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Eletroquímica – Teses. 3. Filmes finos – Dispositivos eletrocromicos – Teses. 4. Vanádio – Teses. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.23

LARISSA DA SILVA MARTINS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ÓTICAS DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE  
ÓXIDO DE VANÁDIO DEPOSITADOS POR FEIXE DE  
ELÉTRONS**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Jair Scarminio  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Londrina, 22 de Março de 2012.

Dedico a Deus,  
aos meu pais, Vicente e Dulcinéia,  
ao meu irmão, Gustavo e  
ao meu namorado, Luís Henrique.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por terem 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.

Ao meu amado Luís Henrique pela paciência e pelo carinho e amor.

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

Ao Laboratório de Nanoestruturas para sensores (LANSEN) da Universidade Federal do Paraná por ter cedido suas instalações para a realização da deposição.

Ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada/UEL pela colaboração com meu trabalho através de medidas de Raman e fluorescência de raios X.

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.

Diz-se que, mesmo antes de um rio cair no oceano, ele treme de medo.  
Olha para trás, para toda a jornada: os cumes, as montanhas, o longo caminho sinuoso  
através das florestas, através dos povoados, e vê à sua frente um oceano tão vasto,  
que entrar nele nada mais é que desaparecer para sempre.  
Mas não há outra maneira.  
O rio não pode voltar.  
Ninguém pode voltar.  
Você pode apenas ir em frente.  
O rio precisa se arriscar e entra no oceano.  
E somente quando ele entra no oceano é que o medo desaparece.  
Porque apenas então o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano,  
mas tornar-se oceano.  
Assim somos nós.  
Voltar é impossível na existência.  
Você pode ir em frente e se arriscar:  
Tornar-se um oceano!

Rajneesh Chandra Mohan Jain – Osho

MARTINS, Larissa da Silva. **Investigação das propriedades estruturais e óticas de filmes finos nanoestruturados de óxido de vanádio depositados por feixe de elétrons**. 2012. 67p. Tese (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades optoeletrônicas e estrutural de filmes finos de óxidos de vanádio (V) com objetivo de investigar o comportamento de eletrodos destes filmes frente ao fenômeno da dupla coloração, espectral e monocromática, e sua capacidade de intercalação para íons de lítio. Os filmes foram depositados por evaporação por feixe eletrônico, e estudados nas formas como-depositada (CD) e tratadas termicamente a 100, 200, 300 e 400 °C, em atmosfera de argônio, e a 300 e 400 °C em oxigênio. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas: eletroquímica, espectroscopia UV-VIS, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os filmes CD e todos os tratados em Ar são amorfos ou nanocristalinos. Dos tratados em O<sub>2</sub>, apenas a 400 °C foi identificado o plano [001] do óxido de V cristalino, em 20,21°. A transmitância monocromática (632,8 nm = 1,9 eV) tomada em conjunto com a voltametria cíclica mostrou que todos os filmes são à base de óxido de V, visto apresentarem o efeito de dupla coloração óptica. A voltametria cíclica lenta (0,1 mV/s) do eletrodo do filme tratado a 400 °C em O<sub>2</sub> exibe picos de corrente elétrica que são atribuídos às transições de fase  $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$  do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nas transições  $\alpha \rightarrow \epsilon$  e  $\epsilon \rightarrow \delta$  o filme escurece (Li<sub>1</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e de  $\delta \rightarrow \gamma$  clareia (Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 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. Enquanto para baixas energias o filme escurece com a intercalação iônica, para altas energias ele clareia. Esse é o efeito de dupla coloração óptica espectral. Com a intercalação de íons Li<sup>+</sup> os filmes CD e os tratados a 100 e 200 °C exibem dupla coloração óptica em altas e baixas energias, enquanto os tratados em 300 e 400 °C, em O<sub>2</sub> ou Ar, exibem dupla coloração óptica apenas em baixas energias, uma vez que em altas energias a transmitância satura no estado claro. O modelo de banda rígida de absorção óptica parece não ser adequado para explicar a dupla coloração em altas energias para amostras com baixo ordenamento cristalográfico.

**Palavras-chave:** Eletrocromismo. Intercalação eletroquímica. Filmes finos. Absorção óptica. Óxidos de vanádio.

MARTINS, Larissa da Silva. **Investigation of the structural and optical properties of thin films of nanostructured vanadium oxide deposited by electron beam.** 2012. 67p. Thesis (Master's Degree in Physics) – Department of Physics, State University of Londrina, Londrina.

### ABSTRACT

In this work was a study opto-electrochemical and structural properties of vanadium (V) oxide thin films with the intention of the investigate the behavior of these electrodes films against the phenomenon of double staining, spectral and monochromatic, and its capacity for lithium ion intercalation. The films were deposited by electron beam evaporation, and studied in the forms as-deposited (AD) and heat treated at 100, 200, 300 and 400 °C, in argon, and 300 and 400 °C in oxygen. The samples were characterized by techniques: electrochemical, UV-VIS spectroscopy, scanning electron microscope and X-ray diffraction. The AD and all the films treated in Ar are amorphous or nanocrystalline. The treaties in O<sub>2</sub>, only to 400 ° C has been identified the plan [001] of the crystalline V oxide, in 20.21°. The monochromatic transmittance (632.8 nm = 1.9 eV) taken together with cyclic voltammetry showed that all the films are based on vanadium oxide, since the present optical effect of the double-color. The slow cyclic voltammetry (0.1 mV/s) electrode of the film treated at 400 °C in O<sub>2</sub>, exhibits electrical surges that are attributed to phase transitions  $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$  of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In transitions  $\alpha \rightarrow \epsilon$  and  $\epsilon \rightarrow \delta$  the film darkens (Li<sub>1</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and of  $\delta \rightarrow \gamma$  brightens (Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), agreeing with the model small polaron for double staining monochromatic low-energy (1.1 a 2.1 eV). At high energies (2.1 a 3.5 eV) the optical absorption is attributed to interband electronic excitation. While low-energy the film darkens with ion intercalation, for high energies it clears. This is the dual effect of optical spectral color. With the intercalation of Li<sup>+</sup> ions films and AD treated at 100 and 200 °C show double staining for optical high and low energies, while those treated at 300 and 400 °C in O<sub>2</sub> or Ar, exhibit optical double staining only at low energies, since at high energies the transmittance saturates in the light state. The rigid band model of optical absorption does not seem adequate to explain the double staining at high energies for samples with low crystallographic order.

**Keywords:** Electrochromism. Electrochemical intercalation. Thin films. Optical absorption. Vanadium oxides.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2-1</b>	– Descrição dos filmes que foram estudados a partir do óxido de V. ....	26
<b>Tabela 3-1</b>	– Área ativa, potencial em circuito aberto inicial e transmitância inicial dos filmes de óxido de V. ....	39
<b>Tabela 3-2</b>	– Valores máximos, mínimos e variação da transmitância óptica, densidade de carga intercalada no filme e eficiência óptica média obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados. ....	44
<b>Tabela 3-3</b>	– Energia de <i>gap</i> . ....	51
<b>Tabela 3-4</b>	– Eficiência óptica dos filmes estudados obtidos na cronopotenciometria. ....	56

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>OBJETIVO DO TRABALHO</b> .....	12
<b>1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	13
1.1 ELETROCROMISMO .....	13
1.2 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS .....	15
1.3 CARACTERÍSTICAS DO ÓXIDO DE VANÁDIO .....	16
1.4 ESTRUTURA CRISTALINA E O EFEITO ELETROCRÔMICO .....	17
1.5 FASES DO $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .....	20
1.6 ESTRUTURA DE BANDAS .....	21
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
2.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	24
2.1.1 Deposição por Feixe Eletrônico .....	24
2.1.2 Amostras e Tratamento Térmico .....	24
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	26
2.2.1 Cella eletroquímica .....	26
2.2.2 Bancada Optoeletroquímica .....	27
2.2.3 Técnicas de Caracterização dos Filmes .....	28
2.2.3.1 Voltametria Cíclica (VC) .....	28
2.2.3.2 Espectroscopia óptica .....	30
2.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	30
2.2.3.4 Difração de raios X .....	30
2.2.3.5 Espectroeletróquímica .....	31
2.2.3.6 Gap óptico .....	32
2.2.3.7 Cronopotenciometria (CP) .....	34
2.2.3.8 Eficiência electrocrômica .....	34
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	36
3.1 TRATAMENTO TÉRMICO .....	36
3.2 MEDIDA DA ESPESSURA .....	36
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	37

3.4 CELA EM CIRCUITO ABERTO.....	38
3.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	39
3.6 ESPECTROELETROQUÍMICA.....	45
3.7 CRONOPOTENCIOMETRIA.....	54
<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>62</b>

## INTRODUÇÃO

O grande interesse no desenvolvimento de materiais eletrocromicos está centrado na possibilidade da construção de dispositivos ópticos com mudança de cor perceptível aos olhos humanos permitindo importantes aplicações tecnológicas, como por exemplo: displays óticos e janelas eletrocromicas com contraste óptico com o propósito de economia de energia. Os resultados de muitas pesquisas neste tipo de materiais revelaram que os óxidos de metal de transição tornaram-se os mais promissores. Em especial, o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é de particular interesse. Na forma de filmes finos  $V_2O_5$  é estudado para aplicações como eletrodos de microbaterias secundárias de íon-lítio [1, 2, 3] e dispositivos eletrocromicos [4,5]. Isto se deve às suas propriedades elétricas, estruturais e ópticas. Devido à sua estrutura lamelar e à capacidade do íon vanádio reduzir e oxidar, íons de lítio podem ser intercalados e deintercalados, reversivelmente, causando alteração no potencial eletroquímico e na absorção óptica [6, 7, 8, 9]. A alta capacidade de intercalação do íon  $Li^+$  no  $V_2O_5$  ( $Li_xV_2O_5$ ,  $0 < x < 3$ ) resulta em alta densidade de energia (J/kg). Este material apresenta ainda boa ciclabilidade eletroquímica e o duplo efeito eletrocromico (multieletrocromismo) [7, 8, 9].

Muitos pesquisadores estudaram a influência quantitativa de intercalação de íons de lítio na absorção óptica de filmes de  $V_2O_5$ . No entanto, uma compreensão da evolução da borda de absorção óptica de filmes de  $V_2O_5$  durante a intercalação de lítio tem atraído importância teórica no estudo da estrutura do estado eletrônico do  $V_2O_5$  litiado [10]. Assim, diversos trabalhos foram e estão sendo realizados sobre estes temas, principalmente no aumento da eficiência dos dispositivos já existentes e na criação de novos dispositivos, baseados em novos conceitos tecnológicos.

Este trabalho visa contribuir com um estudo sobre as características físicas e optoeletroquímicas do óxido de vanádio frente à intercalação iônica de lítio, e está dividido em quatro partes: no Capítulo 1 é feita uma introdução aos conceitos básicos sobre o efeito eletrocromico e a intercalação iônica referente ao filme estudado. No Capítulo 2 é relatada a metodologia experimental e os procedimentos de análise dos resultados. Enquanto que, no Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos e as análises dos mesmos. Finalmente, o Capítulo 4 descreve as conclusões gerais do trabalho.

## **OBJETIVO DO TRABALHO**

O objetivo deste trabalho foi caracterizar filmes finos de óxido de vanádio depositados por feixe de elétrons quanto à estrutura cristalográfica, como eletrodos de intercalação iônica e suas correspondentes respostas ópticas (eletrocromismo), nas condições de filmes como-depositado e tratados termicamente, a diferentes temperaturas e atmosferas, como forma de avaliar a influência da microestrutura nos comportamentos optoeletrônicos (eletrocromismo).

# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1 ELETROCROMISMO

O termo cromismo corresponde à alteração das propriedades ópticas de um material quando sujeitos a alterações em suas propriedades físicas e químicas. Os materiais podem ser opticamente ativados sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética, calor, deformação mecânica, interação com o ambiente químico que os cerca. Isso origina os fenômenos conhecidos como eletrocromismo, fotocromismo, termocromismo, piezocromismo e gasocromismo, respectivamente [4, 11, 12, 13].

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.

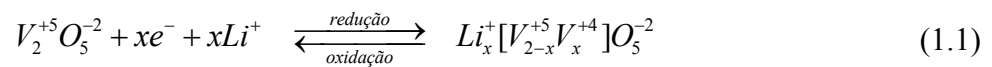
O eletrocromismo desperta grande interesse tanto pelo desafio acadêmico para compreensão do efeito, quanto pelas potenciais aplicações tecnológicas em dispositivos de modulação controlada da transmitância e refletância da luz. Este efeito tem sido verificado em materiais orgânicos [14, 15] e inorgânicos [11].

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 electrocrômicos [11, 16, 17, 18, 19]. Normalmente, são empregados na forma de filmes finos, para a construção de dispositivos electrocrômicos [11].

Uma das primeiras discussões a respeito de eletrocromismo foi iniciada por Platt [20], que foi quem inventou o termo. Contudo, ao estudar um campo elétrico induzido que provocava um aumento na densidade óptica, Frank e Keldysh [21], 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 conseqüentemente na absorção óptica [22]. Desta forma, o material electrocrômico deve apresentar uma condução mista, isto é, condução eletrônica e iônica, já que a eletroneutralidade do sistema deve ser preservada [22].

Somente depois de 1969 um verdadeiro dispositivo electrocrômico foi construído por Deb [23]. Ele descreveu o electrocromismo 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 [22, 24, 25]. 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 rodeiam, 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 [22].

No ano de 1975, Crandall e Faughnan observaram o mesmo efeito para um filme de óxido de tungstênio imerso em ácido sulfúrico [22, 26, 27], 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 electrocrômica, que se baseia na injeção simultânea de elétrons e íons monovalentes ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  etc), foi introduzida [26, 28]. Assim, o electrocromismo está associado à entrada/saída de portadores de carga da matriz hospedeira; portanto, o fenômeno electrocrômico pode ser explicado pela modificação da estrutura de bandas [29]. A reação geral, no caso do  $V_2O_5$ , para este efeito pode ser descrita por:

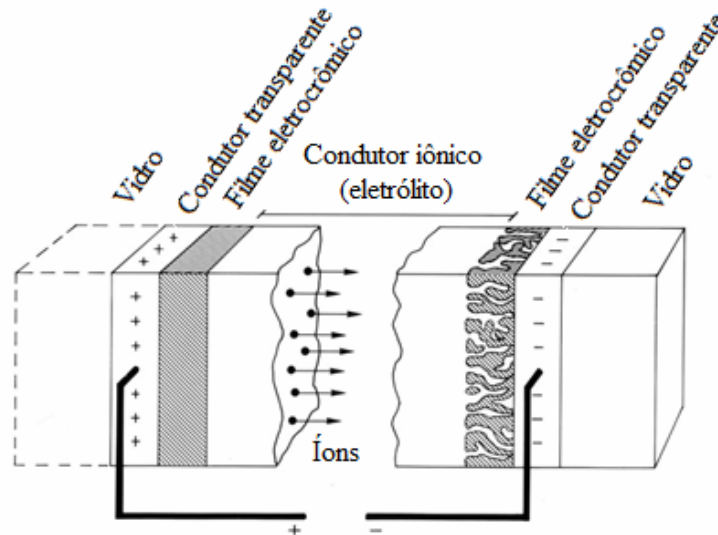


onde  $x$  a quantidade de elétrons que participam na reação e  $Li^+$  o íon intercalante proveniente do eletrólito.

Essas reações são reversíveis tanto electroquimicamente quanto opticamente, isto é, depois de inseridos no material hospedeiro os íons e elétrons podem ser extraídos, revertendo-se a polaridade dos eletrodos. Ao serem inseridos no material electrocrômico pode tanto aumentar quanto diminuir a densidade óptica (absorvância) do material, proporcionalmente à carga inserida. Há materiais, como o óxido de vanádio (V) e seus compostos, que apresentam os dois tipos de colorações (dupla coloração), dependendo da densidade de carga inserida [30, 31]. Na figura 1-1 é mostrada a tabela periódica e os



**Figura 1-2** - Esquema básico de um dispositivo eletrocromico, indicando o transporte de íons sob a ação de um campo elétrico [Adaptado de 4].



### 1.3 CARACTERÍSTICAS DO ÓXIDO DE VANÁDIO

Por possuir alta capacidade de intercalação reversível de carga (íons de lítio e elétrons), os óxidos de vanádio (V) são de grande interesse como dispositivos eletrocromicos e eletrodos de microbaterias secundárias de íon-lítio [33].

