

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
GERALD JOSÉ RODRÍGUEZ MORALES

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS DE VANÁDIO SOBRE FILMES DE
ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLUOR (FTO)**

CURITIBA

2017

GERALD JOSÉ RODRÍGUEZ MORALES

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS DE VANÁDIO SOBRE FILMES DE
ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLUOR (FTO)

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Ciências, Área de Concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientador: Prof. Dr. Ney Pereira
Mattoso Filho

CURITIBA

2017

R696e

Rodríguez Morales, Gerald José

Eletrodeposição de filmes de óxidos de vanádio sobre filmes de óxido de estanho dopado com fluor (FTO) / Gerald José Rodríguez Morales. – Curitiba, 2017.

85 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, 2017.

Orientador: Ney Pereira Mattoso Filho.

Bibliografia: p. 68-70.

1. Engenharia de materiais. 2. Dióxido de Vanádio. 3. Eletrodeposição.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Mattoso Filho, Ney Pereira.
III. Título.

CDD: 620.11



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº327

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e dois de Fevereiro de dois mil e dezessete às 09:30 horas, na sala Centro de Microscopia Eletrônica, UFPR Campus Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando **GERALD JOSE RODRIGUEZ MORALES** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada **Eletrodeposição de filmes de óxido de vanádio sobre filmes de óxido de estanho dopados com flúor (FTO)**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: NEY PEREIRA MATTOSO FILHO (UFPR), PAULO CÉSAR SOARES JÚNIOR (PUC/PR), NEIDE KAZUE KUROMOTO (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela Aprovação do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, NEY PEREIRA MATTOSO FILHO, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 22 de Fevereiro de 2017.

NEY PEREIRA MATTOSO FILHO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

PAULO CÉSAR SOARES JÚNIOR

Avaliador Externo (PUC/PR)

NEIDE KAZUE KUROMOTO

Avaliador Interno (UFPR)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Marina Morales
(in memoriam) e avó Luisa Morales.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por me permitir começar e terminar esta experiência de crescimento tanto na área profissional como na área pessoal.

Ao meu orientador Professor Dr. Ney Pereira Mattoso Filho por sua confiança e sua paciência para me ensinar tudo o que fosse possível para realizar esta pesquisa. Por seu tempo, apoio e dedicação desde que comecei e até que terminei o mestrado, fazendo todo o possível para que me sentisse como em casa, simplesmente o melhor orientador.

À minha avó Luisa Morales Cortés por seu apoio na escolha desta experiência e me terminar de criar, já que sem ela esta conquista não seria possível.

Aos meus irmãos Jorge Alonso e Robert David pela confiança e suporte para realizar esta experiência, pois esta vitória é deles também.

Às minhas tias Shirley, Arleny e Ligia Milena, aos meus primos Rebeca, Ligia, Maria, Erick, Geovanella pelo apoio e confiança.

À Professora Dra. Neide Kazue Kuromoto, pelas valiosas sugestões e discussões para o relatório na banca de qualificação e defesa.

Ao responsável do difratômetro do Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X, Daniel da Silva Costa por sua colaboração e seu tempo na análise das amostras.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR Deonir e Gustavo pelo agendamento dos horários.

Aos meus colegas de laboratório Tatiana Milani Ratusznei, Aline Rossetto da Luz, Gregory Beilner, por seu apoio nos momentos difíceis no desenvolvimento nesta pesquisa.

Aos meus amigos Jackeline Villalta Mora, José Fabio Martínez, Nestor Solís Pérez, Alvaro Alvarado e Esteban Hidalgo, que apesar da distância e tempo continuo com seu apoio e carinho nos momentos difíceis.

À Organização dos Estados Americanos e Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras, por seu apoio financeiro.

RESUMO

O dióxido de vanádio (VO_2) é um material interessante, já que sofre o fenômeno de transição metal-isolante a uma temperatura crítica (T_c) de 68 °C, que confere mudanças tanto nas propriedades elétricas como nas propriedades óticas. Por essas mudanças é que o VO_2 se tornou atraente para o setor industrial. Tem-se realizado muitas pesquisas sobre diferentes processos de produção do VO_2 sobre diferentes substratos, porém não foi observado pesquisas sobre processos de crescimento de dióxido de vanádio sobre o substrato de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO).

A produção, dos filmes fino de VO_2 , foi realizada mediante o método eletroquímico potencioestático. Utilizou-se uma solução eletrolítica de 0,2 M de Pentóxido de Vanádio (V_2O_5), 0,25 M Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) em uma solução de 0,5 M de hidróxido de sódio (NaOH) e através da técnica eletroquímica cronoamperometria. Foram realizadas as eletrodeposições potencioestáticas, sobre dois diferentes substratos: lâminas comerciais de cobre e lâminas de vidro revestido com filme de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO/ SiO_2). Logo que o filme fora eletrodepositado se realizou um tratamento térmico para obter a fase do filme que se pretendia.

Por meio das técnicas de EDS e difração de raios X, foi verificado que o substrato de cobre não é adequado para a produção do filme de VO_2 , dado que uma os átomos de cobre e vanádio interdifundem formando uma solução sólida mediante a realização do tratamento térmico. As linhas de difração comprovam que a significativa presença de óxido de cobre (CuO).

Os filmes assim que são depositados sobre os substratos de FTO/ SiO_2 constituem uma morfologia uniforme e contínua por toda a superfície de deposição. Medidas de DRX mostraram que o filme antes do tratamento térmico é cristalino com a estrutura da fase V_6O_{13} . Após do tratamento térmico a morfologia muda, o filme sofre um processo de “enrugamento” denominado *dewetting*. A fase formada, neste caso, é a fase VO_2 M2, com uma forte textura cristalográfica fora do plano da superfície. Uma incomoda contaminação de sódio oriunda do substrato foi detectada sem que houvesse uma incorporação prévia no filme. Medidas de espectroscopia Raman com variação da temperatura foram realizadas para determinar a temperatura da transição de fase. Essas medidas revelaram a ocorrência da transição em $68,8 \pm 0,1$ °C. Por fim, foram também feitos ensaios com a incorporação de 1 at% de Pb na solução. Os resultados mostram que foram efetivamente incorporados cerca de 0,75 at% de Pb no filme sem alterar significativamente a estrutura cristalina fase VO_2 M2.

Palavras-chaves: Dióxido de Vanádio, filme fino, eletrodeposição.

ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO_2) is an interesting material, because it has the Metal-Insulating Transition (MIT) phenomenon at a critical temperature (T_c) of 68°C , which confers changes in electrical properties and optical properties. For those changes, VO_2 has become attractive to the industrial sector. The VO_2 has been researched by different production processes on different substrates, but no one was done on the deposition of vanadium dioxide on the fluoride doped (FTO) substrate.

The production of the VO_2 thin films was carried out using a potentiostatic electrochemical method, with an electrolytic solution of 0.2 M of Vanadium Pentoxide (V_2O_5), 0.25 M Triethanolamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) in a solution of 0.5 M Of sodium hydroxide (NaOH), and by electrochemical techniques of chronoamperometry were performed potentiostatic electrodepositions. That electrodeposition was on two different substrates: commercial copper plates and glass plates coated with fluoride doped tin dioxide film (FTO/SiO_2). Once the film was electrodeposited a heat treatment was performed to obtain the desired phase.

By means of the EDS and X-ray diffraction techniques, it was found that the copper substrate is not suitable for the VO_2 film production, because the copper and vanadium inter diffusion to form a solid solution. After the thermal annealing, the X ray diffraction results confirm the presence of copper oxide (CuO).

The films as deposited on FTO/SiO_2 substrates constitute a uniform and continuous morphology throughout the deposition surface. XRD measurements have shown that the film as deposited is crystalline with the structure of the V_6O_{13} phase. With the thermal annealing the morphology changes, the film undergoes a process of dewetting. The phase formed in this case is the VO_2 M2 phase, with a strong crystallographic texture outside the plane of the surface. An uncomfortable sodium contamination originated by the substrate was detected without previous incorporation into the film. Raman spectroscopy measurements with temperature variation were performed to determine the temperature of the phase transition. The measurements revealed the occurrence of the transition at $68.8 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Likewise it was made with the incorporation of 1 at% Pb in the solution. The results show that about 0.75 at% Pb in the film were effectively incorporated without significantly modified the VO_2 M 2 phase crystal structure.

Keywords: Vanadium dioxide, thin film, electrodeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das células unitárias do VO ₂ , a) estrutura monoclinica do VO ₂ (M1) e b) estrutura tetragonal (rutila) do VO ₂ (R). [6].	2
Figura 2. Medidas de refletividade e transmitância realizada com incidência próxima a normal. Para tanto foi utilizado um laser de 790 nm com largura de pulso de 100 fs e densidade de potência de 50 mJ/cm ² . O índice ins corresponde a fase isolante e met a fase metálica [2].	3
Figura 3. Vidro de janela contendo uma camada de VO ₂ que bloqueia o calor, mas não a luz visível. No lado esquerdo (lado interno da casa) a luz penetra dentro da sala, porém os raios infravermelhos são bloqueados quando o VO ₂ transita da fase isolante para a fase metálica. [6]	4
Figura 4. Esquema de transição metal-isolante de Peierls de cadeia linear de um elétron por célula [11].	7
Figura 5. Esquema da representação de em uma dimensão de um elétron por célula, que mostra a banda superior e inferior de Hubbard do material na fase isolante [11].	8
Figura 6. Representação esquemática das estruturas a) monoclinica e b) tetragonal e suas respectivas estruturas de banda nas fases isolante e metálica [2].	9
Figura 7. Dependência da resistência elétrica de filmes de VO ₂ com o aumento da temperatura, evidenciando a temperatura da transição em 341 K (68 °C). Acompanham na figura imagens de 2x2 μm ² de espalhamento de luz em campo próximo. As regiões em azul escuro correspondem à fase isolante e as regiões em azul claro a fase condutora [14].	10
Figura 8. Esquema da célula eletroquímica acoplada ao potenciostato VersaSat3.	16
Figura 9. Diagrama do eletrodo de referência Ag-AgCl [25].	17
Figura 10. Difratoograma da chapa comercial de cobre (Cu), que apresenta os planos cristalinos sem a presença do filme de VO ₂ .	18
Figura 11. Difratoograma da amostra padrão do FTO/SiO ₂ que mostra os planos cristalinos sem filme de VO ₂ .	19
Figura 12. Variação do potencial de uma voltametria cíclica com o eletrodo trabalho de FTO a partir de uma solução eletrolítica de 0,2 M V ₅ O ₂ e 0,4 M TEA	22

Figura 13. Voltamograma da resposta da variação do potencial em função da corrente de uma voltametria cíclica (segunda volta) com o eletrodo de trabalho de FTO a partir de uma solução eletrolítica de 0,2 M V_5O_2 e 0,4 M TEA.....	23
Figura 14. Curva cronoamperometrica da deposição de uma amostra sobre o eletrodo trabalho de FTO a partir de uma solução eletrolítica de 0,2 M V_2O_5 e 0,4 M TEA a um potencial de -1,08 V.	24
Figura 15. Esquema de difração de raio X para planos cristalinos.	26
Figura 16. Esquema básico do microscópio eletrônico de varredura.	28
Figura 17. Diagrama do EDS obtido de uma amostra de cobre com filme de VO_2 com tratamento térmico a 400 °C por 2 horas.	29
Figura 18. Espectro Raman obtido de uma amostra de referência de silício que tem o pico característico a 520 cm^{-1}	30
Figura 19. Voltamograma de uma ciclovoltametria para a obtenção do potencial de deposição sobre substrato de cobre.	32
Figura 20. Curva cronoamperometrica para eletrodeposição de VO_2 sobre cobre com uma temperatura de 60 °C e um pH de 6,45.	32
Figura 21. Diagrama do EDS da amostra como depositada, que identifica os elementos que presente na amostra.....	34
Figura 22. Amostras de substrato de cobre tratada termicamente a 450 °C por 2 horas.	34
Figura 23. Diagrama do EDS da amostra com tratamento térmico a 400 °C por 2 horas, que identifica os elementos que contem.	35
Figura 24. Mapa elementar da distribuição de vanádio na amostra tratada termicamente a 400 °C por 2 horas. Seção debaixo da crosta. a) espectro da distribuição do vanádio, b) eletromicrografia da amostra debaixo da crosta com uma magnificação de 5kX.....	36
Figura 25. Eletromicrografias da amostra sobre o substrato de cobre antes do tratamento térmico a) e depois do mesmo b) e c). Em b) mostra a área debaixo da crosta e em c) na própria crosta. As eletromicrografias foram obtidas a 10 kX a) e b) e 5 kX c).	37
Figura 26. Difratoograma da amostra de cobre como depositada, com os planos cristalinos do cobre.	38
Figura 27. Difratoograma da amostra tratada termicamente, com os planos cristalinos do óxido de cobre (CuO).	39
Figura 28. Diagrama de fase Cu-V [33].	40

Figura 29. Voltamograma de uma ciclovoltametria para a obtenção do potencial de deposição sobre substrato FTO/SiO ₂	42
Figura 30. Curva cronoamperometrica da amostra A sobre FTO/SiO ₂ com procedimento de pre-nucleação deposição do filme de VO ₂	43
Figura 31. Mapa elementar da distribuição de vanádio e oxigênio na amostra A como depositada. a) espectro da distribuição do vanádio e oxigênio juntos, b) eletromicrografia da amostra A a 5kX.	44
Figura 32. Curva cronoamperometrica da amostra B sobre FTO/SiO ₂ com procedimento de pre-nucleação e pulsos curtos para deposição do filme de VO ₂	45
Figura 33. Mapa elementar da distribuição de vanádio e oxigênio na amostra B como depositada. a) espectro da distribuição do vanádio e oxigênio juntos, b) eletromicrografia da amostra A a 1kX.	46
Figura 34. a) e b) eletromicrografias da amostra B antes do tratamento térmico para magnificações de 1 kX e 10 kX respectivamente.....	47
Figura 35. Eletromicrografia do FTO/SiO ₂ sem filme depositado de uma magnificação de 10 kX.	47
Figura 36. a) Espectro Raman obtido de uma amostra B como depositada de VO ₂ sobre FTO sem tratamento térmico, o pico característico a 880 e 1000 cm ⁻¹ (espectro feito com uma lente objetiva de 50 X). b) Espectro Raman do filme como depositado sem tratamento térmico que tem o pico amplo característico a 880 cm ⁻¹ das ligações vanádio oxigênio do composto de VO ₂ [34].	48
Figura 37. Difratoograma da amostra B sem tratamento térmico.	49
Figura 38. a) e b) eletromicrografias da amostra B depois do tratamento térmico para magnificações de 5 kX e 10 kX respectivamente.....	50
Figura 39. Análise da morfologia 3D da amostra tratada termicamente e obtida em uma magnificação de 5kX. (a) Imagem estereométrica com a linha vermelha indicando o trecho de análise de rugosidade rms do substrato. (b) Idem a (a), porém na diagonal da imagem levando em conta a rugosidade do filme e do substrato. (c) Perfil de rugosidade do substrato e (d) Perfil de rugosidade da amostra.....	51
Figura 40 – Mapa de alturas da amostra tratada termicamente obtida a 5kX.	51
Figura 41. (a) Imagem estereométrica com a linha vermelha indicando o trecho de análise, (b) Perfil de altura ao longo do trecho indicado pela linha vermelha em (a).	52
Figura 42. (a) Eletromicrografia de um filme de VO ₂ crescido sobre safira (100) e tratado termicamente a 500 °C por 7 minutos, publicado por Dou et al. [35] e (b) Eletromicrografia de um filme de VO ₂ crescido sobre FTO/SiO ₂ e tratado termicamente.	53

Figura 43. Representação esquemática das tensões de superfície existentes na equação de Young e a definição do ângulo de contato ϕ	54
Figura 44. Imagem de um filme de VO ₂ obtida por AFM (A), mostrando a evidência de “ <i>dewetting</i> ”; instabilidade do dedilhado (B) e a borda de retração (C) [36].	55
Figura 45. Mapa químico elementar da amostra B com tratamento térmico. a) eletromicrografia da área em que foi feita a análise com uma magnificação de 1kX; b) distribuição do Vanádio; c) distribuição do Sódio; d) distribuição de estanho; e) distribuição do oxigênio.	56
Figura 46. Espectro Raman da amostra B com tratamento térmico a 450 °C por 2 horas. Espectro feito com uma lente objetiva de 50X.	57
Figura 47. Difratoograma em geometria θ -2 θ da amostra B após do tratamento térmico.	58
Figura 48. Difratoograma de ângulo rasante $\theta=1^\circ$ da amostra B após do tratamento térmico.	58
Figura 49. Eletromicrografia da seção transversal da amostra dos pontos nos lugares em que se realizou o EDS para monitorar o sódio na linha 1,04 keV no vidro, com uma magnificação de 10 kX.....	59
Figura 50. Razão das concentrações ponto a ponto para monitorar o sódio no vidro e o ponto zero é o vidro não tratado termicamente.....	60
Figura 51. Espectros Raman do VO ₂ em diferentes temperaturas no tempo de aquecimento do filme. Espectros feitos com uma lente objetiva de 10X devido a utilização de um criostato.	61
Figura 52. Curva da intensidade dos picos (512 cm ⁻¹ e 639 cm ⁻¹) em relação a temperatura para a obtenção da temperatura de transição metal-isolante.	62
Figura 53. Voltamograma da ciclovoltagem para a obtenção do potencial de deposição com dopagem de chumbo sobre substrato FTO/SiO ₂	64
Figura 54. Curva cronoamperométrica da amostra com Pb sobre FTO/SiO ₂ com procedimento de pre-nucleação deposição do filme de VO ₂	64
Figura 55. Diagrama do EDS da amostra como depositada, que identifica os elementos que contem.	65
Figura 56. a) e b) eletromicrografias da amostra com chumbo incorporado antes do tratamento térmico para magnificações de 1 kX e 10 kX respectivamente.	66
Figura 57. Difratoograma em geometria θ -2 θ da amostra com incorporação de chumbo sem tratamento térmico.	67