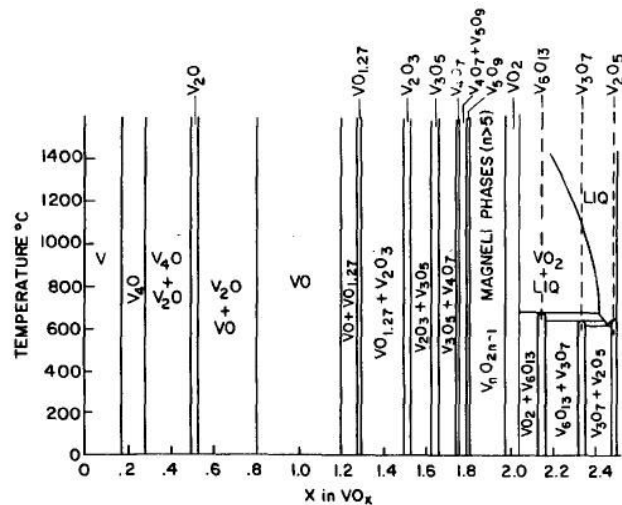
De acordo com as referências [34 e 35], a quantidade de lítio por fórmula unitária que são aceitos na estrutura do  $V_2O_5$  varia entre 0 e 3, isto é,  $Li_xV_2O_5$ , com  $0 < x < 3$ . Tais inserções eletroquímicas de lítio em  $V_2O_5$  são caracterizadas por um potencial variando entre 1,5 a 3,8 V *versus*  $Li|Li^+$ , correspondendo a uma capacidade teórica de cerca de  $400 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Por ser estável em diversos estados de oxidação (+2 à +5), o vanádio é capaz de formar vários óxidos estequiométricos [36]. 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 (*bulk*) onde todos os átomos de V possuem a mesma valência (são isovalentes):  $VO \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_5$ , onde V assume as

valências +2, +3, +4 e +5 respectivamente, e as setas indicam a sequência da série em relação à quantidade de oxigênio [36].

O vanádio também pode formar óxidos com estados de oxidação mistos (valência mista) através da introdução de defeitos de vacâncias de oxigênio. Se o número de vacâncias de oxigênio excede um 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  $V_nO_{2n+1}$ ,  $V_nO_{2n-1}$  (homóloga a série de fases de Magneli) e  $V_nO_{2n-2}$  (fases de Wadsley). O exemplo de um óxido da fase de Magneli é o composto  $V_6O_{13}$  no qual o vanádio apresenta os estados de oxidação +4 e +5 [33, 36]. A figura 1-3 representa o complexo diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio.

**Figura 1-3** – Diagrama de fase do sistema  $VO_x$  [36].

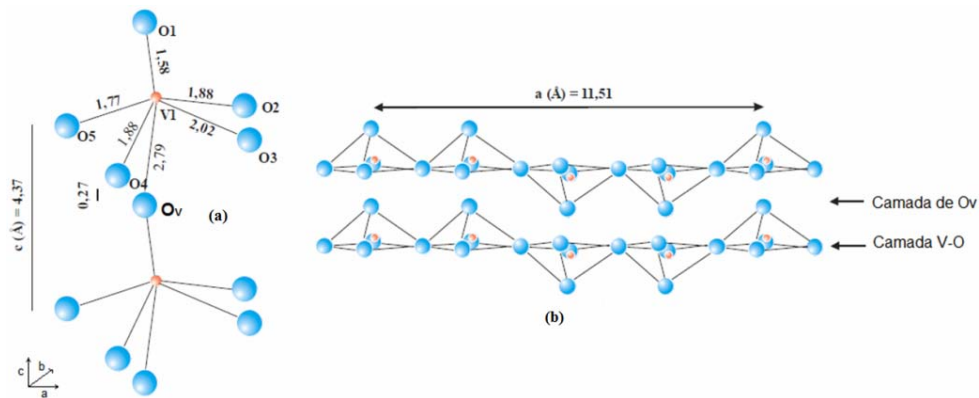


#### 1.4 ESTRUTURA CRISTALINA E O EFEITO ELETROCRÔMICO

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 pertencente ao grupo espacial  $P_{mmm}$  com parâmetros de rede  $a = 11,510 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,563 \text{ \AA}$  e  $c = 4,369 \text{ \AA}$  [33, 36]. 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 (octaedro distorcido) tendo o V ocupando o seu centro (figura 1-4 a), formando o  $VO_6$  [37]. 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 Å. Devido 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 1-4 b), dando origem a estrutura lamelar do  $V_2O_5$  [38].

**Figura 1-4** - Estrutura do vanádio descrita através das (a) pirâmides quadradas e (b) lamelas. Os círculos azuis representam átomos de O e os círculos alaranjados representam átomos de V [Adaptado de 38].

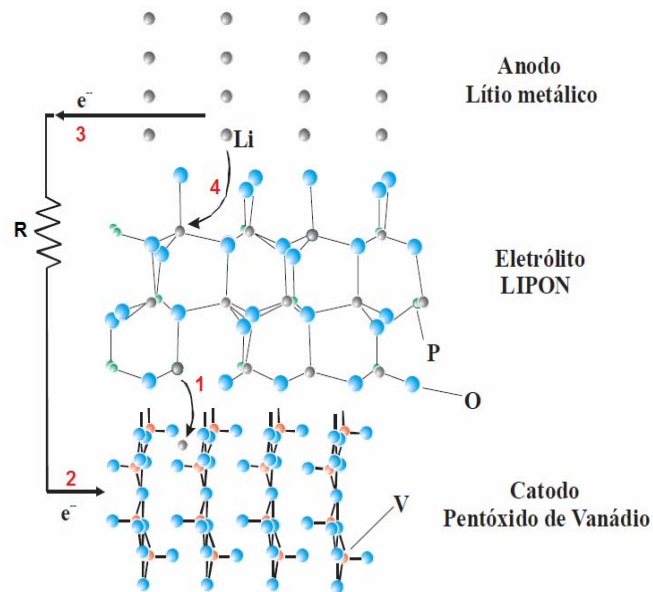


Devido a sua estrutura em camadas, o  $V_2O_5$  proporciona canais para fácil acesso e rápida mobilidade de íons de lítio que entram e saem da estrutura cristalina do material. Somando a isso, a sua alta densidade de energia, alta capacidade de carga, baixa auto-descarga, boa ciclabilidade, o  $V_2O_5$  torna-se um dos compostos mais estudados como cátodos de microbaterias. A figura 1-5 apresenta uma ilustração da inserção de lítio nesta estrutura, através de uma representação microscópica de uma microbateria contendo o lítio metálico (ânodo), e as estruturas do LiPON (eletrólito) e do  $V_2O_5$  (cátodo) [37, 38].

Um íon de lítio é transferido do eletrólito para o cátodo, alojando-se entre as lamelas da estrutura hospedeira ( $V_2O_5$ ), representado por 1 na figura 1-5. Para fazer o balanceamento de cargas um elétron do circuito externo (R) transfere-se para o cátodo, representado por 2. O circuito externo, para compensar a carga perdida, recebe (3) um elétron do ânodo, que por sua vez transfere (4) um íon de lítio para o eletrólito, neutralizando o sistema [37, 38]. O processo de deintercalação do sistema é o reverso. O processo geral pode ser descrito como uma intercalação/deintercalação (ou inserção/extração) de íons móveis de lítio 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 [38].

**Figura 1-5** – Ilustração da inserção de lítio e elétrons (processo de intercalação) no  $V_2O_5$ . Onde os círculos cinza são os íons de  $Li^+$ , os azuis os átomos de O e os alaranjados os átomos de V [Adaptado de 37].



Para garantir a reversibilidade da reação de intercalação, é necessário que a reação seja topotática<sup>1</sup> (a estrutura lamelar deve ser mantida no processo de intercalação ou deintercalação da espécie envolvida). A intercalação reversível, em princípio, não deveria alterar fortemente a estrutura cristalográfica da rede receptora, mas modificar seus estados eletrônicos, e, conseqüentemente, alterar suas propriedades ópticas, causando mudança de coloração [18, 39, 40]. Desta forma, todas as propriedades ópticas do eletrocromismo estão diretamente relacionadas aos processos e mecanismos de transferência e difusão de cargas elétricas (elétrons e cátions), que, por sua vez, dependem fortemente das características do filme, como sua composição química, cristalinidade (cristalino ou amorfo) e estequiometria [41].

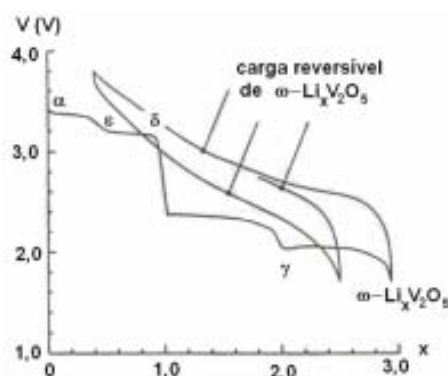
<sup>1</sup> Transformação topotática: aquela em que uma fase converte-se em outra, enquanto se preservam algumas das direções e planos originais; a transformação se dá pelo rearranjo dos planos atômicos ao invés da recristalização completa.

Quando a estrutura do  $V_2O_5$  é amorfa ( $a-V_2O_5$ ) os canais ficam aleatoriamente distribuídos e uma consequência é o aumento da resistência ao fluxo de íons de lítio devido à falta de canais direcionados. Esta resistência de polarização, abordada por Bates e colaboradores, é associada ao baixo coeficiente de difusão no material, da ordem de  $10^{-15}$ - $10^{-12}$   $cm^2/s$  [37, 42, 43].

### 1.5 FASES DO $Li_xV_2O_5$

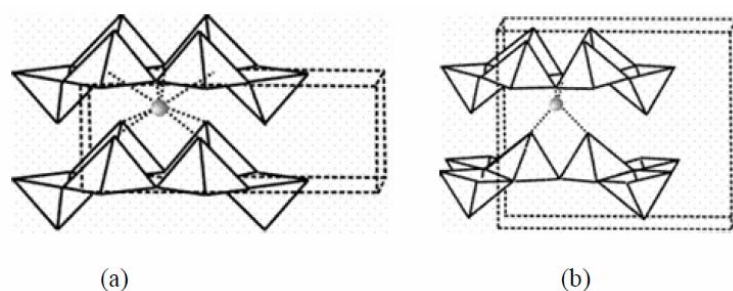
O processo de intercalação de íons de lítio no  $V_2O_5$  cristalino envolve várias transformações de fases (figura 1-6), as quais alteram as coordenações do lítio na estrutura. Logo no início da intercalação a fase  $\alpha$ - $Li_xV_2O_5$  é formada. Essa fase apresenta pouca alteração em relação à fase ortorrômbica inicial do  $V_2O_5$ . Os íons lítio são inseridos entre as lamelas do  $V_2O_5$  em sítios prismáticos trigonais (figura 1-7 a). O limite da existência da fase é em  $x = 0,1$ . Acima desse valor a estrutura começa a passar por uma transformação  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  que se completa em  $x = 0,35$ . A fase  $\varepsilon$ - $Li_xV_2O_5$  tem existência na composição com  $0,35 \leq x \leq 0,50$ . Na fase  $\varepsilon$  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  $c$ , justamente devido ao crescimento do número de íons lítio entre camadas. Um encolhimento no parâmetro  $a$  também é observado. Essa mudança é atribuída ao “enrugamento” (figura 1-7 a) das lamelas devido à atração do O pelos íons de lítio [37].

**Figura 1-6** - Potencial *versus* número de íons lítio intercalados por fórmula unitária no  $V_2O_5$  cristalino [Adaptado de 44].



Na fase  $\delta$ , devido à necessidade de mais espaço para acomodar os íons lítio, as lamelas  $[V_2O_5]_n$  são deslocadas alternadamente ao longo de  $[001]$  por  $c/2$ . Os íons lítio agora são inseridos em sítios tetraédricos (figura 1-7 b). Uma outra característica é o maior “enrugamento” da estrutura e a duplicação do parâmetro  $c$ . Para  $x \geq 1$  a estrutura passa por transformações irreversíveis e as pirâmides quadradas se organizam alternadamente para cima e para baixo, formando a fase  $\gamma$ - $Li_xV_2O_5$ . Nessa fase, o lítio encontra-se octaédricamente coordenado pelo O. A última fase formada é  $\omega$ - $Li_xV_2O_5$ . 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 aos processos de inserção e extração de lítios [37].

**Figura 1-7** - Sítios de ocupação dos lítios na fase (a)  $\alpha$ -,  $\varepsilon$ - (prismas trigonais) e (b)  $\delta$ - $Li_xV_2O_5$  (sítios tetraédricos) [37].



## 1.6 ESTRUTURA DE BANDAS

Como visto, o eletrocromismo é um fenômeno óptico acarretado por um processo eletroquímico. As alterações ópticas no material electrocrômico são geradas pelas mudanças na sua estrutura eletrônica, densidade de estados nas bandas de energia, através da inserção (ou extração) de elétrons e íons positivos, provenientes de reações eletroquímicas. Dessa forma, assim que o material electrocrômico interage com fótons de uma radiação externa eles são absorvidos ou não, dependendo da energia dos fótons e da distribuição eletrônica nas bandas de energia do sólido [18].

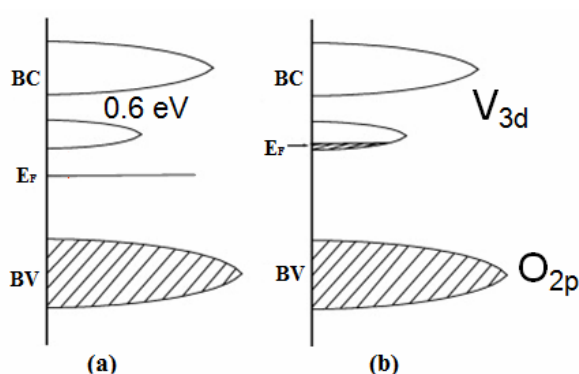
A distribuição dos elétrons inseridos em um material electrocrômico e a modulação das propriedades ópticas só podem ser explicadas através da estrutura de bandas eletrônicas do sólido electrocrômico. A partir disso, muitos trabalhos experimentais e teóricos foram realizados para se conhecer a estrutura de bandas dos óxidos electrocrômicos. O modelo

de banda rígida descrito por Granqvist contém os fundamentos básicos dos novos modelos formulados até o momento [4, 11, 18, 45].

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 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 (*split-off*), tem um V  $3d_{xy}$  e V  $3d_{yz}$  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 [10]. O *gap* óptico do  $V_2O_5$  quase-estequiométrico corresponde à energia entre o topo da banda O 2p e a separação (*split-off*) da banda V 3d. Isto está de acordo com a visão de que o material é basicamente um material de *band-gap* largo [46]. As inserções de elétrons popula os níveis de energia da banda 3d mais baixa. As transições ópticas podem ocorrer entre as bandas 2p-3d (transições interbandas) e entre as bandas 3d (mais baixa)-3d (mais alta) [18].

**Figura 1-8** – Esquema da estrutura de bandas para o  $V_2O_5$  não-intercalado (a) e intercalado (b) [Adaptado de 10].



A banda de absorção no infravermelho próximo provavelmente é devido à absorção de *small polaron*. A absorção é ampliada por desordem de rede que faz transições eletrônicas ocorrerem entre os sítios vizinhos com um diferencial significativo na energia [46]. Os *polarons* são centros de absorção óptica, onde ocorre a transferência de um elétron de um íon metálico reduzido, para um íon vizinho não reduzido, num processo conhecido como

*hopping* [41]. A banda de absorção no infravermelho próximo têm sido observada em vários estudos anteriores com a luz incidente polarizada ao longo de diferentes eixos cristalográficos nos cristais simples de  $V_2O_5$ . Trabalho 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  $V_2O_5$  [41]. Orbitais 3d vazios dos átomos V adjacentes para tais vacâncias são capazes de localizar os elétrons em excesso, que produz pares de  $V^{4+}$  nas proximidades da vacância. 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* [41]. Uma interpretação da absorção do infravermelho próximo em termos de efeitos *small polaron* é apoiada por numerosos estudos da condutividade elétrica em amostras de *splat cooled*, bem como em filmes feitos por evaporação, sputtering e deposição sol-gel [41].

Tendo isto em vista, procuramos alterar a estrutura dos filmes como-depositados por tratamentos térmicos externos, a diferentes temperaturas e em diferentes meios, oxidante e não oxidante.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 2.1.1 Deposição por Feixe Eletrônico

Os filmes de óxidos de vanádio foram evaporados em alto vácuo por bombardeamento de feixe eletrônico (*electron beam deposition*). Como substratos, foram utilizados placas de vidro recobertas com filme condutor elétrico e ópticamente transparente de óxido de índio dopado com estanho (ITO). Antes das deposições, os substratos foram limpos em banhos de ultra-som de soluções de acetona seguido de etanol absoluto, sendo posteriormente secados em placa quente para completa evaporação dos solventes e de água. Eles foram cortados com dimensões de 1 x 2,5 cm.

A técnica de deposição por feixe eletrônico consiste na aceleração e direcionamento de um feixe de elétrons, por meio de campos elétricos e magnéticos, para um cadinho de cobre refrigerado a água, contendo o óxido a ser evaporado, na forma de pastilha. A pastilha foi obtida a partir de prensagem uniaxial de 0,7g do pó de  $V_2O_5$  (MaTecK, 99,9%). As deposições dos filmes por feixe eletrônico foram feitas em um sistema da marca Balzers (EB327F). Os substratos foram presos num planetário girante, para garantir uma melhor uniformidade na espessura dos filmes. O sistema de deposição foi programado para uma taxa de evaporação de 1,0 Å/s e uma espessura de 1000 Å. Os parâmetros do feixe eletrônico foram: posição do feixe 3,5 L, frequência 4, corrente no filamento 45 A, tensão de aceleração do feixe 5 kV, corrente de controle de emissão 5,8 mA, amplitude longitudinal 1 e latitudinal 1,5, controle do foco do feixe 0,55. A pressão de trabalho na deposição foi de  $1,5 \times 10^{-5}$  mbar. Esta deposição foi realizada no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, no ano de 2007, pelos professores Dr. Jair Scarminio, Dr. Alexandre Urbano e Dr. Wido Herwig Schreiner.

#### 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 100, 200, 300 e 400 °C, em atmosfera de argônio (Ar), e 300 e 400 °C, em atmosfera de oxigênio (O<sub>2</sub>). Tais

temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas por conhecimento de resultados de trabalhos [18, 47] com temperaturas mais elevadas, 500 °C, com a mesma técnica de deposição realizada neste trabalho.

A atmosfera do forno foi previamente modificada após uma sequência de bombeamento a baixo vácuo e admissão de gás por três vezes (purga). Os aquecimentos foram realizados à taxa de 3 °C/min, permanecendo por 10 horas em cada uma destas temperaturas e resfriados na mesma taxa. Os tratamentos térmicos foram realizados sob um fluxo constante controlado em média de 100 bolhas/minuto do gás. Além do termopar do forno, um segundo termopar de *chromel alumel* foi colocado sob os filmes, para determinar a temperatura real das amostras. Ao final do resfriamento o processo foi controlado manualmente através da abertura de um compartimento no forno. O esquema da montagem experimental está na figura 2-1.

**Figura 2-1**– 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.



Os tratamentos em atmosfera inerte de argônio tiveram como objetivo reestruturar a estrutura cristalográfica dos filmes sem contudo alterar sua estequiometria. Já para as amostras tratadas em oxigênio o objetivo foi de permitir a reorganização cristalográfica e alterar a estequiometria dos filmes.

No total, entre os filmes CD e tratados termicamente, gerou-se 7 amostras, descritas na tabela 2-1.

Tabela 2-1 – Descrição dos filmes que foram estudados a partir do óxido de V.

<b>Tratamentos térmicos</b>		
<b>°C</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Atmosfera</b>
---*	---*	---*
100	10	Ar
200	10	Ar
300	10	Ar
400	10	Ar
300	10	O <sub>2</sub>
400	10	O <sub>2</sub>

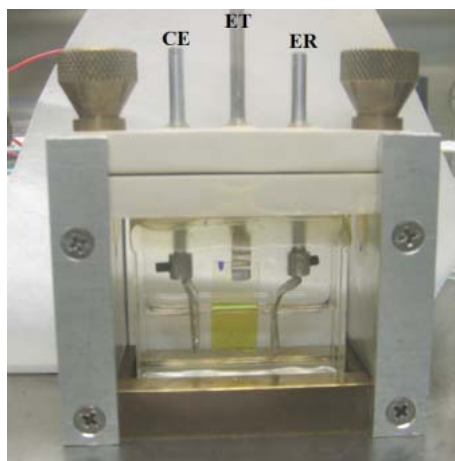
\*Como-depositado.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 2.2.1 Cella eletroquímica

As medidas optoeletroquímicas foram realizadas com uma cela, construída no Laboratório de Filmes e Materiais da Universidade Estadual de Londrina, mostrada na figura 2-2. O eletrodo de trabalho (ET) é o filme de óxido de vanádio, o contra-eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (ER) (quase-referência), ambos são de um fio de lítio metálico. Tal disposição permitiu que as medidas ópticas 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<sub>4</sub>) dissolvido em carbonato de propileno (PC) a uma concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Toda a preparação do eletrólito e a montagem da cela foram realizadas dentro de uma *dry-box* (MBRAUM UNIlab) em atmosfera de argônio ultrapuro.

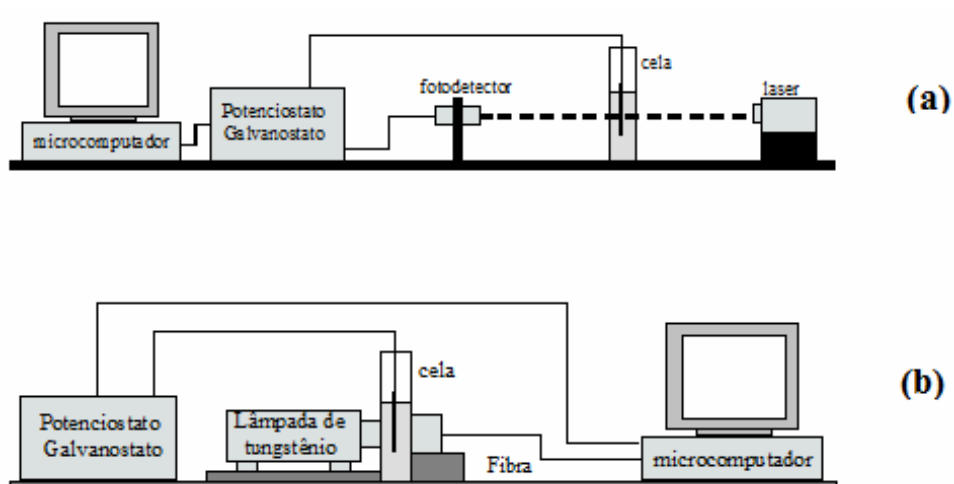
**Figura 2-2** - Cella eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletróquímica dos filmes estudados.



### 2.2.2 Bancada Optoeletróquímica

As caracterizações optoeletróquímicas foram realizadas em uma bancada contendo um potenciostato/galvanostato (VoltaLab10, Radiometer Analytical) e um sistema, figura 2-3 (a), para medidas da transmitância óptica em 632,8 nm, e na região espectral de 380 a 1000 nm, figura 2-3 (b).

**Figura 2-3** – Esquema (a) do sistema utilizado para as medidas optoeletróquímicas em 632,8 nm, e (b) do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (380 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 depois incidia sobre um fotodiodo de Si (UV-250BQ, EG&G), cujo sinal de tensão era enviado a entrada de sinal de conversão Analógico/Digital (AD) embutido no potenciostato/galvanostato.

Admitindo que a refletância do óxido seja desprezível, que é o que ocorre em filmes de óxidos metálicos [48], a absorvância,  $A$ , do filme foi calculada pela expressões:

$$A = -\log T \quad (2.1)$$

e, a transmitância óptica,  $T$ , por:

$$T = \frac{V_T - V_{T\ esc}}{V_{T\ claro} - V_{T\ esc}} \quad (2.2)$$

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

## 2.2.3 Técnicas de Caracterização dos Filmes

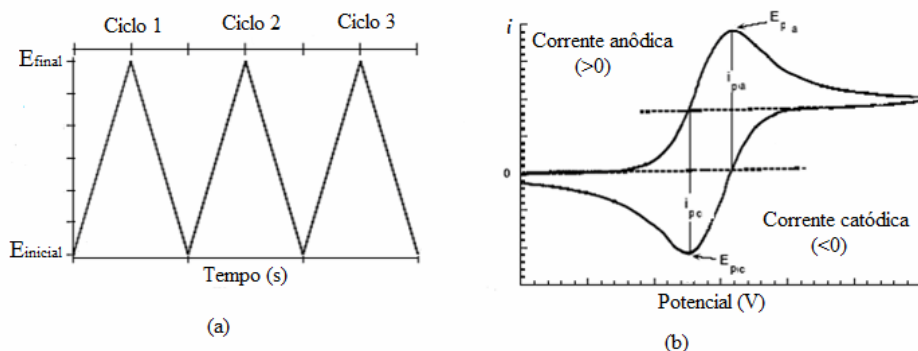
### 2.2.3.1 Voltametria Cíclica (VC)

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 (intercalação e deintercalação de íons lítio e elétrons), que ocorrem nos sítios localizados no interior da estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo [49]. Como a velocidade de varredura do experimento pode ser alterada, tal técnica pode ser aplicada a estudos tanto de reações lentas quanto rápidas.

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 [50]. A figura 2-4 (a) representa o potencial aplicado aos eletrodos de uma cela

eletroquímica e a resposta (corrente) obtida, figura 2-4 (b). A inclinação da curva  $E$  versus o tempo define a velocidade de varredura da voltametria.

**Figura 2-4**– Curvas de potencial aplicado na voltametria (a) e da resposta eletroquímica (b) [Adaptado de 50].



Os picos de corrente anódico e catódico estão relacionados com os processos que ocorrem nos eletrodos e obedecem a equação de Randles-Sevcik [51]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (2.3)$$

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,  $\nu$  é a taxa de varredura da voltametria e  $C$  a concentração da espécie ativa no interior do eletrólito.

Inicialmente, para cada amostra foram realizadas varreduras à taxa de 10,0 mV/s, com o potencial variando progressivamente entre potencial inicial (OCV) e 2,50 V versus Li|Li<sup>+</sup>, composta de 10 ciclos. Posteriormente, variou-se o potencial do OCV até 2,0 V versus Li|Li<sup>+</sup>. Por último, o potencial foi de 2,0 a 3,6 V versus Li|Li<sup>+</sup>, com o potencial catódico decrescendo progressivamente a partir do potencial de equilíbrio a taxa de varredura de 0,1 mV/s, composta de 2 ciclos. A baixa velocidade de varredura é devida ao fato da difusão e migração iônica no interior da estrutura dos eletrodos compósitos serem processos mais lentos.

As alterações ópticas provocadas durante as voltametrias foram observadas medindo-se a transmitância *in situ*, em 632,8 nm.

### 2.2.3.2 Espectroscopia óptica

Os espectros de transmitância óptica foram obtidos no intervalo de 350 a 1000 nm (Ocean Optics, PC 2000) nos filmes como-depositado e tratados termicamente e durante as medidas de intercalção/deintercalção. Usou-se uma lâmpada de tungstênio como fonte de luz. O estado claro (referência, 100%) foi calibrado, nas medidas não-eletroquímicas com a luz atravessando o substrato sem filme na seguinte sequência: ar, substrato (ITO+vidro), ar. Nas medidas optoeletroquímicas o estado claro foi determinado com a luz atravessando a cela eletroquímica na seguinte sequência: ar, cela, eletrólito, cela, ar. Enquanto que, o estado escuro (0%), para ambos, 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, substrato (filme+ITO+vidro), eletrólito, vidro da cela, ar.

### 2.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

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 detetor. No caso de amostras não condutoras, deve-se depositar um filme fino de metal sobre sua superfície. 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.

A microscopia MEV foi empregada para avaliação da morfologia superficial e da espessura. Utilizou-se o microscópio FEI Quanta 200 (Oregon - EUA) do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram recobertas por uma camada de ouro, esta camada é responsável por conferir condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens. As imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 30 kV. A medida foi feita no filme como-depositado.

### 2.2.3.4 Difração de raios X

A difratometria de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais. Um feixe colimado de raios X monocromático ao atingir os planos

atômicos do material em um ângulo  $\theta$ , 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 nos 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:

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

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

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, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os espectros foram coletados pela técnica de ângulo rasante. O intervalo de varredura  $2\theta$  foi de 10 a 70 °, com ângulo de incidência de 2°, passo angular de 0,04° e tempo de contagem de 3 s por ponto. A tensão e corrente usadas foram 40 kV e 50 mA, respectivamente.

#### 2.2.3.5 Espectroeletróquímica

A técnica de espectroeletróquímica é aplicável quando medidas espectroscópicas são realizadas na própria cela eletroquímica [52].

A utilização da espectroeletróquímica apresenta a vantagem da rápida correlação entre os dados eletroquímicos e espectroscópicos obtidos simultaneamente. Normalmente, durante a realização dos experimentos, as medidas espectroscópicas vão se alterando com a mudança das espécies eletrogeradas na camada de difusão, seja por sua formação ou consumo [53].

Uma voltametria cíclica foi realizada variando-se o potencial entre 2,0 e 3,6 V *versus*  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , com o potencial catódico decrescendo progressivamente a partir do potencial de equilíbrio (OCV) a taxa de varredura de 5 mV/s, composta de 2 ciclos. As medidas foram realizadas no segundo ciclo da voltametria, primeiramente na intercalação e depois na deintercalação, a cada 320 mV. Os espectros de transmitância óptica foram obtidos no intervalo de 350 a 1000 nm (Ocean Optics, PC 2000), simultaneamente à voltametria.

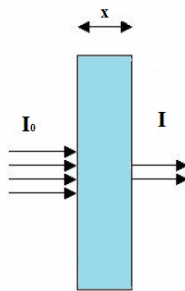
### 2.2.3.6 Gap óptico

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre um material de determinada espessura, parte da radiação é absorvida, outra parte é refletida, sendo que a intensidade do feixe que passa pelo material é diminuída por um fator que pode ser medido. Supondo que a refletância é próxima de zero, como na figura 2-5; ou seja, desprezando a refletância. Nesta situação, a intensidade de radiação incidente sobre o material é dada pela equação 2.5, conhecida como a lei de Lambert [54].

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente sobre o material,  $I$  é a intensidade transmitida,  $\alpha$  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. O fenômeno de absorção no ultravioleta-visível está relacionado diretamente ao fenômeno de transição eletrônica dos átomos que compõem o material.

**Figura 2-5-** Redução da intensidade de um feixe que passa através de um material de espessura  $x$ .



A transmitância é definida como a fração da radiação incidente transmitida pela amostra [54]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou} \quad T(\%) = \left( \frac{I}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (2.6)$$

Desta forma, a partir das equações 2.5 e 2.6 pode-se escrever:

$$\frac{I}{I_0} = T = e^{-\alpha x} \quad (2.7)$$

Assim,

$$\ln T = -\alpha x \quad (2.8)$$

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

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln T \quad (2.9)$$

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

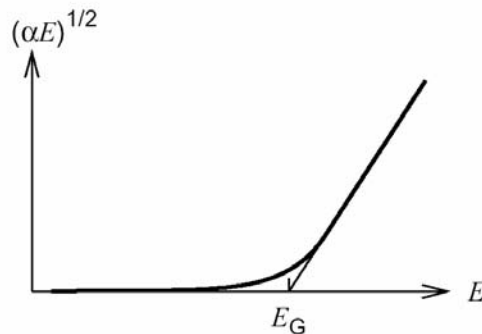
$$\alpha hv = B(hv - E_g)^n \quad (2.10)$$

onde  $B$  é uma constante,  $E_g$  é o *band gap* óptico,  $h$  é a constante de Planck, sendo  $E = hv$ , e  $n = 1/2, 1, 2, 3$ , dependendo do tipo de transição eletrônica [55]. Utilizamos  $n = 2$  na equação 2.10, indicando que ocorreram transições indiretas permitidas, como sugerido por Tauc *et. al.* [56, 57]. Uma transição semelhante ( $n = 2$ ) foi relatada em filmes finos de  $V_2O_5$  amorfos [55, 57]. A partir da equação 2.10 pode-se estimar a energia de *gap* óptico,  $E_g$ .

A absorção se dá por transição eletrônica entre estados ocupados na banda de valência e os estados vazios na banda de condução, assim a posição da borda de absorção é uma indicação do valor do *gap*.