Figura 58. Difratoograma em geometria θ - 2θ da amostra com chumbo incorporado com tratamento térmico.....	67
Figura 59. Difratoograma de ângulo rasante $\theta = 10^\circ$ da amostra com chumbo incorporado com tratamento térmico.....	68
Figura 60. Ciclo Térmico do Tratamento Térmico da amostra.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas cristalinas para o VO ₂	1
Tabela 2. Transição metal-isolante do compostos do óxido de vanádio [11].	6
Tabela 3. Raios atômicos e iônicos de diversos elementos em comparação com os valores para o vanádio e para o oxigênio. (*Elementos que podem ser facilmente eletrodepositados).....	13
Tabela 4. Composição química das lâminas de vidro	20
Tabela 5. Concentrações dos reagentes na solução	21
Tabela 6. Concentrações de Pb(NO ₃) ₂	25
Tabela 7. Composição elementar da amostra como depositada	33
Tabela 8. Composição elementar da amostra tratada termicamente	35
Tabela 9. Composição química elementar da amostra A	43
Tabela 10. Composição química elementar da amostra B	45
Tabela 11. Picos Raman conhecidos do VO ₂ , por diferentes autores.	57
Tabela 12. Composição química elementar da amostra dopada com 1% de Pb	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1 Estados de oxidação do vanádio	6
2.2 Temperatura de transição	9
2.3 Métodos de obtenção do filme de dióxido de vanádio	10
2.4 Substratos utilizados na obtenção do filme de dióxido de vanádio.....	11
2.5 Atuação de dopantes na redução da temperatura de transição de fase do dióxido de vanádio.....	12
3. OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivo Geral.....	14
3.2 Objetivos Específicos	14
4. METODOLOGIA	15
4.1 Método de obtenção do filme.....	15
4.1.1 Célula Eletroquímica	15
4.1.2 Eletrodo de Referência (RE)	16
4.1.3 Contra eletrodo (CE)	17
4.1.4 Eletrodo de trabalho (ET).....	18
4.1.5 Solução eletrolítica e condições para a deposição.....	20
4.1.6 Técnicas eletroquímicas	21
4.1.6.1 Voltametria cíclica.....	21
4.1.6.2 Cronoamperometria	23
4.1.7 Tratamento Térmico	24
4.1.8 Incorporação de Chumbo no filme de VO ₂ depositado em FTO/SiO ₂	24
4.2 Métodos de caracterização do filme	25
4.2.1 Difração de Raios X	26
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
4.2.3 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS).....	28
4.2.4 Espectroscopia Raman	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 Eletrodeposição de VO₂ em Cobre	31
5.1.1 Caracterização eletroquímica	31
5.1.2 Caracterização química e morfológica.....	33
5.1.3 Caracterização estrutural	38

5.2 Eletrodeposição de VO₂ em FTO/SiO₂.....	41
5.2.1 Caracterização por amostra.....	41
5.2.1.1 Amostra sem incorporação de Chumbo (VO ₂ puro)	41
5.2.1.2 Amostra com incorporação de Chumbo	63
6. CONCLUSÕES	69
7. TRABALHOS FUTUROS	70
8. REFERÊNCIAS	71
9. APÊNDICE	75
Apêndice 1	75
Apêndice 2	75
Apêndice 3	76

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de vanádio possuem propriedades físicas interessantes para a área dos estudos dos materiais; dentro da diversidade destes óxidos de vanádio, o óxido que tem conquistado muita importância nas pesquisas para o desenvolvimento de materiais industriais é o óxido de vanádio IV, ou dióxido de vanádio (VO_2). Dado que ele apresenta o fenômeno de transição isolante-metal (metal-insulator transition-MIT) a uma temperatura de 68 °C (341 K) [1].

A transição de fase gera alterações na estrutura cristalina e nas propriedades físicas do VO_2 , tais como: mudanças na propriedade elétrica e na propriedade ótica. O VO_2 é isolante a temperatura ambiente, mas se torna um condutor elétrico a temperaturas acima da temperatura crítica de transição (T_c) de 68 °C. A dita mudança envolve uma transformação de estrutura de monoclinica (estado isolante) para uma estrutura tetragonal (estado condutor) [2]. Também o VO_2 possui alterações na propriedade ótica, já que é transparente à comprimento de onda na faixa de infravermelho a temperatura ambiente e acima da temperatura crítica de transição (T_c) passa a bloquear a radiação infravermelha [1].

O dióxido de vanádio tem características de ser um material polimórfico, pois suas estruturas cristalinas apresentam uma variação, as quais podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 1. Estruturas cristalinas para o VO_2 .

Denominação	Estrutura	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
M1	monoclinica	P21/c	5,7517	4,5378	5,3825	90	122,65	90
M2	monoclinica	C2/m	9,0664	5,7970	4,5255	90	91,88	90
A	tetragonal	P42/nmc	8,450	8,450	7,686	90	90	90
B	monoclinica	C2/m	12,093	3,702	6,433	90	106,97	90
R	tetragonal	P42/mnm	4,5546	4,5546	2,8514	90	90	90

O fenômeno de transição isolante-metal é exposto pela mudança de estrutura cristalina monoclinica (M1 ou M2) para uma estrutura tetragonal (Rutila - R), no decurso de aumento da temperatura ou na diminuição da temperatura, dado que esta transição é reversível [3]. A transição habitual acontece da fase M1 para a fase R, porém também há a possibilidade de uma transição da fase M2 para a fase R, por uma forte deformação da fase M1 [4]. Em contrapartida, também pode haver uma transição irreversível, quando resulta com a fase B do VO_2 (tabela 1) ao incrementar a temperatura para obter uma fase R do VO_2 (tabela 1) [5].

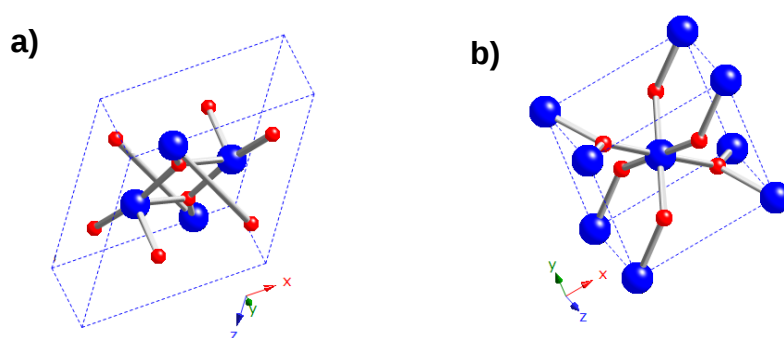


Figura 1. Representação das células unitárias do VO_2 , a) estrutura monoclinica do VO_2 (M1) e b) estrutura tetragonal (rutila) do VO_2 (R). [6].

Na figura1, observa-se uma representação das fases antes (M1) e depois (R) do aquecimento do VO_2 , nas quais dispõe as variações nas suas propriedades elétrica e óptica. Essas representações das células unitárias (na figura 1) foram feitas utilizando-se o programa Crystalmaker, em que esferas vermelhas representam átomos de vanádio e as esferas azuis os átomos de oxigênio [6].

Esta característica da transição de fase metal-isolante, pode ocorrer por diferentes mecanismos de ativação. Além da mencionada ativação por temperatura [1], outros mecanismos de ativação possíveis são através de campos elétricos [7] e pelo aumento da pressão hidrostática [8].

Uma peculiaridade importante na transição metal-isolante, é a rapidez com que ocorre, na qual segue uma ordem de 10^{-12} s [2]. São apresentadas, na figura 2, as medidas de transmitância e refletividade, propriedades que mudam em função da transição de fase.

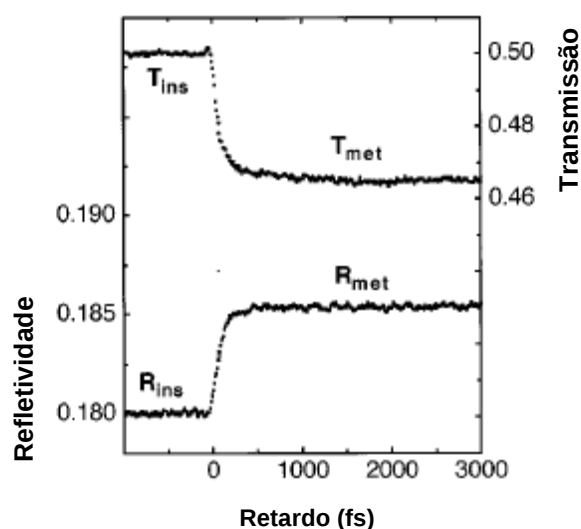


Figura 2. Medidas de refletividade e transmitância realizada com incidência próxima a normal. Para tanto foi utilizado um laser de 790 nm com largura de pulso de 100 fs e densidade de potência de 50 mJ/cm². O índice ins corresponde a fase isolante e met a fase metálica [2].