O valor de  $E_g$  de um material amorfo é obtido da representação gráfica (figura 2-6) de  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $hv$  através da extrapolação da região linear de alta absorção até o ponto que corta o eixo das abscissas, isto é quando  $\alpha hv = 0$ .

**Figura 2-6** - Representação gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  [55].



#### 2.2.3.7 Cronopotenciometria (CP)

A cronopotenciometria é um experimento que permite avaliar a capacidade de carga intercalada num eletrodo e as transições de fase induzidas pela intercalação/deintercalação. Esta técnica consiste em aplicar uma corrente constante durante um determinado tempo, ou entre limites de potencial, entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, é registrada em função do tempo [58].

A cronopotenciometria foi utilizada com o objetivo de se medir a capacidade de carga e descarga dos eletrodos dos filmes. Os ciclos de cronopotenciometria foram feitos fixando um tempo de 5 horas para cada salto, o potencial variando entre 2,0 V e 3,6 V *versus*  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , e a corrente fixada em +1  $\mu\text{A}$ , para a deintercalação e -1  $\mu\text{A}$  para a intercalação do filme.

#### 2.2.3.8 Eficiência eletrocromica

As reações provocadas pela intercalação iônica nos filmes estudados alteram as características ópticas do filme e, então, a absorvância ou a densidade óptica ( $DO$ ) pode ser medida em função da quantidade de elétrons e íons inseridos no interior do eletrodo.

Dessa forma, a caracterização do efeito eletrocromico pode ser através da medida da eficiência eletrocromica,  $\eta$ , definida por:

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta \rho} = \frac{dA}{d\rho} \quad (2.11)$$

onde  $A$  é a absorvância óptica e  $\rho$  é a densidade de carga inserida no filme, em  $\text{mC}/\text{cm}^2$ , calculada por:

$$\rho = \frac{I.t}{S} \quad (2.12)$$

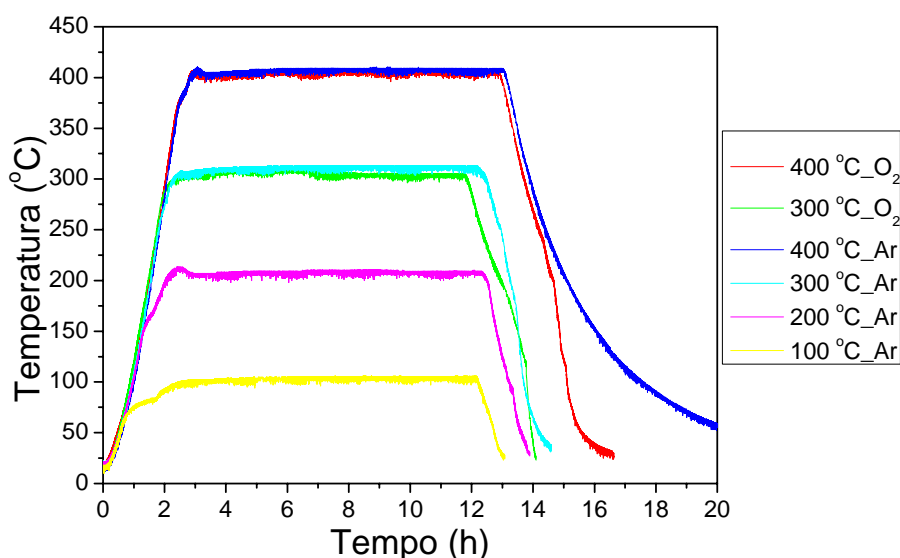
sendo  $I$  a corrente aplicada,  $t$  a duração da aplicação da corrente e  $S$  a área da porção do filme mergulhada no eletrólito (área ativa).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Na figura 3-1 são apresentados os gráficos do perfil das temperaturas de forno as quais os filmes foram submetidos.

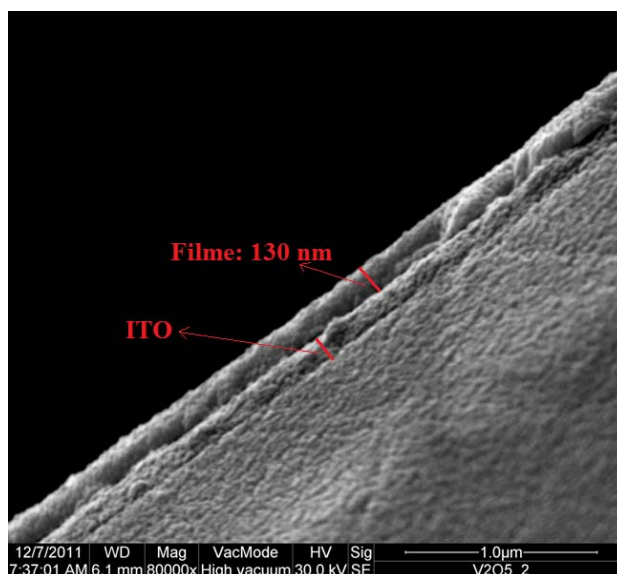
**Figura 3-1** – Temperatura do forno *versus* o tempo nos tratamentos térmicos a 100, 200, 300 e 400 °C, em argônio, e a 300 e 400 °C, em oxigênio.



#### 3.2 MEDIDA DA ESPESSURA

A figura 3-2 mostra a micrografia do conjunto: filme de óxido de V+ITO+vidro, onde pode-se calcular a espessura do filme de óxido de V, que é de 1300 Å (130 nm) para o filme como-depositado. Para fins de normalização e cálculo de volume e massa dos filmes, este será o valor da espessura considerado para os filmes tratados termicamente. Nota-se que o filme não possui uma estrutura morfológica definida parecendo bastante compactado. Na figura 3-2 pode-se observar claramente a separação: vidro, ITO e filme.

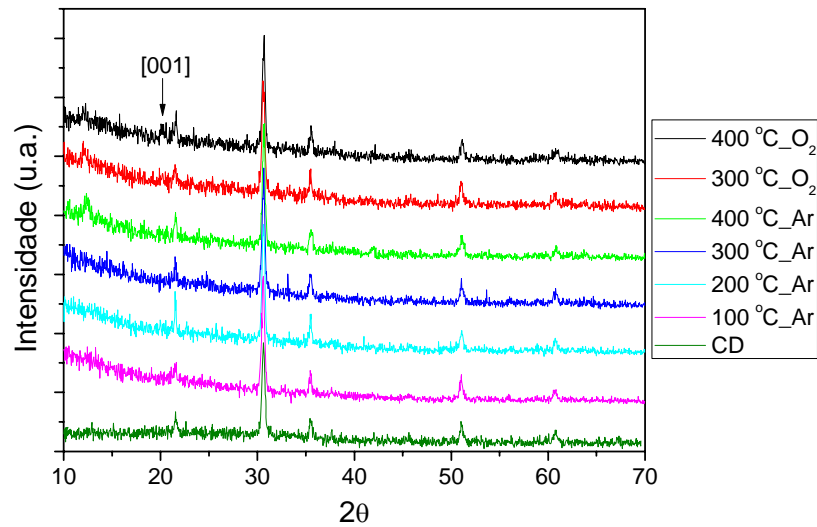
**Figura 3-2** – Microscopia eletrônica de varredura para o filme como-depositado. A linha vermelha delimita a espessura do filme (130 nm) e o ITO.



### 3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X dos filmes como-depositado e tratados termicamente são mostrados na figura 3-3. Só foi possível observar um pico referente ao plano [001] do óxido de V no filme tratado a 400 °C em oxigênio, em ~ 20,21°. Tal plano foi observado anteriormente por Benmoussa e colaboradores [59], para um filme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tratado a 400 °C depositado por sputtering, e também por Granqvist e Talledo [46], e por Scarminio *et. al.* [47] para um filme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tratado a 400 °C depositado por filamento aquecido. Nos outros filmes somente se observa picos de ITO. De um modo geral os difratogramas mostram que as estruturas dos óxidos que se formaram possuem baixa cristalinidade, já que nenhuma estrutura cristalina referente ao óxido de V foi observada.

**Figura 3-3** - Difratomogramas de raios X dos filmes de óxido de V estudados.



### 3.4 CELA EM CIRCUITO ABERTO

Na tabela 3-1 são mostrados os valores da área dos filmes mergulhada no eletrólito, denominada área ativa do filme, os potenciais em circuito aberto *versus* Li|Li<sup>+</sup> medidos na cela eletroquímica, as transmitâncias ópticas iniciais destes eletrodos em 632,8 nm, as temperaturas de tratamento térmico e as atmosferas reagente.

Observa-se que os potenciais de circuito aberto variam muito pouco entre os filmes como-depositado e tratados termicamente em qualquer atmosfera. Com exceção do filme tratado a 300 °C em argônio, onde o potencial medido foi de 2,644 V. Há uma variação na transmitância óptica, em 632,8 nm, a partir do filme como-depositado com aumento das temperaturas dos tratamentos térmicos nas diferentes atmosferas.

**Tabela 3-1** - Área ativa, potencial em circuito aberto inicial e transmitância inicial dos filmes de óxido de V.

Temperatura do tratamento térmico (°C)	Atmosfera	Área ativa (cm <sup>2</sup> )	Potencial inicial (V vs Li Li <sup>+</sup> )	Transmitância inicial (%)
---*	---*	1,475	3,527	91,8
100	Ar	2,21	3,430	94,3
200	Ar	1,82	3,460	87,3
300	Ar	1,32	2,644	86,7
400	Ar	1,56	3,568	87,9
300	O <sub>2</sub>	1,56	3,623	78,4
400	O <sub>2</sub>	1,35	3,552	87,1

\*Como-depositado.

### 3.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA

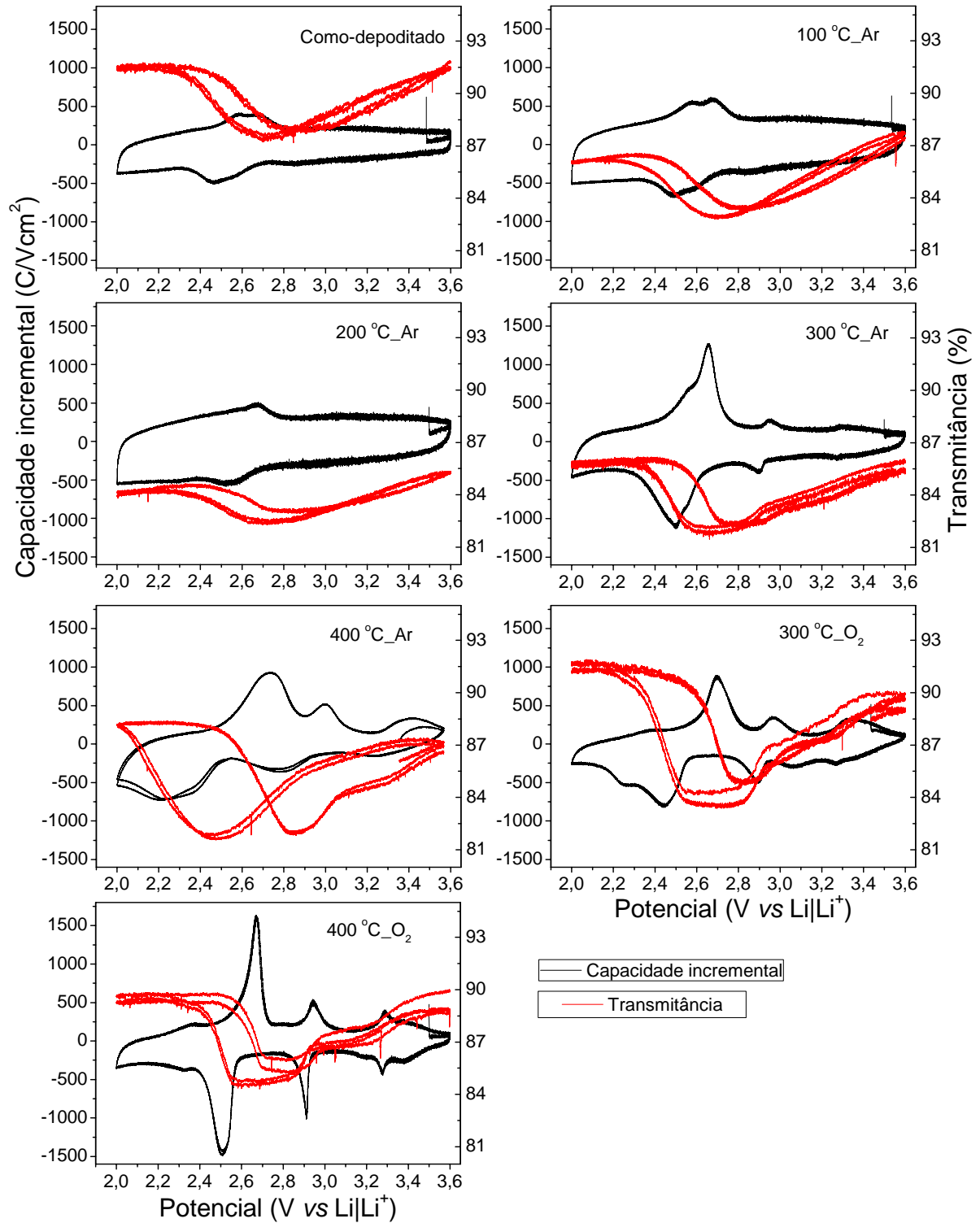
As curvas da voltametria cíclica, tendo como catodo das celas os filmes da tabela 3-1 em conjunto com o efeito eletrocromico correspondente, medido *in situ* pela transmitância ótica, em 632,8 nm, são mostradas na figura 3-4.

Os voltamogramas estão na forma de capacidade incremental *versus* o potencial aplicado (figura 3-4), que é dada por:

$$C_{incr} = \frac{i}{S.L.v} = \frac{i}{V.v} \quad (3.1)$$

onde  $i$  é a corrente fornecida,  $S$  a área ativa do filme,  $L$  a sua espessura ( $1,3 \times 10^{-5}$  cm) e  $v$  a taxa de varredura da voltametria cíclica (no caso 0,1 mV/s). Assim, a capacidade incremental é a corrente elétrica fornecida pela cela eletroquímica, normaliza no volume ativo do filme e na taxa de varredura da voltametria.

**Figura 3-4** - Capacidade incremental (linha preta) e a transmitância (linha vermelha), em 632,8 nm, versus potencial da cela para os filmes de óxido de V. Velocidade de varredura de 0,1 mV/s.



Há uma boa reprodutibilidade dos voltamogramas sob as ciclagens, mostrando que os filmes se comportam como eletrodo reversível para a intercalação e deintercalação do íon  $\text{Li}^+$ .

Os pares redox são associados às diferentes fases cristalinas dos óxidos  $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$  formadas durante a varredura das voltametrias [60, 61]. Ou seja, os voltamogramas apresentam picos catódicos e anódicos associados exclusivamente a inserção e extração de íons 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 V, já que seus formatos são condizentes com as referências [18, 62, 63, 64]. Já a irreversibilidade (diferença de carga dos processos catódicos e anódicos) ou perda do valor da capacidade específica com o número de ciclos de inserção/extração de íons de lítio está relacionada com a presença de sítios de inserção que aprisionam o lítio no interior do mesmo.

Os filmes como-depositado, tratados a 100 e 200 °C em argônio apresentam perfis semelhantes, com um ou dois picos de baixa intensidade e largos. O filme tratado a 400 °C em oxigênio apresenta voltamograma típico de eletrodos com estrutura cristalina, já que seus picos de corrente, catódicos e anódicos, são mais estreitos e definidos. Isto está condizente com os difratogramas de raios X, em que somente há pico referente ao óxido de V no filme tratado a 400 °C em oxigênio, indicando que os filmes possuem cristalinidade a curto alcance. Seus voltamogramas possuem quatro pares de picos de correntes, correspondentes a reações de redução (intercalação com potenciais de 2,32, 2,51, 2,91 e 3,28 V) e de oxidação (deintercalação de potenciais de 2,37, 2,67, 2,94 e 3,29 V). Os picos observados em 2,32 e 2,37 V, referentes às reações de redução e de oxidação, respectivamente, são largos e pouco intensos, e sua origem é desconhecida. O filme tratado a 300 °C em oxigênio também possui quatro pares de picos de corrente, correspondentes a reações de redução, em potenciais de 2,25, 2,44, 2,90 e 3,27 V, e de oxidação, em potenciais de 2,37, 2,70, 2,97 e 3,34 V. Sendo que a origem dos picos em 2,25 e 2,37 V é desconhecida. Os picos são mais largos no filme tratado a 400 °C em argônio por causa de defeitos, da falta de oxigênio, assim o filme é pouco cristalino. Portanto, parece que o filme possui deficiência de oxigênio, pois ao analisar a figura 3-4 vê-se que os filmes tratados em atmosfera de oxigênio são mais cristalinos do que os tratados em argônio.

Em todos os filmes pode-se perceber que conforme ocorre a 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 é o efeito da dupla coloração monocromática, referente ao óxido de V.

A variação na transmitância do filme tratado a 400 °C em argônio é “exótica”, a sua histerese (na transmitância) é muito grande. Enquanto que, no filme tratado a 400 °C em oxigênio as regiões da transmitância são mais definidas.

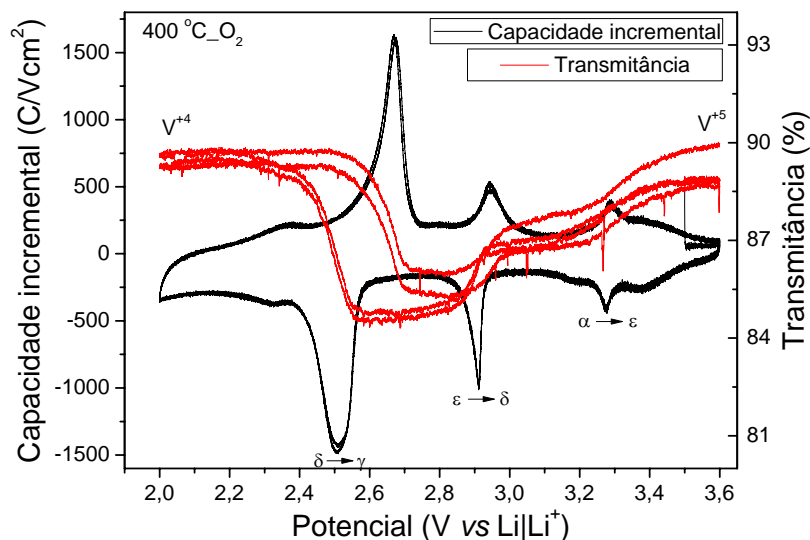
Para explicar a cinética da coloração catódica nos óxidos de V, têm sido propostos vários modelos [65, 66, 67]. Nos filmes de óxido policristalinos, um modelo é baseado em elétrons livres. Nos filmes amorfos, acredita-se que a absorção óptica ocorra por transições do tipo *small polaron*, criado pelos elétrons e íons intercalados, que difundindo para o interior do óxido, próximo a sítios  $V^{+5}$ , geram estados  $V^{+4}$  e deformam localmente a rede do óxido (*polaron*). A absorção óptica que ocorre entre estes 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  $E = h\nu$  é a energia do fóton. Assim, na realidade quem faz o filme mudar de cor é o elétron, já que ao intercalar íon e elétron, o vanádio recebe um elétron e reduz de  $V^{+5}$  para  $V^{+4}$ .

Analisando a curva do filme tratado a 400 °C em oxigênio, na figura 3-5, pode-se perceber que na intercalação, das transições de fase  $\alpha \rightarrow \varepsilon$  até  $\varepsilon \rightarrow \delta$ , [44], a transmitância do filme diminui nestas regiões, o óxido de V está reduzindo de  $V^{+5}$  para  $V^{+4}$ , ou seja o filme está escurecendo. Quando o potencial chega em  $\sim 2,8$  V há o máximo de variação na transmitância, correspondendo absorção de *polaron*, ao máximo dos centros de absorção; isto é há 50 % de  $V^{+5}$  e 50 % de  $V^{+4}$ . Conforme, continua intercalando íons de lítio, diminuindo o potencial, a transmitância do filmes aumenta das transições de fase  $\delta \rightarrow \gamma$  até o final da fase  $\gamma$ . Ao final da fase  $\gamma$  todo o filme reduziu para  $V^{+4}$  (100 % do vanádio é  $V^{+4}$ ), não há mais *small polarons* (aniquila os *small polarons*), o filme está claro já que não há mais centros de absorção de fótons, naquele comprimento de onda, 632,8 nm.

**Figura 3-5** - Capacidade incremental (linha preta) e a transmitância (linha vermelha), em 632,8 nm, *versus* potencial da cela para o filme tratado a 400 °C em oxigênio. Indicadas as transições de fase somente no processo de intercalação e os estados de oxidação inicial ( $V^{+5}$ ) e final ( $V^{+4}$ ).



Se todo o filme fosse eletroativo; ou seja, se o filme fosse muito bem ordenado, e assim todos os  $V^{+5}$  que existem no filme virasse  $V^{+4}$ , os picos na voltametria (figura 3-4) seriam mais intensos, já que a corrente aumentaria e consequentemente a carga também aumentaria.

A tabela 3-2 mostra os valores das transmitâncias óticas máxima e mínima, sua variação ( $\Delta T$ ), decorrentes do efeito electrocrômico pela aplicação das voltametrias cíclicas mostradas na figura 3-4, as densidades de carga dos eletrodos ( $\rho$ ) e as eficiências óticas médias ( $\eta$ ), calculadas pelas equações 2.12 e 2.11, respectivamente. Todos os resultados são para os filmes com taxa de varredura igual a 0,1 mV/s, no segundo ciclo das voltametrias.

**Tabela 3-2** - Valores máximos, mínimos e variação da transmitância óptica, densidade de carga intercalada no filme e eficiência óptica média obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados.

Temperatura do tratamento térmico		Transmitância			Densidade de carga intercalada	Eficiência óptica média
Atmosfera	(°C)	máxima	mínima	$\Delta T$		
		(%)			(mC/cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> /C)
---*	---*	91,88	87,22	4,66	16,72	0,02
Ar	100	87,80	82,79	5,01	22,89	0,32
Ar	200	85,36	82,27	3,09	25,63	0,23
Ar	300	86,20	81,66	4,54	34,97	0,03
Ar	400	88,40	81,55	6,85	20,23	0,29
O <sub>2</sub>	300	91,94	83,37	8,57	10,98	0,72
O <sub>2</sub>	400	90,00	84,37	5,63	18,15	0,25

\*Como-depositado.

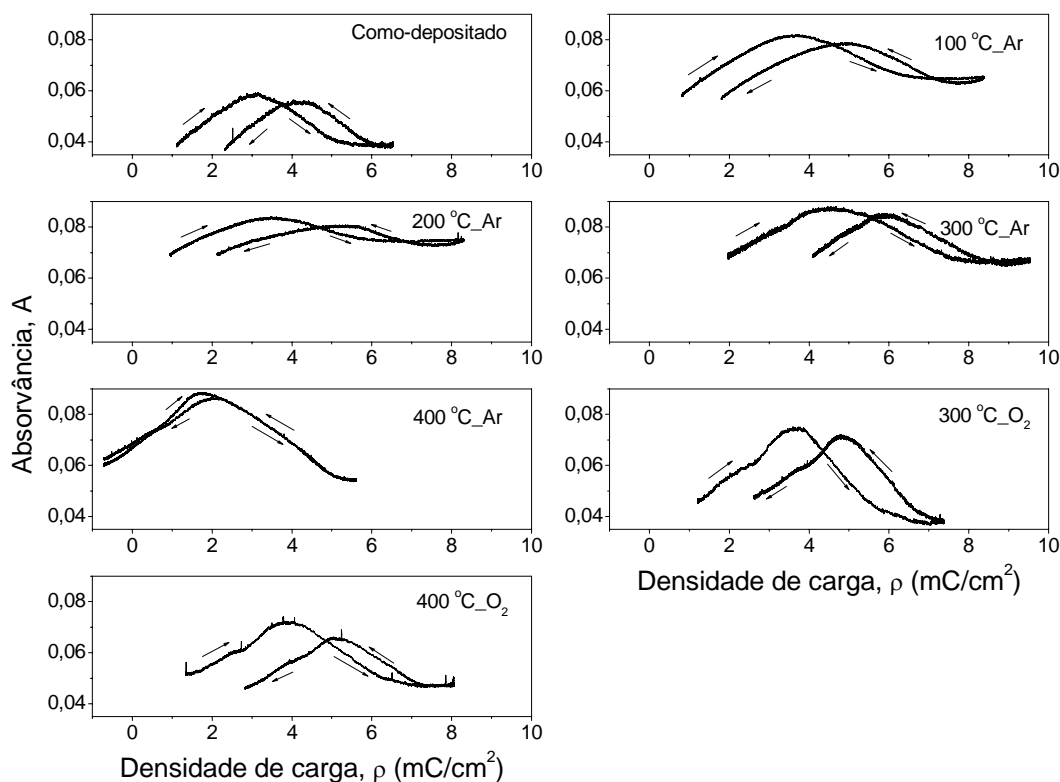
Analisando a tabela 3-2 observa-se também, que as variações nas transmitâncias são pequenas, isso já foi observado em trabalhos anteriores [18, 68, 69] para filmes de óxido de V. A maior variação entre as transmitâncias é do filme tratado a 300 °C em oxigênio, enquanto que a menor variação é para o filme tratado a 200 °C em argônio.

O filme que possui a menor eficiência óptica média corresponde ao filme como-depositado. Enquanto que, o filme com maior eficiência eletrocromica é o tratado a 300 °C em oxigênio. O filme que possui a maior densidade de carga intercalada é o filme tratado a 300 °C em argônio, já a menor é referente ao tratado a 300 °C em oxigênio.

Sabe-se que, a absorvância depende do comprimento de onda da radiação incidente, já que ocorre por transições eletrônicas e de fônons nas bandas de energia do sólido. Por sua vez, elas são determinadas pela composição e a estrutura cristalina do óxido, que muda continuamente com a intercalação/deintercalação de íons de lítio no material. Com estes processos é formado um óxido de composição  $Li_xV_yO_z$ , onde x varia continuamente durante a voltametria cíclica.

Como a eficiência óptica (eficiência eletrocromica,  $\eta(\lambda)$ ) mede a taxa de variação da absorvância em função da quantidade de carga inserida/retirada do eletrodo (equação 2.11), pode-se obter uma curva da dependência da eficiência óptica com a carga inserida ou, equivalentemente, com o potencial de intercalação, como mostrado na figura 3-6. Na figura 3-6 observa-se que em um mesmo processo de intercalação a absorvância dos filmes varia, primeiramente ela aumenta e depois diminui, enquanto que no processo de deintercalação ocorre o contrário. Tais variações na absorvância estão representadas por setas.

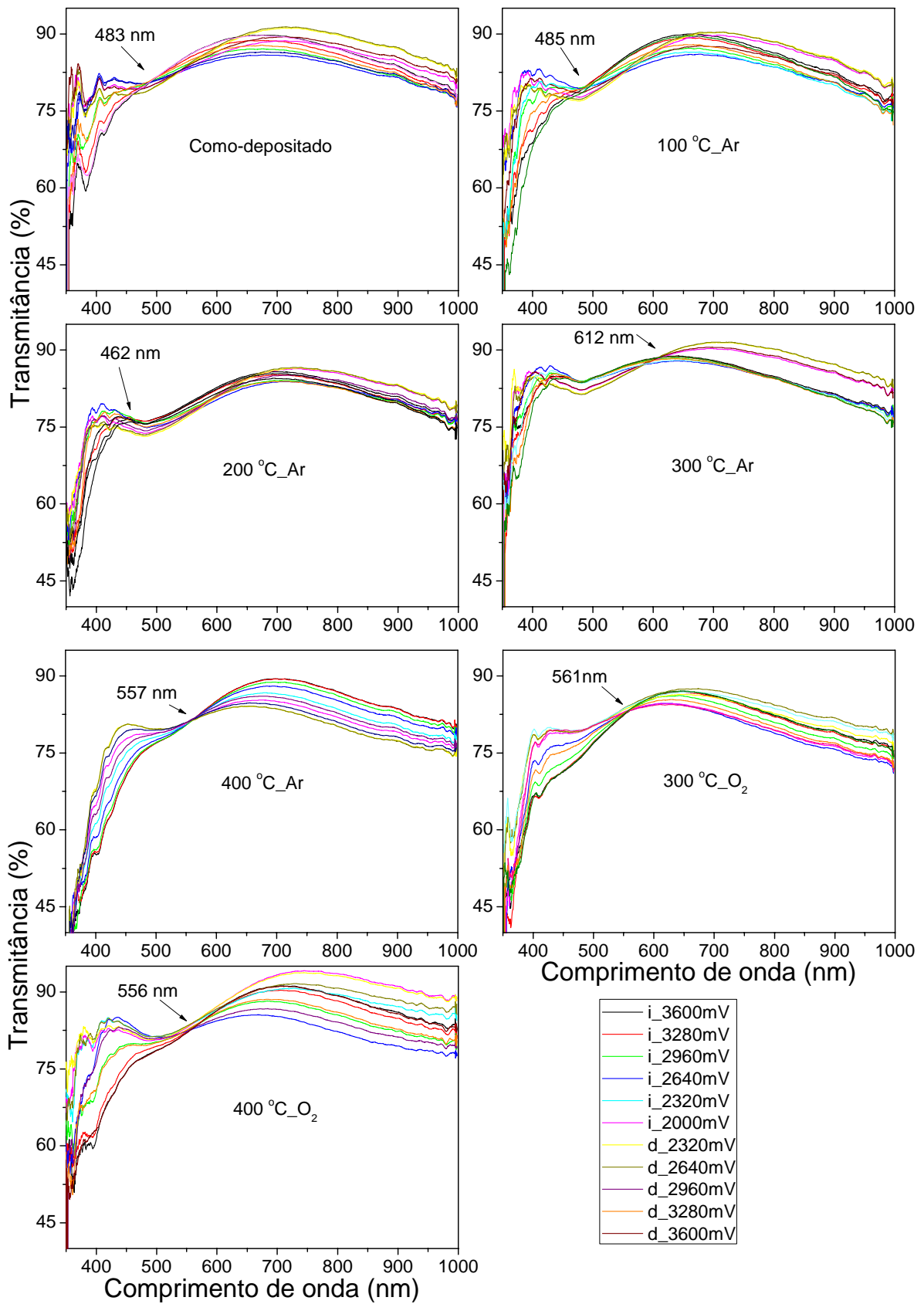
**Figura 3-6** – Absorvância óptica *versus* a densidade de carga para os filmes estudados, referentes ao segundo ciclo de carga/descarga na voltametria. A taxa de varredura é de 0,1 mV/s. As setas indicam a intercalação e deintercalação nos eletrodos.



### 3.6 ESPECTROELETROQUÍMICA

A figura 3-7 mostra a transmitância em função do comprimento de onda, para a intercalação (de 3,6 a 2,0 V) e a deintercalação (de 2,0 a 3,6 V) dos filmes estudados. Observam-se pontos de cruzamento nas curvas, que dividem o espectro entre regiões de alta (2,1 a 3,5 eV) e de baixa energia (1,1 a 2,1 eV). A divisão do espectro em alta e baixa energia deve-se aos processos de absorção óptica diferentes. Enquanto em baixas energias fótons são absorvidos segundo o modelo de *small polaron*, em altas energias os fótons são absorvidos por transições eletrônicas segundo o modelo de banda rígida [10]. Este é o efeito de dupla coloração espectral, referente ao óxido de V. Os ruídos em alta energia, na figura 3-7, provavelmente são referentes a má qualidade do equipamento utilizado nas medidas, naquela região do comprimento de onda.