Um aspecto que se tornou importante para a pesquisa sobre o dióxido de vanádio são as futuras aplicações para esse material. A mudança na propriedade ótica é atrativa para a indústria em razão da mudança na transmitância da radiação infravermelha, também a mudança na propriedade elétrica em razão da possibilidade da aplicação de um interruptor no momento da diminuição da resistência elétrica.

Usualmente essas aplicações industriais do VO₂, são feitas sobre diferentes tipos de materiais, como metais para aplicações elétricas, semicondutores e até cerâmicos como o Al₂O₃ pela razão do próprio processo de deposição do filme de VO₂.

Também há materiais como o vidro, no qual é depositado filmes finos de dióxido de vanádio, para assim bloquear a radiação infravermelha [9]; já que esta radiação é a responsável pelo aquecimento no interior de ambiente dos veículos ou imóveis. A blindagem da radiação infravermelho se dá quando o filme atinge a temperatura crítica de transição de fase (T_c).

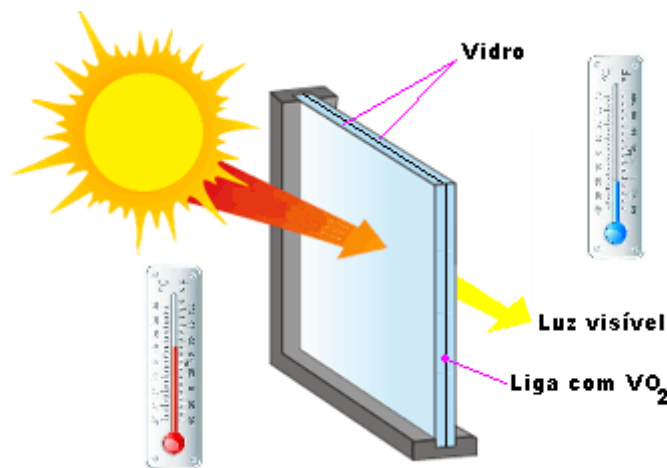


Figura 3. Vidro de janela contendo uma camada de VO_2 que bloqueia o calor, mas não a luz visível. No lado esquerdo (lado interno da casa) a luz penetra dentro da sala, porém os raios infravermelhos são bloqueados quando o VO_2 transita da fase isolante para a fase metálica. [6]

Uma aplicação ótica é representada na figura 3, porém o sistema possui uma limitação: a temperatura. Para poder ocorrer a transição de fase do VO_2 puro, o sistema precisa atingir e passar a temperatura crítica (T_c), na qual se alcançado sob as condições ambientais.

A principal razão de realizar este trabalho é contribuir favoravelmente para o desenvolvimento da produção de VO_2 sobre material metálico (cobre) e cerâmico (óxido de estanho). O processo eletroquímico que foi escolhido pela facilidade na inserção industrial, pois é uma técnica econômica e de fácil controle sobre os parâmetros de fabricação do filme.

Para ter uma melhor compreensão do presente trabalho, esse se dividiu nos seguintes capítulos: No capítulo II abrange uma sustentação da escolha dos materiais e métodos usados, e uma base de estudos feitos sobre o VO_2 . No capítulo III são apresentados os objetivos do trabalho, tanto o objetivo geral quanto os objetivos específicos. No capítulo IV contém a metodologia usada para realização do trabalho, tanto as técnicas de obtenção do filme de VO_2 como as técnicas usadas para a caracterização do mesmo. No capítulo V compreende todos os resultados obtidos e sua respectiva discussão. No capítulo VI, contém as conclusões da pesquisa de VO_2 . No capítulo VII, é apresentada uma perspectiva sobre os trabalhos futuros que podem ser realizados a partir do presente trabalho. O capítulo VIII contempla as referências bibliográficas usadas ao longo do trabalho, e por fim, no capítulo IX o apêndice no qual são apresentados os procedimentos com maiores detalhes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estados de oxidação do vanádio

O vanádio possui mais de uma valência nos seus estados de oxidação: V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} . Essas valências formam os seguintes compostos com o oxigênio: VO, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , respectivamente. Porém também podem gerar uma mistura de valências nos compostos com o oxigênio, por exemplo V^{4+} e V^{5+} que podem formar V_6O_{13} e com V^{3+} e V^{4+} que podem formar uns estados intermediários entre VO_2 e V_3O_2 como: V_8O_{15} , V_7O_{13} entre outros [10].

Tabela 2. Transição metal-isolante dos compostos do óxido de vanádio [11].

Composto (óxidos)	Temperatura crítica "Tc" (°C/K)
VO	Metal
V_2O_3	-123/150
V_3O_5	177/450
V_4O_7	-33/240
V_5O_9	-143/130
V_6O_{11}	-103/170
V_7O_{13}	Metal
V_8O_{15}	-203/70
VO_2	68/341
V_6O_{13}	-123/150
V_2O_5	Isolante

Ainda que o vanádio possua outros compostos com o oxigênio, o que realmente tornou-se de grande interesse foi o dióxido de vanádio- VO_2 , pois a transição de metal-isolante é reversível [3] e acompanhada de uma transição de fase por ativação com a temperatura ($T_c = 68\text{ °C}$) [1], essa temperatura é mais próxima a temperatura ambiente (25 °C) comparado aos outros compostos do óxido de vanádio; como se pode observar na tabela 2.

Existem dois mecanismos pelos quais pode ser explicado o fenômeno de transição metal-isolante do VO₂. O primeiro mecanismo é do tipo Peierls [12], a explicação é atribuída apenas à transição de fase que o material sofre ao atingir a temperatura crítica; e o outro mecanismo é do tipo Mott-Hubbard [13], a explicação enfatiza a mudança na origem da configuração eletrônica.

O mecanismo tipo Peierls é baseado na periodicidade da posição dos átomos no cristal que sofre uma modificação por causa da interação elétron-fônon. No instante em que o material é condutor a posição dos átomos tem uma periodicidade de constante “a”, mas quando o material se torna isolante essa periodicidade aumenta para uma constante de “2a”, que resulta na deformação do cristal pela interação elétron-fônon, como se observa na figura 4. Como consequência dessa duplicação da periodicidade (também chamado de dimerização) se cria um “Gap” que deixa na rede um número ímpar de elétrons na célula. Na teoria de bandas é previsto que a banda de valência tem que estar parcialmente cheia em uma cadeia unidimensional com um elétron por célula unitária [11].

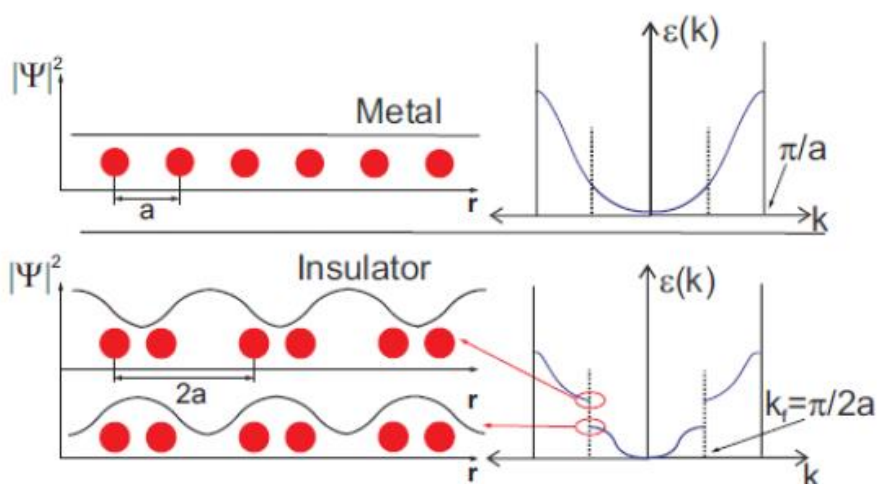


Figura 4. Esquema de transição metal-isolante de Peierls de cadeia linear de um elétron por célula [11].

Portanto, quando aumentar a temperatura, o VO_2 muda de fase e estrutura cristalina de uma fase M2 ou M1 para uma fase Rutílica (R), apresentando uma mudança de uma estrutura monoclinica para uma estrutura tetragonal, respectivamente. Como consequência, a posição dos átomos na rede cristalina se reduz, tendo como resultado uma diminuição do “Gap”, significando que o mecanismo tipo Peierls pode explicar o fenômeno de transição metal-isolante do VO_2 .

Já o mecanismo de Mott-Hubbard, é baseado no modelo do isolante de Mott e no modelo de Hubbard. O modelo do isolante de Mott envolve as interações elétron-elétron e a estrutura de bandas do cristal. Essas interações elétron-elétron são chamadas de correlação de energia quando o átomo se encontra em seu estado fundamental de energia. Esta correlação de energia indica o caminho em que o material se torna isolante. O modelo de Hubbard relaciona a correlação de energia, (U) de Mott e o pulo ao vizinho mais próximo (t), que é o referente à energia cinética individual de cada elétron. Para grandes valores na relação U/t (superiores a 4) as bandas podem ser divididas em: banda superior de Hubbard e banda inferior de Hubbard (figura 5) que localiza a função de onda eletrônica que, em consequência, caracteriza o material como um isolante [11].