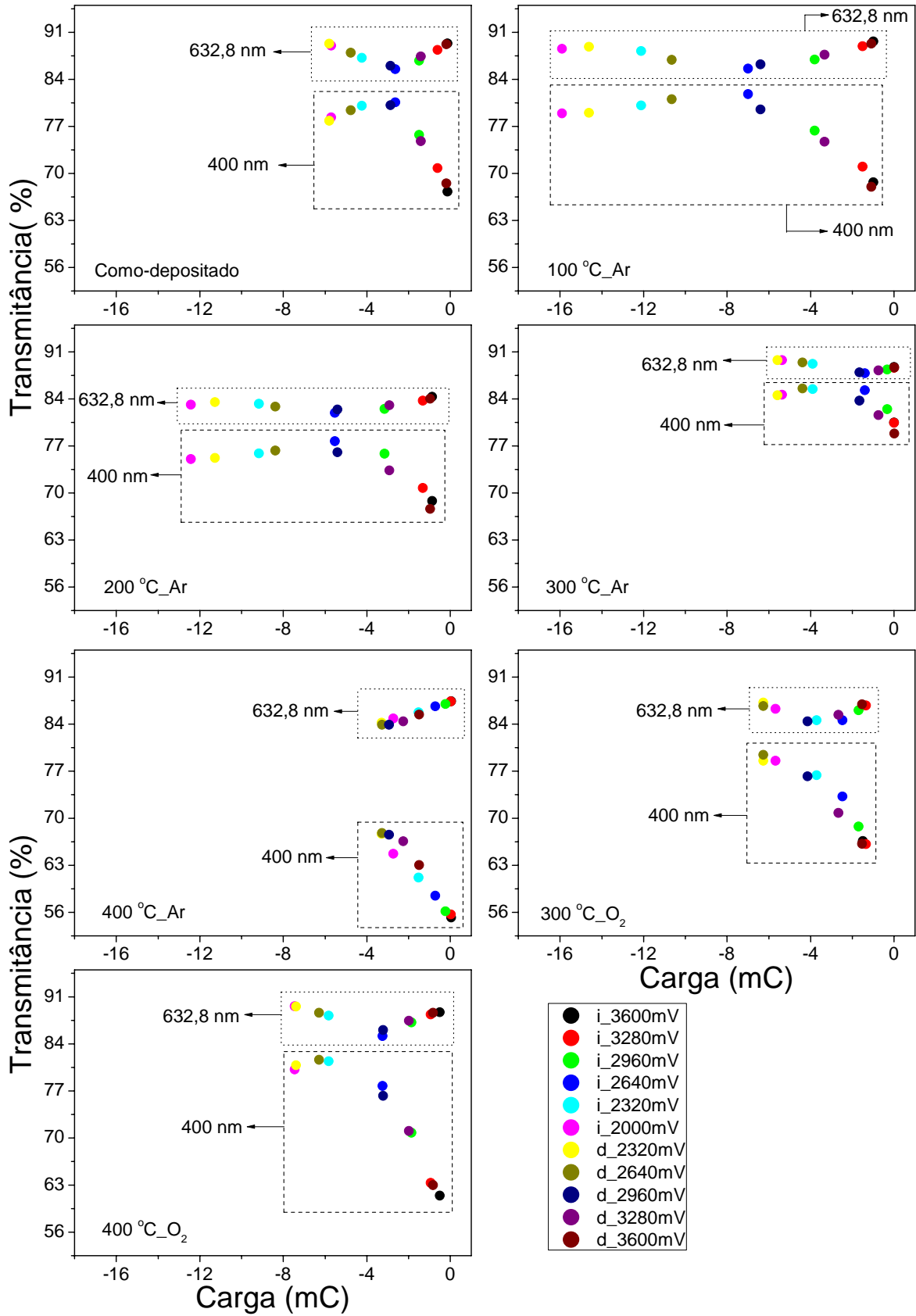
**Figura 3-7** – Transmitância em função do comprimento de onda. Na legenda i corresponde a intercalação e d a deintercalação. As setas indicam o ponto de cruzamento.



As curvas da figura 3-7 estão rotuladas pelo potencial eletroquímico no qual foi obtido o espectro. Para cada valor de potencial uma quantidade de carga foi intercalada nos filmes. 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 (1,9 eV), pois além de todos os fótons do intervalo se comportarem da mesma maneira, pode-se comparar os resultados com os obtidos na voltametria cíclica, ou seja, com o efeito da dupla coloração monocromática. Para a análise da transmitância em função da carga em altas energias foi escolhido aleatoriamente a radiação em 400 nm (3,1 eV), visto que, numa boa aproximação, todos os fótons neste intervalo comportam-se da mesma maneira.

O gráfico da figura 3-8 mostra o comportamento da transmitância, num ciclo completo de carga e descarga, para fótons de energias 400 e 632,8 nm. Observa-se que para 632,8 nm todos os filmes exibem a dupla coloração monocromática, já para 400 nm os filmes como-depositado e tratados em argônio até 200 °C exibem também dupla coloração monocromática, enquanto os filmes tratados em 300 e 400 °C em argônio e oxigênio não exibem dupla coloração monocromática. A dupla coloração espectral refere-se ao fato de que as variações de transmitância em altas e baixas energias são opostas para um mesmo processo redox. Isso pode ser verificado a partir de 0,000 C de carga para todas amostras. Nota-se que a partir de 50% de carga há o clareamento para fótons de 632,8 nm e escurecimento para fótons de 400 nm, mas como dito acima, apenas para algumas amostras. No gráfico da figura 3-8 é possível observar e confrontar as capacidades de carga e as variações de transmitância espectral (em alta e baixa energias). A variação na transmitância é maior para fótons de 400 nm do que de 632,8 nm.

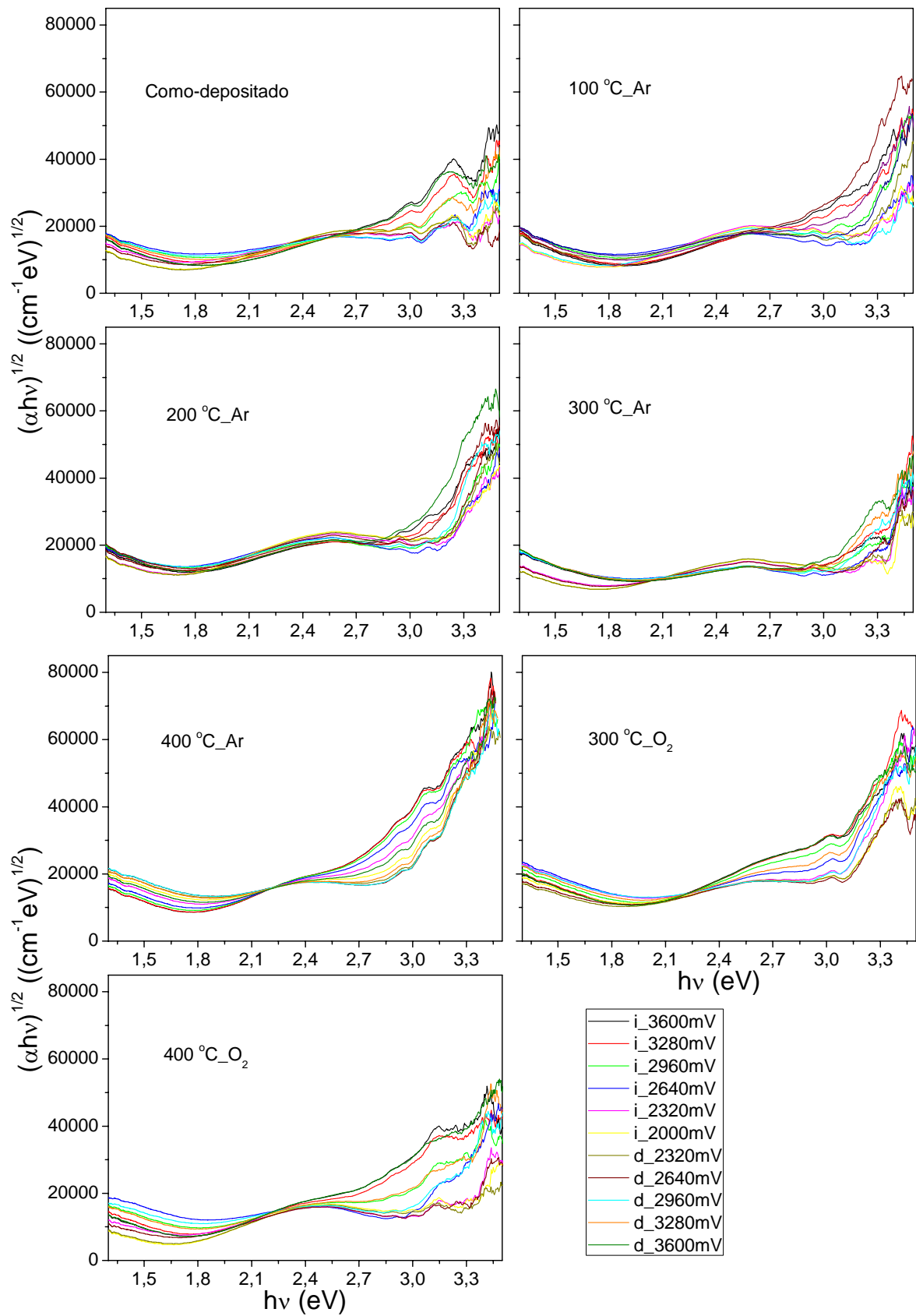
**Figura 3-8** - Transmitância em função da carga. Na legenda i corresponde a intercalação e d a deintercalação.



No cálculo do coeficiente de absorção utilizou-se a equação 2-10, considerando que todos os filmes possuem a mesma espessura, já que eles são do mesmo lote de deposição, mesmo sabendo que a espessura muda com os tratamentos térmicos. Tal mudança não é da ordem de uma grandeza, já que nos espectros de raios X não foi observado mudança aparente. Logo, foram normalizados todos os filmes (todas as equações) em 130 nm.

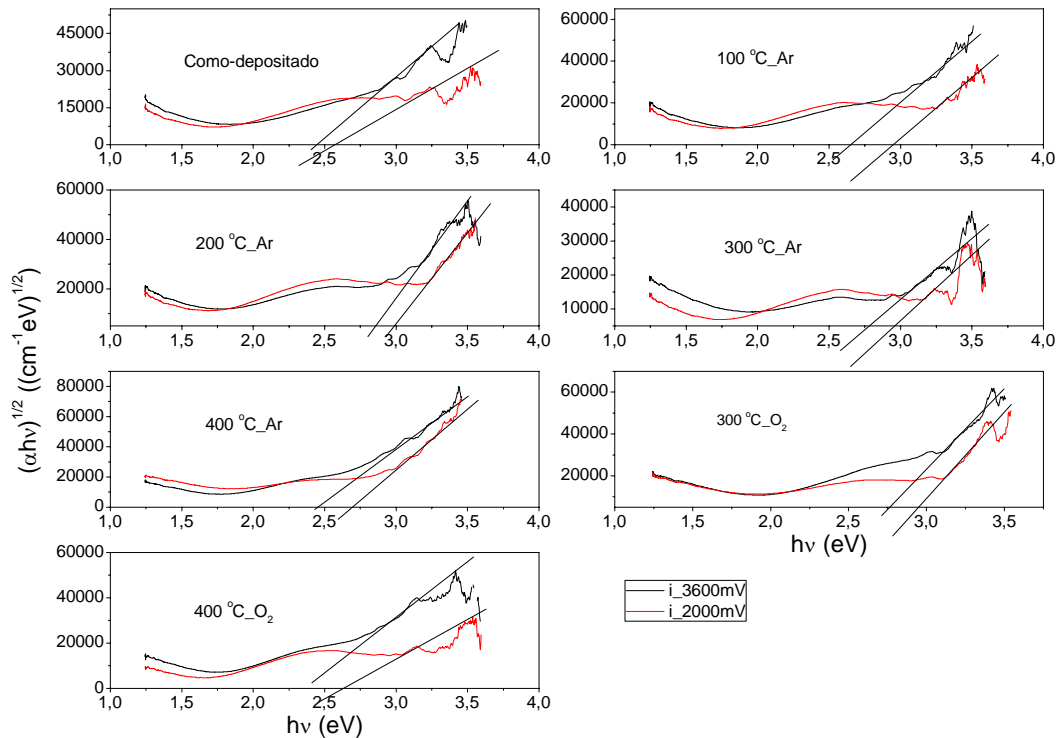
A figura 3-9 mostra o comportamento de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$ , para a intercalação (de 3,6 a 2,0 V) e a deintercalação (de 2,0 a 3,6 V) nos filmes estudados. Observa-se, para todas as amostras, que na região de baixas energias  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  se mantém aproximadamente constante, enquanto que na região de altas energias  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  varia linearmente com a energia  $h\nu$  do fóton incidente. Tal fato está de acordo com a literatura, para filmes de óxido de V [10, 70, 71].

**Figura 3-9** – Curva de  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $hv$ . Na legenda i corresponde a intercalação e d a deintercalação.



Para o cálculo da energia de *gap* utilizou-se o potencial máximo e mínimo da intercalação dos filmes, a partir da figura 3-9. E extrapolou-se uma reta até o ponto que corta o eixo das abscissas ( $\alpha h\nu = 0$ ), como mostra a figura 3-10.

**Figura 3-10** – Extrapolação de uma reta até o ponto que corta o eixo das abscissas ( $\alpha h\nu = 0$ ).



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

Tabela 3-3 – Energia de *gap*.

Tratamento térmico		$E_g$ (eV)	
Temperatura (°C)	Atmosfera	2,0 V	3,6 V
---	*	2,53	2,45
100	Ar	2,93	2,65
200	Ar	2,98	2,86
300	Ar	2,95	2,80
400	Ar	2,70	2,45
300	O <sub>2</sub>	2,97	2,78
400	O <sub>2</sub>	2,75	2,34

\*Como-depositado.

O filme tratado a 200 °C em argônio apresentou o maior valor de  $E_g$ , tanto para o potencial de 2,0 V (quando o filme está totalmente intercalado) quanto para 3,6 V. Enquanto que os menores valores de  $E_g$  são para os filmes como-depositado, em 2,0 V, e tratado a 400 °C em oxigênio, em 3,6 V.

A variação de  $E_g$  com o tratamento térmico após o crescimento dos filmes podem estar associados a uma transição de fase durante o crescimento do  $V_yO_z$ . De acordo com as referências [10, 71, 72, 73]  $E_g$  do  $V_2O_5$  varia entre 2,3 e 2,8 eV. Portanto, os valores da tabela 3-3 são condizentes com a literatura. Contudo, não se podem considerar tais valores de  $E_g$ , já que nem todas as curvas de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  na região de altas energias varia exatamente linearmente com  $h\nu$ .

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 a 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 [74, 75, 76]. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do *gap* óptico é relacionada à absorbância pela equação 2.10. Assim, a absorção também obedece uma dependência exponencial de acordo com a regra de Urbach, que prevê [74, 77]:

A largura dos estados localizados pode ser expresso pela seguinte relação,

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_e}\right) \quad (3.3)$$

onde  $\alpha_0$  é uma constante e  $E_e$  é a energia de Urbach, que pode ser avaliado como a largura dos estados localizados. Valores da  $E_e$  para filmes como-depositados de  $Al_2O_3$  dopados com  $V_2O_5$  foram calculados a partir da inclinação de  $\ln \alpha$  *versus* energia, enquanto  $E_e = (d \ln \alpha / dh\nu)^{-1}$ .

Para semicondutores amorfos, a curva de absorção em função da energia pode ser dividida em duas regiões características. A região de baixa energia, correspondente ao infravermelho e infravermelho-próximo está associada a interações da radiação incidente com oscilações da rede (fônons). As regiões de média e alta energia, correspondente ao

visível, ultravioleta-próximo e ultravioleta estão associadas a transições eletrônicas no sólido. Portanto, as variações no coeficiente de absorção óptica nas regiões de média e alta energia estão correlacionadas com o *gap* de energia entre as bandas de valência e condução [78].

Após a inserção de elétrons e íons de lítio nos filmes de  $V_2O_5$ , a concentração de elétrons,  $n_e$ , nos filmes aumenta. Quando  $n_e$  é pequeno, o nível de Fermi está localizado abaixo da banda de condução. Com o aumento da concentração de elétrons,  $n_e$ , o nível de Fermi sobe para perto da parte inferior da banda de condução. Quando a concentração de elétrons  $n_e$  é maior do que um valor crítico  $N_c$ , o nível de Fermi entra na banda de condução. O valor crítico  $N_c$  pode ser estimado usando o critério de Mott [10, 79]:

$$N_c^{1/3} a_0^* \approx 0.25 \quad (3.4)$$

onde  $a_0^*$  é o raio de Bohr efetivo, dada pela expressão

$$a_0^* = \frac{h^2 \varepsilon_0 \varepsilon^M}{\pi e^2 m_c^*} \quad (3.5)$$

sendo  $h$  a constante de Plank,  $\varepsilon_0$  a permissividade do espaço livre,  $\varepsilon^M$  a constante dielétrica estática da rede hospedeira,  $e$  a carga do elétron, e  $m_c^*$  a massa efetiva, que pode ser obtida a partir da equação  $\varepsilon_{\text{inf}} m_c^* = 1.4m$ , onde  $\varepsilon_{\text{inf}}$  é a constante dielétrica óptica, e  $m$  é a massa de repouso do elétron. Para o  $V_2O_5$ , utilizando os dados a partir do valor relatado por Parker et. al. [80], o  $N_c$  calculado é de cerca de  $2,3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  [10].