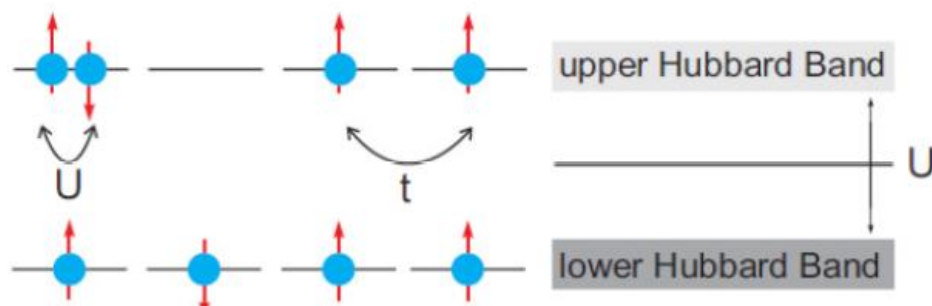


Figura 5. Esquema da representação de em uma dimensão de um elétron por célula, que mostra a banda superior e inferior de Hubbard do material na fase isolante [11].

Com o aumento da temperatura, a energia cinética dos elétrons (t) aumenta gerando uma grande possibilidade que as bandas não sejam divididas, pois a relação U/t poderia ser menor a 4 e os elétrons podem pular de uma banda para outra com facilidade. Este fato se evidencia no fenômeno que ocorre com o VO_2 , a resistência elétrica diminui no momento que a temperatura atinge a temperatura de transição metal-isolante.

2.2 Temperatura de transição

Com temperaturas próximas a 25 °C o dióxido de vanádio apresenta uma estrutura monoclinica, fazendo o material isolante, com um “Gap” de energia baixo ($E_g = 0,7$ eV) na transição do orbital $3d_{//}$ para o orbital $3d_{\pi}$, como se mostra na figura 6 (a). Assim como um “Gap” de alta energia ($E_g = 2,5$ eV na transição do orbital $2p_{\pi}$ para o orbital $3d_{\pi}$) e uma extinção deste “Gap” de energia quando se transforma a uma estrutura tetragonal após de atingir a temperatura de transição metal-isolante, como mostra a figura 6 (b) [2].

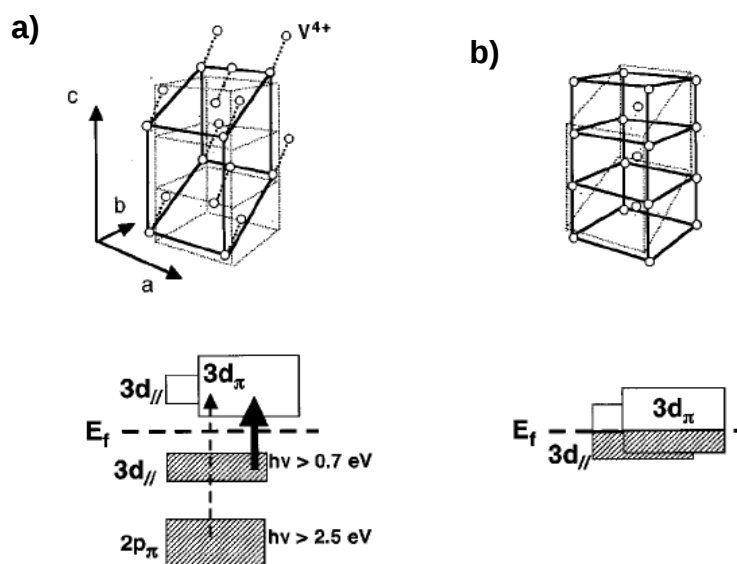


Figura 6. Representação esquemática das estruturas a) monoclinica e b) tetragonal e suas respectivas estruturas de banda nas fases isolante e metálica [2].

Associada a temperatura de transição metal-isolante do VO_2 a 68 °C [1], o material apresenta uma mudança de estrutura monoclinica com fase prováveis M1 ou M2 (isolante) para uma estrutura tetragonal com fase rutílica (condutora), como mostra a figura 7, por meio do espalhamento de luz em campo próximo.

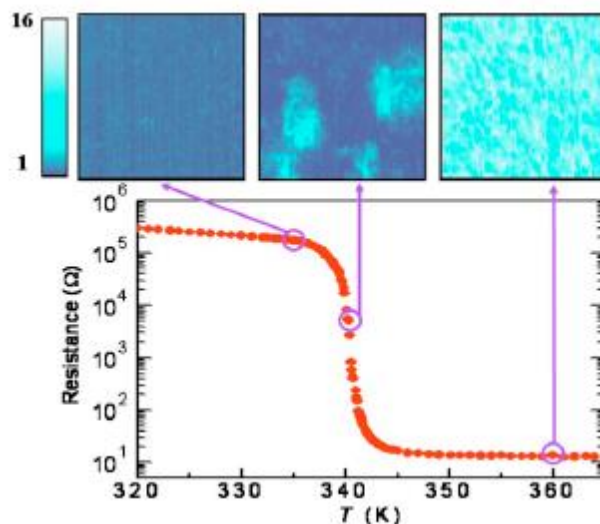


Figura 7. Dependência da resistência elétrica de filmes de VO₂ com o aumento da temperatura, evidenciando a temperatura da transição em 341 K (68 °C). Acompanham na figura imagens de 2x2 μm² de espalhamento de luz em campo próximo. As regiões em azul escuro correspondem à fase isolante e as regiões em azul claro a fase condutora [14].

Esta mudança de fase tem como consequência uma variação na propriedade elétrica do VO₂, em razão da sua diminuição da resistência elétrica tornando-se um material condutor, como se observa na figura 7. Além de diminuir sua resistência elétrica também tem uma redução na transmitância da luz visível em maior ênfase na radiação do comprimento de onda do infravermelho [1].

2.3 Métodos de obtenção do filme de dióxido de vanádio

Para a produção deste material na forma de filmes finos, tem sido empregado os métodos de sputtering em rádio frequência [15], evaporação térmica [16], ablação a laser [17] e deposição química na fase vapor [18]. Estas técnicas apresentam dificuldade em trabalhar com alguns materiais que podem ser incorporados ao VO₂, porém, a eletroquímica é uma alternativa interessante para cobrir algumas lacunas.

No nosso grupo foi possível, pela primeira vez na literatura, produzir filmes de VO₂ por deposição eletroquímica a partir do sulfato óxido de vanádio (IV) (VOSO₄.x H₂O) [19]. Contudo, a nossa rota envolvia um lento processo de oxidação do xerogel depositado para a formação do V₂O₅.H₂O, que após um tratamento térmico era convertido em VO₂. O trabalho de Koza et al. [20] aperfeiçoou o processo de nosso

grupo de pesquisa e desenvolveu uma nova rota de produção do VO₂, a partir da dissolução do pentóxido de vanádio (V₂O₅), sem a necessidade da lenta etapa de oxidação.

2.4 Substratos utilizados na obtenção do filme de dióxido de vanádio.

O dióxido de vanádio, assim como foi feito mediante diversos métodos, também foi depositado sobre diferentes substratos. Estes substratos abrangem desde metais até óxidos não condutores.

Começando pelo autor Koza et al. [20] que usa o método eletroquímica com um substrato de Platina, material metálico e inerte, para realizar sua deposição de VO₂, tendo como resultado filmes contínuos sendo inicialmente uma amostra amorfa antes do tratamento térmico e uma amostra policristalina após a realização do tratamento térmico.

O óxido de alumínio (Al₂O₃) ou safira (como é comercialmente conhecido), foi utilizado por Dou et al. [21], mas com planos diferentes, comercialmente são designado como m, a e r safira. As deposições de filmes contínuos de VO₂ sobre m, a e r safira foram feitas com o método de magnetron sputtering com corrente direta, sob as mesmas condições, mas dando como resultado diferentes planos do filme VO₂, na fase M1.

Já o autor Marvel et al [22] usa três diferentes substratos com três métodos de deposição. Entre os substratos estão o silício, passando pelo vidro e terminando com safira, por outro lado os métodos que o autor usou são, laser pulsado, magnetron sputtering e evaporação por feixe de elétrons. Os resultados do Marvel foram interessantes, já que as microestruturas do filme de VO₂ começavam a se tornar particulados conforme aumentava o tempo no tratamento térmico com uma temperatura de 450 °C, isto é, tornavam-se mais rugosos no processo de cristalização do VO₂.

É interessante notar que se for possível aplicar o dióxido de vanádio para revestimento de janelas tem que se observar algumas condições. Primeiramente o filme de VO₂ deve ser contínuo, apresentar boa adesão sobre o vidro que deve

suportar temperaturas da ordem de 500 °C (temperatura necessária para a cristalização do VO₂). Em segundo lugar este filme de VO₂ deverá ter a sua temperatura de transição de fase reduzida para uma temperatura próxima de 20 °C, para atuar como uma “janela inteligente”.

2.5 Atuação de dopantes na redução da temperatura de transição de fase do dióxido de vanádio.

Uma das possíveis aplicações para o dióxido de vanádio é a chamada “janela inteligente”, mas para ser usado como blindagem da radiação infravermelha precisa atingir a Temperatura de transição metal-isolante (T_c) de 68 °C. Por isso alguns esforços têm sido feitos em direção à redução da temperatura da transição de fase (T_c) para valores próximos a temperatura ambiente. Paone et al. [23] reportam que a incorporação de alumínio na rede do VO₂ não altera significativamente a temperatura de transição de fase. O trabalho de Chen et al. [24] dopando com titânio (Ti) apresenta um resultado pouco animador com a redução de 6 °C com a adição de 5% at. Ti em filmes de dióxido de vanádio.

Manning et al. tem tido sucesso reduzindo a temperatura da transição de fase de 68 para 42 °C pela adição de 1 at.% W no filme de VO₂ [25], causando uma deformação na rede do VO₂. Outros metais têm sido incorporados à rede do VO₂ com este objetivo, tais como o molibdênio (Mo) (T_c = 50 °C em 6 at.% Mo) [26] e o nióbio (Nb) (T_c = 56 °C em 4 at.% Nb) [26]. É notório que o aumento da dopagem de um metal substitucional a rede do VO₂ aumenta a redução de T_c, porém tem como efeito colateral a redução da transmitância. Portanto o intuito é introduzir átomos que produzam o máximo de deformação com o mínimo de dopagem.

A alteração da temperatura de transição de fase (T_c) ocorre devido a uma deformação da rede do dióxido de vanádio pela inserção de um cátion na sua rede [26]. Na tabela 3 pode ser observado os raios atômicos e iônicos de alguns elementos e sua comparação com os valores dos raios atômico e iônico do vanádio. Como pode ser visto, o alumínio tem um raio iônico menor que o vanádio e não altera o T_c. Por outro lado, o tungstênio possui um raio iônico cerca de 20 % maior que o vanádio e produz uma variação de 26 °C dopando em apenas 1 at. % W. É possível observar que as maiores variações de T_c com a menor dopagem está correlacionada com o nível de deformação causado pelo dopante em virtude do seu raio iônico comparado

ao vanádio e ao oxigênio. Sendo assim, dos elementos que podem ser facilmente eletrodepositados a partir de uma única solução e que seriam promissores do ponto de vista de produzir uma grande deformação com pequenas concentrações, aos quais podem ser apresentados em ordem crescente de tamanho do raio iônico: Cr, Co, Zn, Fe, Cu e Pb. Na tabela 3 também está resumido na última coluna os resultados da taxa de redução de Tc para cada percentual de concentração atômica do dopante (at.%), de um determinado íon, incorporado a rede cristalina do VO₂. Este parâmetro é muito importante pois quanto maior o percentual da dopagem maior é a redução do Tc. No entanto, isto também reduz a amplitude na mudança de fase. Visto que, antes de ocorrer a transição o material já está blindando a radiação infravermelha. Deste modo a temperatura pode ser reduzida, mas o resultado efetivo passa a ser quase nulo. Para tanto o material ideal deve produzir uma grande deformação na rede, porém em pequenas quantidades. Sendo assim o melhor candidato é o chumbo, segundo a tabela 3.

Tabela 3. Raios atômicos e iônicos de diversos elementos em comparação com os valores para o vanádio e para o oxigênio. (*Elementos que podem ser facilmente eletrodepositados)

Elemento	R atômico (nm)	R iônico (nm)	R _{atm} /R _{atm V}	R _{ion} /R _{ion V}	R _{ion} /R _{ion O}	Redução Tc (°C/at. %)
V	0,132	0,059	1	1	0,42	-
O	-	0,140	-	2,37	1	-
Al	0,143	0,053	1,08	0,90	0,38	0
Ti	0,145	0,068	1,10	1,15	0,49	2
Nb	0,143	0,069	1,08	1,17	0,49	3
Mo	0,136	0,070	1,03	1,19	0,50	4
W	0,137	0,070	1,04	1,19	0,50	7
Cr*	0,125	0,063	0,95	1,07	0,45	-
Fe*	0,124	0,077	0,94	1,30	0,55	-
Co*	0,125	0,072	0,95	1,22	0,51	-
Ni*	0,125	0,069	0,95	1,17	0,49	-
Cu*	0,128	0,096	0,97	1,62	0,69	-
Zn*	0,133	0,074	1,01	1,25	0,53	-
Pb*	0,175	0,120	1,33	2,03	0,86	-

Deste modo, a seguir, serão apresentados os objetivos desta dissertação para o desenvolvimento de filmes de dióxido de vanádio e a viabilidade da incorporação de chumbo nestes filmes.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Produzir um filme de óxido de vanádio (IV) sobre substrato de óxido de estanho dopado com flúor por meio do processo de eletrodeposição a partir de pentóxido de vanádio em soluções aquosas.

3.2 Objetivos Específicos

- Definir o controle de parâmetros para deposição eletroquímica do filme de óxido de vanádio (IV) sobre o substrato de óxido.
- Caracterizar os filmes dos pontos de vista morfológico, estrutural e químico.
- Caracterizar por meio de espectroscopia Raman em função da temperatura a transição de fase do filme de óxido de vanádio (IV).
- Estudar a viabilidade da incorporação de um elemento de elevada massa atômica, pelo método eletroquímico, sobre substrato de óxido.

4. METODOLOGIA

Essa metodologia apresentará o procedimento experimental dos métodos realizados para a obtenção e os métodos de caracterização do filme.

4.1 Método de obtenção do filme

O processo eletroquímico de produção do filme de VO₂ foi desenvolvido pelo autor Koza et al.[20], para obter o filme de VO₂.

Esse método consiste em 3 elementos básicos: eletrodos, eletrólito (sustância líquida condutora de eletricidade) e a corrente elétrica. Em conjunto com esses elementos estão as técnicas eletroquímicas, as quais são as responsáveis de que ocorra a deposição do filme.

4.1.1 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica, usada na deposição do filme de VO₂, é composta por um becker de vidro contendo o eletrólito e três eletrodos estacionários sustentados por uma placa de teflon. O eletrodo de Referência, Contra-eletrodo ou Eletrodo Auxiliar e o Eletrodo de Trabalho são conectados a um Potenciostato/Galvanostato da marca Princeton Applied Research (PAR) modelo VersaStat 3 com o objetivo de controlar e medir os parâmetros das técnicas eletroquímicas escolhidas. Esse potenciostato é conectado a um computador contendo o programa VersaStudio que registra e monitora os dados provenientes da célula eletroquímica, ver figura 8.

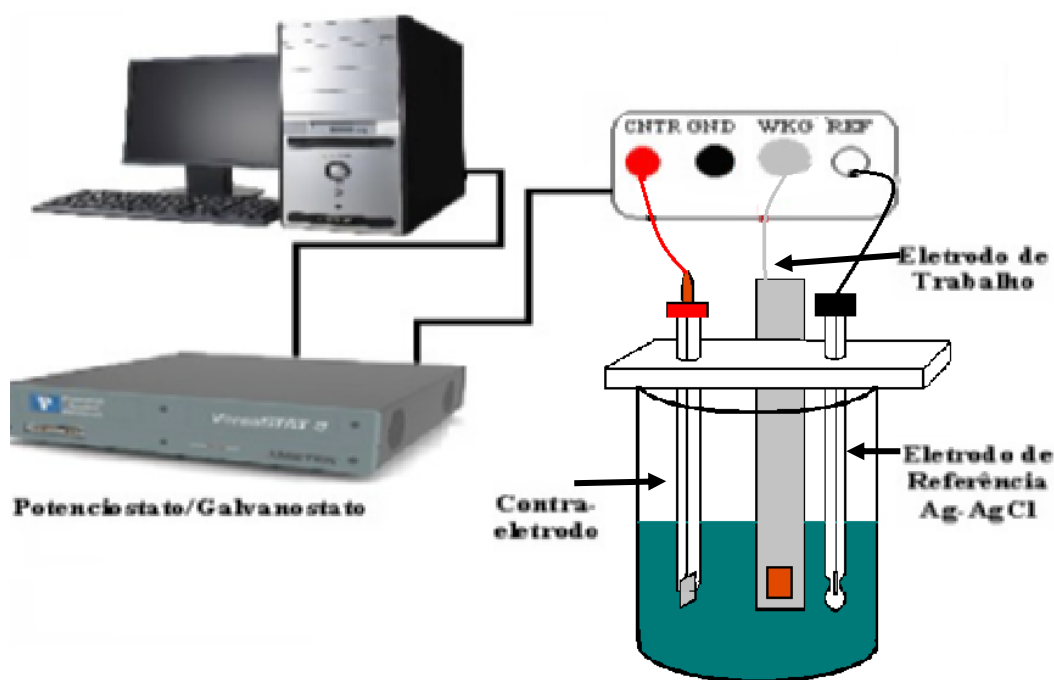


Figura 8. Esquema da célula eletroquímica acoplada ao potenciostato VersaSat3.

4.1.2 Eletrodo de Referência (RE)

Com o propósito de garantir um potencial estável durante todo o experimento e poder regular controladamente o potencial do eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência ideal deve possuir uma composição que não varie no tempo. Para que o eletrodo de referência cumpra sua função, é preciso ser mantido próximo ao eletrodo do trabalho [27].