Quando a concentração de elétrons  $n_e$  é maior do que  $N_c$ , o nível de Fermi está na banda de condução. Nas circunstâncias, o nível de Fermi pode ser expresso como  $(h^2/8\pi^2 m_c^*) K_F^2$ , onde  $K_F$  é a magnitude do vetor de onda. No nível de Fermi, é  $(3\pi^2 n_e)^{1/3}$  [10].

Para a alta concentração de elétrons  $n_e$  acima do valor crítico  $N_c$ , a diferença de absorção óptica aumenta por causa da mudança acima do nível de Fermi. Em seguida, o *gap* óptico pode ser escrito como [10]:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} \quad (3.6)$$

onde  $E_{g0}$  é a diferença óptica para a  $V_2O_5$  não-litiado, e  $\Delta E_g^{BM}$  é mudança Burstein-Mott (BM), e é expressa como [10, 81, 82]:

$$\Delta E_g^{BM} = \left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_{vc}^*} \right) (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (3.7)$$

sendo  $m_{vc}^*$  a massa efetiva, que satisfaz a expressão:  $(m_{vc}^*)^{-1} = (m_c^*)^{-1} + (m_v^*)^{-1}$ .

Teoricamente, o alargamento do *gap* não é apenas atribuído ao efeito Burstein-Mott [81, 82]. Segundo a teoria de semicondutores, o montante  $\Delta E_g (= E_g - E_{g0})$  do alargamento do *gap* sobre a inserção de íons de lítio e elétrons pode ser escrita como [10]:

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{BM} + \Delta E' = \Delta E_g^{BM} + \hbar \sum_c (k_F, \omega) - \hbar \sum_v (k_F, \omega) \quad (3.8)$$

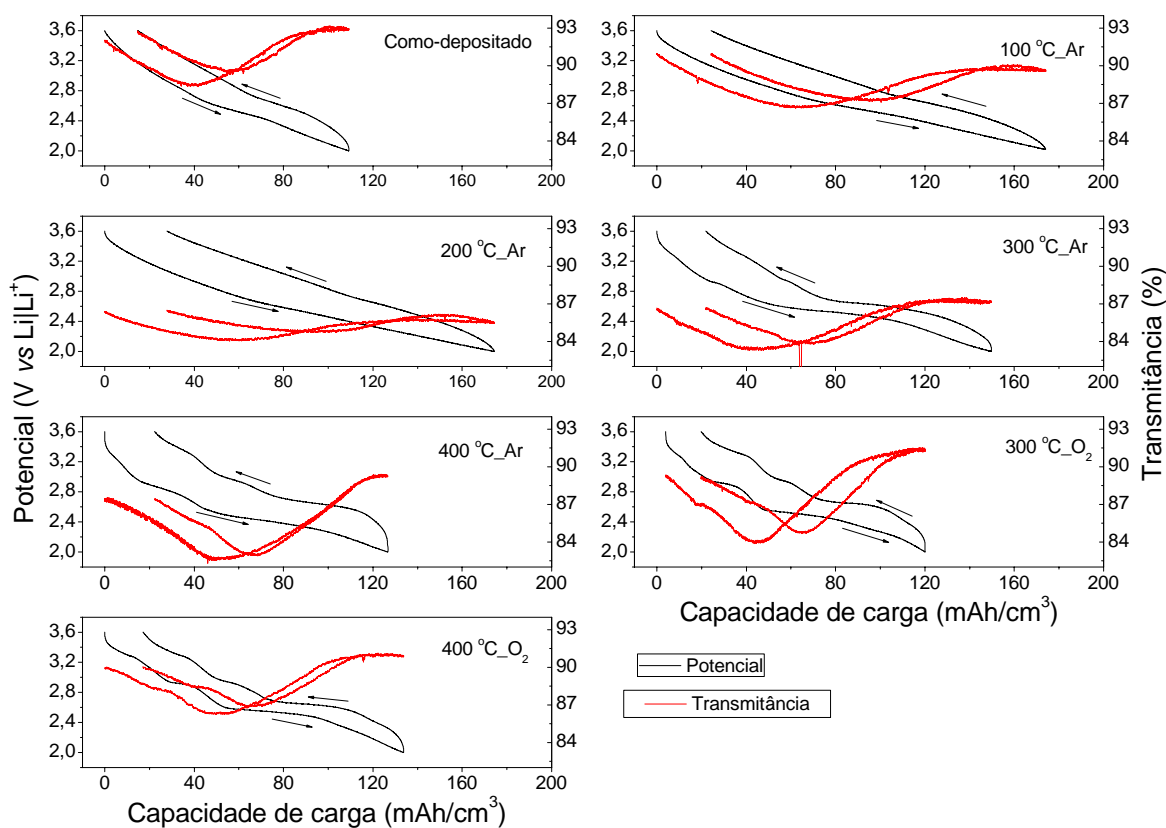
onde  $\Delta E_g^{BM}$  significa a mudança Burstein-Mott, que é devido a um bloqueio dos mais baixos estados na banda de condução e, portanto, uma ampliação da  $E_g$ , enquanto que  $\Delta E'$  é atribuída à interação de elétrons e da impureza, que tendem a diminuir o *gap* [10].

Dessa forma, o efeito Burstein-Mott ocorre quando ocorre um alargamento da banda óptica proibida para valores de maior energia quando a densidade de elétrons aumenta. Quando a concentração de portadores aumenta, a energia de Fermi move-se para dentro da banda de condução formando uma “cauda” na banda que resulta na ocupação completada dos estados abaixo da banda de condução. Assim, transições opticamente estimuladas para estes estados não podem ocorrer e a banda óptica proibida do material aumenta [83].

### 3.7 CRONOPOTENCIOMETRIA

A figura 3-11 mostra as curvas de carga e descarga galvanostáticas, a  $1 \mu A$ , em função da capacidade de carga dos eletrodos, e as correspondentes variações na transmitância, em 632,8 nm, medidas simultaneamente *in situ*, para os filmes estudados.

**Figura 3-11** – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* a capacidade de carga intercalada e deintercalada dos filmes de óxido de V. Velocidade de varredura de 5 mV/s. As setas indicam a intercalação e a deintercalação.



Os eletrodos de filmes de óxido de V estudados apresentaram baixa capacidade de intercalação em relação à referência [18], que apresentou capacidade de carga em torno de 400 mAh/cm<sup>3</sup> para o filme de óxido de V como-depositado pela mesma técnica de deposição aqui estudada, e a referência [64], neste caso os filmes de óxido de V, amorfos e cristalinos, foram depositados de uma solução sol-gel e tratados termicamente.

Observa-se que mesmo com a diminuição do potencial, na intercalação de íons e elétrons no filmes, a transmitância diminui e aumenta. Tais variações na curva são provavelmente decorrentes às transições de fase do óxido de V. As curvas do potencial *versus* a capacidade de carga para os filmes tratados a 300 e 400 °C em oxigênio são as mais cristalinas, já que 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<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [18]. Os platôs indicam a presença de fases mistas, enquanto que os saltos

as de fase única [18, 84]. Já as curvas de carga e descarga apresentam um decaimento monotônico para os eletrodos como-depositado e tratados a 100 e 200 °C em argônio.

De acordo com a literatura [18, 44], após o primeiro ciclo da cronopotenciometria os filmes de óxido de V não apresentam platôs e saltos, logo apresentam um aspecto de amorfo. Contudo, para todos os filmes, isso não ocorre, ou seja, no segundo ciclo as curvas continuam parecidas com o primeiro ciclo, as curvas são reprodutíveis. Muito provavelmente isso ocorra por que os filmes estudados nesse trabalho foram de um range de potencial de 3,6 a 2,0 V. Já em alguns artigos [44, 47, 46] o potencial vai até 1,8 V, sendo que depois desse potencial há a fase  $\omega$ , a partir da qual o filme não é mais reversível.

Os resultados das eficiências ópticas, médias em 632,8 nm, estão listados na tabela 3-4.

**Tabela 3-4** - Eficiência óptica dos filmes estudados obtidos na cronopotenciometria.

Temperatura do tratamento térmico		Eficiência óptica na intercalação
Atmosfera	(°C)	(cm <sup>2</sup> /C)
---	*	0,91
Ar	100	0,77
Ar	200	0,56
Ar	300	0,40
Ar	400	1,55
O <sub>2</sub>	300	1,86
O <sub>2</sub>	400	0,75

\*Como-depositado.

A pior eficiência óptica na intercalação é para o filme tratado a 300 °C em argônio e a melhor é para o tratado a 300 °C em oxigênio.

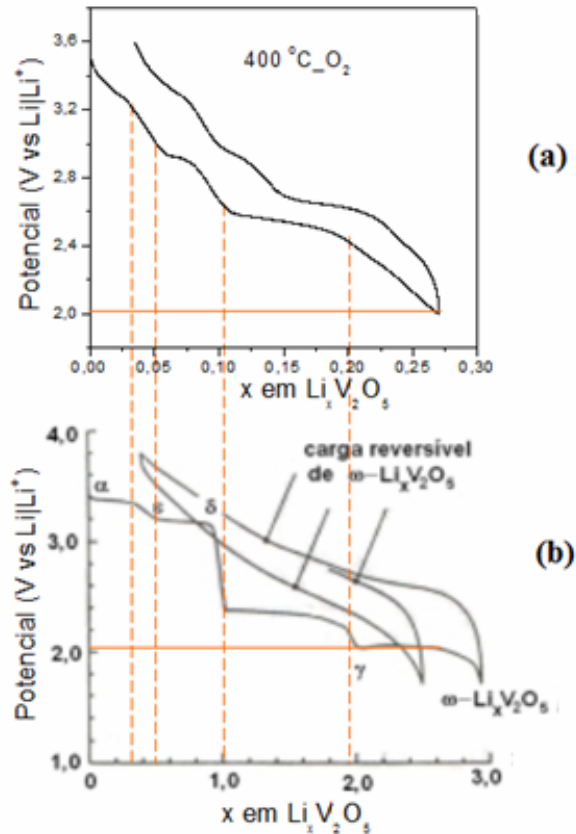
O potencial pode ser mostrado em função da concentração molar iônica por fórmula atômica; isto é pela estequiometria  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , onde:

$$x = \frac{QM}{F\rho LS} \quad (3.9)$$

sendo  $Q$  a carga inserida no filme,  $M$  a sua massa molar (181,88 g/mol para  $\text{V}_2\text{O}_5$ ),  $F$  a constante de Faraday (96485,3399 C/mol),  $\rho$  a densidade do filme (3,36 g/cm<sup>3</sup>),  $L$  a espessura do filme (1,3 x 10<sup>-5</sup> cm) e  $S$  a área do filme mergulhada no eletrólito. Só será mostrado o gráfico do potencial *versus* a quantidade de íons de lítio, em  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , dada pela

equação 3.9, do filme tratado a 400 °C em oxigênio, já que sua curva é referente a um filme cristalino.

**Figura 3-12** – Comparação entre os resultados obtidos para o filme tratado a 400 °C em oxigênio (a) e os resultados da literatura [44] (b).



A figura 3-12 mostra a comparação entre os resultados experimentais obtidos para o filme tratado a 400 °C oxigênio (a) e os resultados da literatura (b). Observa-se que a proporção de x em Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas duas curvas é a mesma. Na figura 3-12 (a) o ombro formado entre  $0,01 \leq x \leq 0,035$  pode ser atribuído a transição de fase  $\alpha \rightarrow \varepsilon$ . O pequeno salto entre  $0,035 \leq x \leq 0,05$  corresponde a fase  $\varepsilon$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Entre  $0,05 \leq x \leq 0,075$  está ocorrendo a transição de fase  $\varepsilon \rightarrow \delta$ . O grande salto entre  $0,075 \leq x \leq 0,1$  corresponde a fase única  $\delta$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A última fase formada no filme tratado a 400 °C oxigênio foi  $\gamma$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ela começa a ser formada quando  $x > 0,1$  e se completa em  $x = 0,2$ .

Como o filme tratado a 400 °C em oxigênio é o mais cristalino e se assemelha com a literatura, [44], (figura 3-12), ele será tomado como base para o cálculo da quantidade de material eletroativo.

Supondo que a estequiometria do filme seja  $V_2O_5$ , para sabermos o número de moléculas de  $V_2O_5$  presentes no filme tem-se primeiramente que encontrar o valor de sua massa molar ( $M_{V_2O_5}$ ). Como a massa molar de V vale 50 g/mol e a massa molar de O vale 16 g/mol. Então,  $M_{V_2O_5} = 181,88$  g/mol. A massa presente no filme será dada por:

$$m_{V_2O_5} = \rho.V \quad (3.10)$$

onde  $\rho$  a densidade do filme ( $3,36$  g/cm<sup>3</sup>) e  $V$  é o volume do filme, que pode ser encontrado pelo produto da espessura do filme ( $L=1,3 \times 10^{-5}$  cm) com  $S$ , a área do filme mergulhada no eletrólito. Considerando o filme tratado a  $400$  °C em oxigênio  $S=1,35$  cm. Assim,  $m_{V_2O_5} = 5,89 \times 10^{-5}$  g. Portanto,

$$\begin{array}{l} 181,88 \text{ g} \text{ ---- } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \\ 5,89 \times 10^{-5} \text{ g} \text{ ---- } y \text{ moléculas} \end{array}$$

$y=1,95 \times 10^{17}$  moléculas de  $V_2O_5$ . Portanto, há  $1,95 \times 10^{17}$  moléculas de  $V_2O_5$  presentes no filme.

Sabendo que ao mesmo tempo em que são intercalados íons de lítio na estrutura do material intercala-se elétrons, a quantidade de íons de lítio que são intercalados no filme será dada com a expressão:

$$Q = n.e \quad (3.10)$$

onde  $Q$  é a carga inserida no filme e  $e$  é a carga do elétron ( $1,6022 \times 10^{-19}$  C). Considerando o filme tratado a  $400$  °C em oxigênio, a carga máxima intercalada foi de  $Q = 0,00681$  C. Assim,  $n = 0,42 \times 10^{17}$  íons de lítio. Para sabermos a porcentagem do filme que estamos utilizando ao intercalar esse número de lítio:

$$\begin{array}{l} 1,95 \times 10^{17} \text{ ---- } 100\% \\ 0,42 \times 10^{17} \text{ ---- } z \\ z = 22 \% \end{array}$$

Desta forma, estará utilizando 22% do filme tratado a 400 °C em oxigênio, ao colocar 1 elétron e 1  $\text{Li}^+$  na estrutura do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Se na verdade todo o filme fosse intercalado; ou seja, se a estrutura do filme fosse cristalina, bem ordenada, conseqüentemente sem defeitos, conseguiria intercalar  $1,95 \times 10^{17}$  íons de lítio no material. Assim, estaria utilizando 100 % do filme. Portanto,  $1,95 \times 10^{17}$  é o que teoricamente o filme deveria receber.

Porém, ao comparar os dados experimentais (do filme tratado a 400 °C em oxigênio) com a literatura [44], percebemos que na realidade estamos colocando dois elétrons e dois íons de lítio em cada  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Portanto, na realidade está utilizando a metade da porcentagem encontrada anteriormente; ou seja 11% da capacidade que o filme poderia ter. Desta forma, 11 % do filme é eletroativo ( $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ) e 89 % é não eletroativo ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Esta porcentagem é pequena pois o filme não é perfeitamente cristalino, sua cristalinidade é de curto alcance e não de longo alcance, ou seja há muito defeito no filme. Tal porcentagem explica a diferença de proporção na quantidade de íons de lítio do filme tratado a 400 °C em oxigênio e em relação a literatura, e também explica a baixa variação na transmitância observada nas figuras 3-4 e 3-11 e na tabela 3-2. Por isso que a quantidade de íons de lítio no filme está “deslocada” em um fator de 10 com relação à literatura. Ou seja, no nosso caso a fase  $\gamma$  é em  $x = 0,2$  e não em  $x = 2$ , como na literatura [44].

Nos artigos em que  $x = 2$  ( $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ) há uma maior variação na transmitância do filme. Mesmo no nosso caso em que há uma baixa variação na transmitância ainda, como na literatura [44], ocorre o fenômeno do eletrocromismo, aparecendo o efeito de dupla coloração referente ao óxido de V, pode ser observado na figura 3-11.