Outro aspecto importante é a reação que ocorre dentro do eletrodo. Essa reação precisa ser reversível para que o potencial avaliado possa ser calculado pela equação de Nerst, e assim possa voltar a seu potencial original depois do experimento eletroquímico [27].

Para o desenvolvimento do trabalho, foi escolhido como eletrodo de referência o eletrodo Ag-AgCl. A escolha foi feita pelas seguintes vantagens:

- ✓ Facilidade de construção do eletrodo, que consiste em um fio de prata recoberto de um filme de AgCl, depositado através de uma solução de Ácido

Clorídrico. Este fio de prata recoberto por cloreto de prata é inserido em uma solução saturada (aproximadamente 3 M) de KCl para completar o eletrodo como apresenta a figura 9 [27].

- ✓ Esse eletrodo suporta temperaturas superiores a 60 °C, então é mais favorável comparado ao eletrodo do calomelano, pois o procedimento de deposição demanda 80 °C [27].

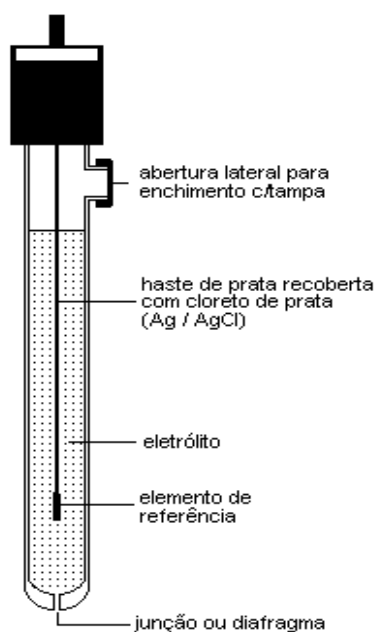


Figura 9. Diagrama do eletrodo de referência Ag-AgCl [23].

4.1.3 Contra eletrodo (CE)

O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar tem a função de fechar o circuito elétrico na célula eletroquímica, junto ao eletrólito e ao eletrodo de trabalho. Por esta razão, o material do contra eletrodo tem que ser condutor elétrico. Esse eletrodo permanece em contato com o eletrólito durante todo o experimento, consequentemente ele precisa ser inerte [28]. Para o presente trabalho se escolheu o eletrodo de Platina (Pt), por ser um metal condutor e resistente a corrosão. A dimensão do eletrodo de trabalho consiste em uma placa de Platina de 6 mm X 6 mm soldado a um fio do mesmo material e envolto por um tubo de vidro.

4.1.4 Eletrodo de trabalho (ET)

O eletrodo de trabalho é o lugar onde ocorre a reação de interesse para o experimento eletroquímico, então por isso é importante escolher o material adequado para receber a deposição do material que se deseja conseguir. Para a deposição do filme foram utilizados dois tipos de substratos: cobre e óxido de estanho dopado com flúor sobre vidro comercial; mantendo a área de deposição constante em 1 cm² (geometria quadrada de 1cm x 1 cm). Neste trabalho não havia uma grande quantidade de substratos de FTO/SiO₂, por este motivo foi escolhido substratos mais abundantes no Laboratório (no caso chapas comerciais de cobre) para iniciar os estudos eletroquímicos, como por exemplo o potencial de redução e os parâmetros cinéticos da deposição por cronoamperometria. Na sequência será apresentado os modos de preparação dos eletrodos de cobre e das lâminas de vidro revestidas de um filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

O primeiro consiste em chapas comerciais de Cobre laminado de aproximadamente 0,3 mm de espessura. Na figura 10 estão apresentadas as linhas de difração referente aos planos cristalográficos paralelos a superfície, obtidos por difração de raios X. Pode ser observado uma textura cristalográfica na direção [100]. Na faixa angular varrida pelo difratômetro, pode ser detectado a presença das linha de difração referente ao planos (111) e (200) com a radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Devido à grande quantidade de planos (200) também é possível constatar a presença de picos do plano (200) com outras radiações minoritárias com o pico em $2\theta = 45,28^\circ$ pela radiação de Cu K $\beta = 1,3926 \text{ \AA}$ e outro pico em $2\theta = 48,20^\circ$ para a radiação W L $\alpha = 1,4764 \text{ \AA}$.

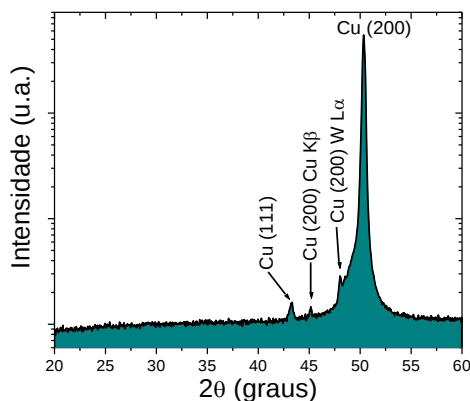


Figura 10. Difratograma da chapa comercial de cobre (Cu), que apresenta os planos cristalinos sem a presença do filme de VO₂.

O segundo substrato é composto por lâminas de vidro revestidas com filme condutor de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO/SiO₂) fornecido pela empresa FlexiTec. Na figura 11 estão apresentadas as linhas de difração referente aos planos cristalográficos. Na tabela 4 está apresentada a composição química apenas da lâmina de vidro sem o filme de FTO, obtido pela técnica da Espectroscopia de Dispersão em Energia (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS).

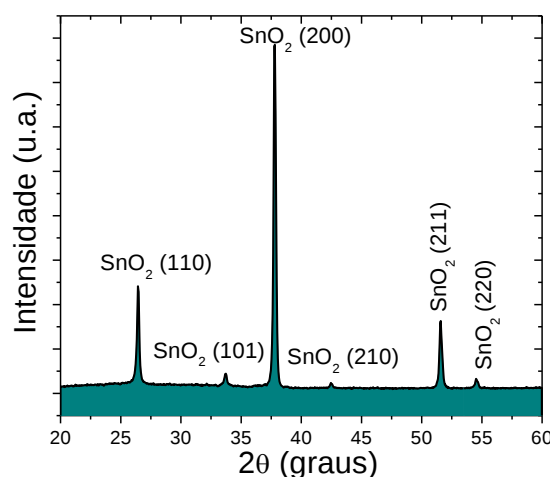


Figura 11. Difratoograma da amostra padrão do FTO/SiO₂ que mostra os planos cristalinos sem filme de VO₂.

Para executar este processo eletroquímico é essencial que o eletrodo de trabalho conduza eletricidade. O substrato de FTO/SiO₂ possui algumas vantagens, como ser um óxido condutor elétrico e transparente a luz visível (diferente de outros óxidos como alumina) podendo simplificar os testes das suas propriedades óticas e elétricas.

Já o cobre também atende ao requisito técnico de possuir alta condutividade elétrica; é um material de baixo custo e amplamente utilizado no laboratório. Ele foi selecionado como substrato para as etapas iniciais do projeto, como definir parâmetros da eletrodeposição tomando como referência a rota de Koza et al [20].

Tabela 4. Composição química das lâminas de vidro

Elemento	Tipo de Linha	Wt%	$\pm\sigma$ Wt%	at %	$\pm\sigma$ at %
O	Série K	44,84	0,10	58,7	0,3
Na	Série K	10,47	0,05	9,54	0,08
Mg	Série K	2,3	0,03	1,97	0,03
Al	Série K	0,3	0,03	0,23	0,02
Si	Série K	35,53	0,09	26,5	0,2
S	Série K	0,13	0,02	0,08	0,01
K	Série K	0,22	0,02	0,12	0,01
Ca	Série K	5,46	0,05	2,85	0,04
Total:		100,00		100,00	

Dessa maneira, pela questão da acessibilidade, foram definidos os parâmetros da eletrodeposição do filme de dióxido de vanádio com o substrato de cobre, e apenas realizando pequenos ajustes para o substrato de FTO/SiO₂.

4.1.5 Solução eletrolítica e condições para a deposição

A solução eletrolítica utilizada na deposição do VO₂ em ambos os substratos foi desenvolvida por Koza et al [20]. O preparo dessa solução envolve a dissolução do pentóxido de vanádio (V₂O₅) em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Adicionando a tritanolamina (TEA) (C₆H₁₅NO₃) se desenvolve um complexo de íons V⁵⁺ em solução aquosa (Apêndice 1), por conseguinte é elevada a temperatura da solução até 80 °C, para o depósito, com um pH de 6,5. Cabe ressaltar que inicialmente a temperatura da solução foi estabilizada através de um banho termostático FLUXO modelo FT-2023 com temperatura máxima de 60 °C, nos ensaios com chapas de cobre. A temperatura é um fator importante no aumento da atividade química dos íons de vanádio. Posteriormente foi adquirida uma placa de aquecimento com agitador magnético e controle de temperatura da LOGEN, cujo modelo é o L559D. Este

equipamento permitiu estabilizar a temperatura da solução em 80 °C, a qual foi utilizada na deposição sobre ambos os substratos.