Comparando a figura 3-11 com a 3-12 observa-se que em  $x \sim 1$  há o máximo de centros de cor absorvendo fótons, centros de absorção; isto é há 50% de  $\text{V}^{+5}$  e 50% de  $\text{V}^{+4}$ .

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes finos de óxido de V depositados pela técnica de evaporação por feixe eletrônico e posteriormente tratados a 100, 200, 300 e 400 °C, em atmosfera de argônio, e a 300 e 400 °C, em atmosfera de oxigênio, foram usados como eletrodos de intercalação iônica de uma cela eletroquímica. Foram estudadas as propriedades de intercalação e as propriedades electrocrômicas destes eletrodos, com o intuito de investigar o comportamento de eletrodos destes filmes frente ao fenômeno da dupla coloração, monocromática e espectral, e sua capacidade de intercalação.

Análise de estrutura cristalina dos filmes por difratometria de raios X mostraram que somente foi identificado o plano [001] do  $V_2O_5$  cristalino, no filme tratado a 400 °C em oxigênio. Portanto, ele apresenta baixa cristalinidade, de longo alcance. Desta forma, os outros filmes são amorfos ou nanocristalinos.

Verifica-se, a partir do filme como depositado, que com aumento da temperatura de tratamento térmico ocorrem mudanças na variação da transmitância óptica e na capacidade de carga intercalada nos filmes. Observa-se que há duas duplas colorações: espectral e monocromática.

A transmitância monocromática (632,8 nm = 1,9 eV) tomada em conjunto com a voltametria cíclica dos filmes mostrou que todos os filmes são à base de óxido de V, visto presença do efeito de dupla coloração óptica em todas as amostras. 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 de  $\epsilon \rightarrow \delta$  o filme escurece ( $Li_1V_2O_5$ ) e de  $\delta \rightarrow \gamma$  o filme 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. Com a inserção de carga no filme, elétrons vindos do circuito externo se alocam e populam o nível 3d do V, aumentando o *gap* óptico do filme, o que explica seu clareamento. Enquanto para baixas energias o filme escurece com a intercalação iônica, para altas energias o filme clareia. Esse é o efeito de dupla coloração óptica espectral. Com a intercalação de íons  $Li^+$  os filmes como-depositado e os tratados a 100 e 200 °C exibem dupla coloração óptica em altas e baixas energias, enquanto os filmes tratados em 300 e 400 °C, em  $O_2$  ou Ar, exibem dupla coloração óptica apenas em baixas energias, uma vez que em altas energias a transmitância satura no estado claro. O modelo de banda rígida de absorção óptica

parece não ser adequado para explicar a dupla coloração em altas energias para amostras com baixo ordenamento cristalográfico.

A absorção espectral é explicada pela teoria de Burstein-Mott. Analisando esta dupla coloração pode-se perceber variação em altas e baixas energias. Há certa dúvida na literatura quanto a baixa energia, mas nossos dados indicam que a variação nesta região é devido a saturação *small polaron*. Apenas dois estados de oxidação de vanádio ( $V^{+5}$  e  $V^{+4}$ ) foram observados após a intercalação. Os resultados confirmam que o eletrocromismo anódico de filmes finos de  $V_xO_y$  é devido ao *blue-shift* da borda de absorção e o eletrocromismo catódico surge a partir da absorção de *small polarons* em  $V_xO_y$ . Os valores do *gap* óptico estão em boa concordância com aqueles obtidos na literatura.

O filme tratado a 300 °C em oxigênio foi o que apresentou a mais alta eficiência eletrocromica, devido à combinação de alto contraste óptico e baixa capacidade de carga. Enquanto que, os filmes tratados a 100 e 200 °C em argônio, foram os que possuíram a maior capacidade de carga ( $\sim 180 \text{ mAh/cm}^3$ ), sendo candidatos a serem utilizados em eletrodos de microbaterias.

Nem todo o filme é eletroativo, ou seja, não é totalmente cristalino para intercalar todos os íons de lítio. Isto ocorre porque a estrutura do filme deve provavelmente apresentar defeitos. Se o filme fosse bem ordenado, cristalino, haveria mais canais difusionais (sítios) para alojar os íons de lítio. Contudo, num geral a estabilidade e a relativa mudança nas propriedades ópticas fazem do óxido de V um candidato potencial na construção de dispositivos eletrocromicos, como um eletrodo opticamente passivo; ou seja, aquele eletrodo que possui baixa variação na transmitância e uma capacidade de intercalar e deintercalar íons de lítio e elétrons.

## REFERÊNCIAS

- 
- [1] LINDEN, D.; REDDY, T.B., *Handbook of Batteries*, New York, McGraw-Hill, 2002.
- [2] LEE, J-H; HAN, K-S.; LEE, B-J; et al., *Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> films for lithium rechargeable microbattery in an aqueous solution by electrochemical reflux method. Electrochimica Acta*, v. 50, p. 467-471. 2004.
- [3] SOUZA, E. A.; LANDERS, R.; TABACNICKS, M. H.; et al., *Cathodic behavior of co-sputtered Cu/V oxides thin films. Electrochimica Acta*, v. 51, p.5885-5891. 2006.
- [4] GRANQVIST, C. G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [5] LIU, P.; LEE, S.H.; TRACY, C. E.; TURNER, J. A.; PITTS, J.R.; DEB, S. K. *Electrochromic and chemochromic performance of mesoporous thin-film vanadium oxide. Solid State Ionic*, v. 165, p. 223– 228. 2003.
- [6] GALY, J. *Vanadium pentoxide and vanadium-oxide bronzes structural chemistry of single (S) and double (D) layer M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases. Journal of Solid State Chemistry*, v. 100, (2), pp. 229-245, 1992.
- [7] GU, G.; SCHMID, M.; CHIN, P.; MINETT, A.; FRAYSSE, J.; KIM, G.; ROTH, S.; KOZOLV, M.; MUNOZ, E.; BAUGHMAN, R. H. *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofibre sheet actuators. Nature Materials*, v. 2, p. 316-319. 2003.
- [8] KRUSIN-ELBAUM, L.; NEWNS, D. M.; ZENG, H.; DERYCKE, V.; SUN, J. Z.; SANDSTROM, R. *Room-temperature ferromagnetic nanotubes controlled by electron or hole doping. Nature*, v. 431, p. 672-676. 2004.
- [9] CHEN, W.; XU, Q.; HU, Y. S.; MAI, L. Q.; ZHUN, Q. Y. *Effect of modification by poly(ethylene oxide) on the reversibility of insertion/extraction of Li<sup>+</sup> ion in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel films. Journal of Materials Chemistry*, v. 12, p. 1926-1929. 2002.
- [10] WU, G.; DU, K.; XIA, C.; KUN, X.; SHEN, J.; ZHOUN, B.; WANG, J.; *Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation. Thin Solid Films*. vol. 485, p. 284-289. 2005.
- [11] GRANQVIST, C. G.; et al. *Advances in chromogenic materials and devices. Thin Solid Films*, v. 518, p. 3046-3053, 2010.
- [12] PATIL, P. S. *Gas-chromism in ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. Bulletin of Material Science*, v. 23, n. 4, p. 309-312, 2000.
- [13] GALVÃO, J. R. e SCARMINIO, J. *Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições. Química Nova*, v. 26, n. 4 2003.
- [14] MALTA, M.; et. al. *Electrochemical and chromogenic relaxation processes in polyaniline films. Polymer*, v. 43, p. 5895-5901, 2002.

- 
- [15] IS, O. D.; et. al. *A new imine coupled pyrrolecarbazolepyrrole polymer: electro-optical properties and electrochromism*. **Polymer**, v. 51, p. 1663-1669, 2010.
- [16] URBANO, A. et. al. *Electrochromism in lithiated nickel oxide films deposited by rf sputtering*. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2269-2273, 2001.
- [17] AZENS, A. et. al. *Electrochromism of Cr oxide films*. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3059-3061, 1999.
- [18] 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.
- [19] SILVA, P. R. C. *Estudo da difusão química de íons Li<sup>+</sup> em filmes finos de materiais de intercalação*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina. 2006.
- [20] 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.
- [21] FRANZ, W. *Einfluss lines elektrischen feldes auf eine optische absorptions kante*. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 13, p. 484-489. 1958.
- [22] 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.
- [23] DEB, S. K. *A novel electrophotographic system*. **Applied Optics**, v. 8, p. 192-195. 1969.
- [24] 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.
- [25] SAIDI, M.Y.; BARKER, J. Composite cathode formulation effects on the discharge characteristics of lithium rechargeable cells based on V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. **Solid State Ionics**, [S.l.], v. 78, p. 169-173, 1995.
- [26] FAUGHNAN, B. W.; CRANDALL, R.S. *Optical properties of mixed-oxide WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> electrochromic films*. **Applied Physics Letters**, v. 31, p. 834-836. 1977.
- [27] KIM, H.-K.; SEONG, T.-Y.; YOON, Y. S.. *Structural study of amorphous vanadium oxide films for thin film microbattery*. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 21, n. 2, p. 754-759, 2003.
- [28] WATANABE, T.; et al. *Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes*. **Solid State Ionics**, v. 151, p. 313-320, 2002.
- [29] FOSSATTI, D.. *Dispositivo eletrocromico híbrido constituído por polianilina sulfonada e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Paraná. 2006.

- 
- [30] 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.
- [31] GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G. A.; et. al. *Recent advances in electrochromics for smart windows applications*. **Solar Energy**, v. 63. n. 4, p.199-216. 2008.
- [32] ROSÁRIO, A. V. *Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Tese doutorado em Química. Universidade de São Carlos. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. 2002.
- [33] BEKE, S. *A review of the growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films from 1885 to 2010*. **Thin Solid Films**, v. 159. p.1761-1771. 2011.
- [34] PECQUENARD, B.; GOURIER, D.; BAFFIER, N. *EPR identification of Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases generated by chemical and electrochemical lithium intercalation in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. **Solid State Ionics**, v. 78, p. 287-303. 1995.
- [35] RAO, K. J.; PECQUENARD, B.; GIES, A.; LEVASSEUR, A.; ETOURNEAU, J. *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.
- [36] OLIVEIRA, J. T. D. *Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por sputtering reativo*. Dissertação de mestrado. Universidade de Santa Maria. 2006.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] REZENDE, A. R. *Eletroinserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. 2009.
- [40] 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.
- [41] SCARMINIO, J.; URBANO, A.; MORAES, M. A. B.; ROUXINOL, F. P.; TRASFERETTI, B. C. *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.

- 
- [42] BATES, J. B.; GRUZALSKI, G. R.; DUDNEY, N. J.; LUCK, C. F.; YU, X. H. *Rechargeable thin films lithium microbatteries*. **Solid State Technology**, v. 36, p. 59-64. 1993.
- [43] BATES, J. B.; DUDNEY, N. J.; LUBBEN, D. C.; GRUZALSKI, G. R.; KAWAK, B. S.; YU, X. H.; ZUHR, R. A. *Thin film rechargeable lithium batteries*. **Journal of Power Sources**, v. 54, p. 58-62. 1995.
- [44] WHITTINGHAM, M. S. *Lithium batteries and cathode materials*. **Chemical Reviews**. v. 104 p. 4271-4301. 2004 .
- [45] COGAN, S. F. et al. *Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide*. **Journal of Applied Physics**. v. 66, n. 3, p. 1333-1337, 1989.
- [46] 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.
- [47] SCARMINIO, J.; SILVA, P. R. C.; URBANO, A.; GELAMO, R. V.; ROUXINOL, F. P.; MORAES, M. A. B. *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.
- [48] WANG, J.; BELL, J. *Influence of deposition temperature on electrochromic properties of sputtered WO<sub>3</sub> thin films*. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 43, p. 377-391. 1996.
- [49] MOREIRA, A. L. *Caracterização estrutural e eletrointercalação de íons lítio em compósitos V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/gelatina*. Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. 2004.
- [50] COSTA, R. G. F. *Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido*. Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. 2006.
- [51] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. **New York: John Wiley & Sons**, v. 718. 1980.
- [52] DANIEL, D. *Desenvolvimento de células espectroeletroquímica em fluxo e sua aplicação analítica ao estudo e a determinação de derivados fenotiazínicos*. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. 2004.
- [53] WINTER, E. *Influência de compostos carboxílicos e íons metálicos na degradação de neurotransmissores*. Tese de Doutorado em Química - Universidade de Campinas. 2007.
- [54] ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. **Oxford University Press: Oxford-London**, 5º edição. 1994.
- [55] SAKATA, H.; KIKUCHI, T.; QIU, H. H.; SHIMIZU, H.; AMANO, M. *Electrical and optical properties of r.f.-sputtered amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-MoO<sub>3</sub> films*. **Journal of Materials Science: Materials in electronics**. v. 10, p. 643-648. 1999.
- [56] PLATT, J.; GRIGORIVICI, R.; VANCU, A. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. **Physica Status Solidi**, v. 15, p. 627-637. 1996.

---

[57] WOOD, D. L.; TAUC, J. *Weak absorption tails in amorphous semiconductors*. **Physical Review B**, v. 5, n. 8. 1982.

[58] 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.

[59] BENMOUSSA, M.; IBNOUELGHAZI, E.; BENNOUNA, A.; AMEZIANE, E. L. *Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films*. **Thin Solid Films**, v. 265, p. 22-28. 1995.

[60] 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.

[61] 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, p. 535-546. 2006.

[62] 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.

[63] 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.

[64] SURCA, A. et. al. *Ex situ and in situ infrared spectroelectrochemical investigations of  $V_2O_5$  crystalline films*. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 1, p. 232-242. 1999.

[65] 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.

[66] SCHIRMER, O. F.; WITTEWER, V.; BAUR, G.; BRANDT, G. *Dependence of  $WO_3$  electrochromic absorption on crystallinity*. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 124, 5, p. 749-753. 1997.

[67] 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.

[68] LIM, Ju Wan et. al. *High electrochromic performance of co-sputtered vanadium-titanium oxide as a counter electrode*. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 93, p. 2069-2074. 2009.

[69] 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.

- 
- [70] AITA, C. R.; LIU, Y-L; KAO, M. L.; HANSEN, S. D. *Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide*. **Journal of Applied Physics**. v. **60**, p. 749. 1986.
- [71] AVANSI, W.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, C.; LEITE, E.R.; MASTELARO, V. R. *Local structure study of vanadium pentoxide 1D-nanostructures*. **Journal of Nanoparticle Research**. p. 1-10. 2011.
- [72] SAKURAI, Y; OKADA, S.; YAMAKI, J.; OKADA, T. *Electrochemical behavior of amorphous  $V_2O_5(-P_2O_5)$  cathodes for lithium secondary batteries*. **Journal of Power Sources**, v. 20, p. 173- 177. 1987.
- [73] WU, Q.-H. *Photoelectron spectroscopy of intercalation phases: Na and Li in  $V_2O_5$  thin films and  $LiMn_2O_4$* . Dissertação de Ph. D. 2003.
- [74] URBACH, F. *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*. **Physical Review**. v. 92, p. 1324.1953.
- [75] WOOD, D. L.; TAUC, J. *Weak absorption tails in amorphous semiconductors*. **Physical Review B**. v. **5**, nº 8. 1972.
- [76] CAPIZZI, M.; FROVA, A. *Optical gap of strontium titanate (Deviation from Urbach tail behavior)*. **Physical Review Letters**. v. 25, nº 18. 1970.
- [77] 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.
- [78] GALVÃO, J. R. *Estudo das modificações microestruturais e mecânicas de filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H irradiados com íons de  $N^+$  e  $Xe^{++}$* . Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.
- [79] MOTT, N. F. *Metal-insulator transitions*. **Barnes and Nobel**, New York. 1974.
- [80] PARKER, J. C.; LAM, D. J.; XU, Y. N.; CHING, W. Y. *Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations*. **Physical Review B**, v. 42, p. 5289-5293. 1990.
- [81] BURSTEIN, E. *Anomalous optical absorption limit in InSb*. **Physical Review**. v. 93, p. 632-633. 1954.
- [82] MOSS, T. S.; HAWKINS, T. D. H. *The Infra-Red Emissivities of Indium Antimonide and Germanium*. **Proceedings of the Physical Society B**. v. 67.1954.
- [83] FERREIRA, N. S. *Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado. 2008.
- [84] COCCIANTELLI, J. M. et. al. *Crystal chemistry of electrochemically inserted  $Li_xV_2O_5$* . **Journal of Power Sources**, v. 34, n. 2, p. 103-111. 1991.