Tabela 5. Concentrações dos reagentes na solução

Reagente	Concentração
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,5 M
Pentóxido de vanádio (V ₂ O ₅)	0,2 M
Trietanolamina (C ₆ H ₁₅ NO ₃)	0,25 M

As concentrações dos reagentes podem ser observadas na tabela 5 e eles foram fornecidos pela empresa Dinâmica (TEA) e pela empresa Vetec (V₂O₅ e NaOH). Todas as soluções são com água bidestilada como solvente base.

4.1.6 Técnicas eletroquímicas

São dois os métodos, *in situ*, utilizados na preparação da amostra. A Voltametria cíclica consiste na varredura de potencial (em uma faixa previamente estabelecida) monitorando a corrente, assim é obtido os potenciais de oxi-redução do sistema. E a Cronoamperometria é a etapa na qual o material é depositado no substrato, essa técnica consiste em aplicar um potencial (previamente obtido na voltametria cíclica) durante um determinado tempo e monitorar a evolução da corrente no eletrodo de trabalho.

4.1.6.1 Voltametria cíclica

Uma técnica eletroanalítica de muita importância para a deposição eletroquímica de materiais é a voltametria cíclica (também conhecida como ciclovoltametria), pois ela oferece informações qualitativas que podem ajudar a entender as reações que ocorrem nos eletrodos. Esta técnica é baseada na variação linear do potencial em um determinado tempo [29].

A figura 12 mostra esta técnica em que se consegue ver que a variação ao longo do tempo pode ser de forma cíclica, onde E_i e E_f são respectivamente potencial catódico e potencial anódico. Para a corrente anódica a variação é $E_i \rightarrow E_f$, e para a corrente catódica $E_f \rightarrow E_i$.

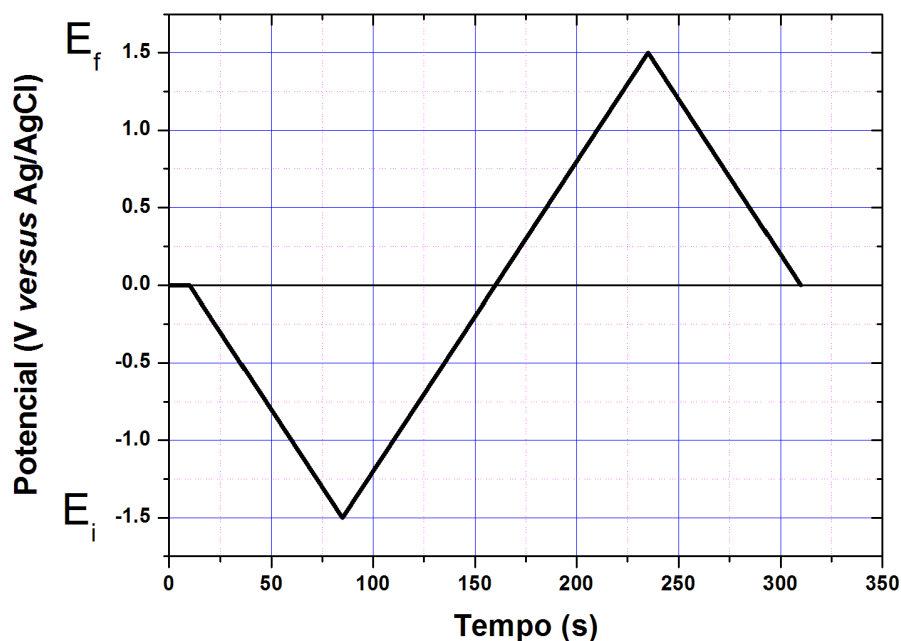


Figura 12. Variação do potencial de uma voltametria cíclica com o eletrodo trabalho de FTO a partir de uma solução eletrolítica de 0,2 M V_5O_2 e 0,4 M TEA

A partir de uma varredura do potencial, a técnica consegue identificar os processos de Oxidação e Redução das espécies do eletrólito envolvidas na superfície do eletrodo de trabalho, registrando as medidas tanto da corrente como do potencial [29]. As medidas de corrente e potencial são registradas pelo potenciostato e mostradas por meio de um gráfico (voltamograma), para assim obter o potencial correto para a deposição. O voltamograma vai depender de fatores como pH, concentrações do eletrólito, temperatura, etc.

Os picos mostrados na figura 13 são os resultados de uma variação de corrente na varredura do potencial dando assim um sinal (pico) da reação de oxidação e redução no sistema para a análise contida na reação de transferência de elétrons, e

assim possa gerar uma informação de nosso interesse como o potencial de redução onde ocorre a deposição.

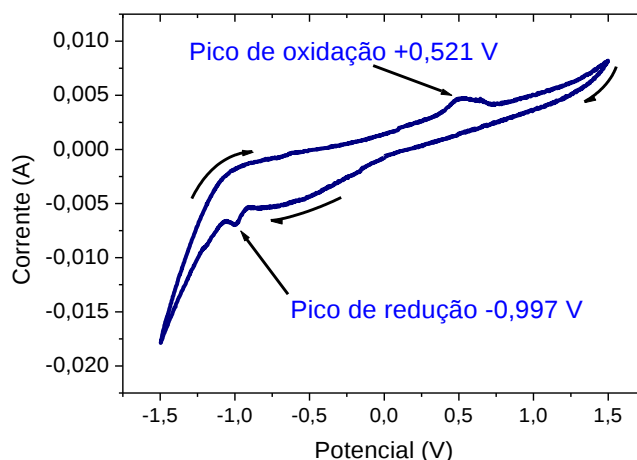


Figura 13. Voltamograma da resposta da variação do potencial em função da corrente de uma voltametria cíclica (segunda volta) com o eletrodo de trabalho de FTO a partir de uma solução eletrolítica de 0,2 M V_5O_2 e 0,4 M TEA.

Para este trabalho foi usada a técnica de ciclovoltametria para o estudo do comportamento das espécies de vanádio presente na dissolução eletroquímica. A ciclovoltametria foi realizada com uma varredura de potencial entre os extremos de -1,5 V até um potencial de 1,5 V, com a finalidade de identificar o potencial de redução das espécies de V^{5+} a V^{4+} , com uma taxa de varredura de 50 mV/s.

4.1.6.2 Cronoamperometria

Esta técnica é empregada para realizar a eletrodeposição do material de interesse potenciostaticamente, que consiste na medição da corrente mantendo o potencial fixo ao longo do tempo de medição, tendo como resposta o transiente de corrente [30]. Por tanto é importante escolher o potencial correto de redução ou oxidação, segundo seja o caso, dentro da faixa dos picos de redução ou oxidação.

A cronoamperometria é a técnica capaz de indicar parâmetros importantes no decurso da deposição do material, tais como: carga eletrodepositada, a qual permite ter uma aproximação da espessura do depósito, como também a cinética de reação.

Outra análise mais detalhada que pode oferecer esta técnica, são informações sobre o modo de crescimento e processo de nucleação do material depositado [31].

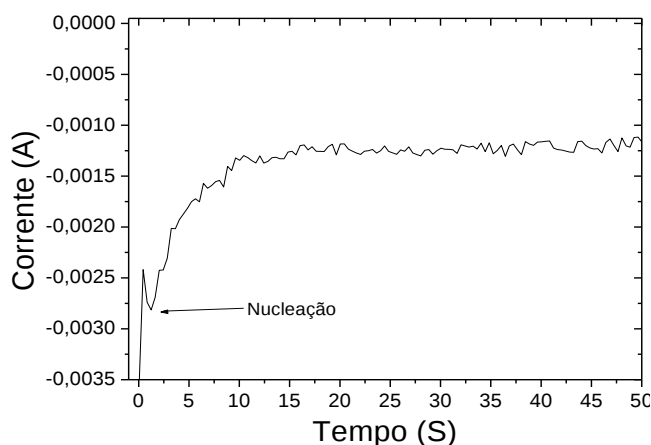


Figura 14. Curva cronoamperométrica da deposição de uma amostra sobre o eletrodo trabalho de FTO a partir de uma solução eletrolítica de 0,2 M V_2O_5 e 0,4 M TEA a um potencial de -1,08 V.

Algumas das informações em um gráfico de uma cronoamperometria estão na figura 14, que mostra no início da eletrodeposição um pico de corrente, que demonstra que teve um processo de nucleação. Com o passar do tempo a corrente começa a ser limitada pela difusão iônica da dupla camada iônica próxima à região do eletrodo, que resulta na diminuição da corrente.

4.1.7 Tratamento Térmico

Esta rota produz filmes de $VO_2 \cdot nH_2O$ que são convertidos em VO_2 após tratamento térmico. Com um gradiente de $20^\circ C$ por minuto a temperatura aumenta até atingir $150^\circ C$, na qual se mantém por 30 minutos desidratando a amostra. Novamente com um gradiente de $20^\circ C$ por minuto a temperatura atinge um novo patamar de $300^\circ C$ por 10 minutos, temperatura em que o VO_2 começa a transformar sua fase, detectado pela mudança de cor (Apêndice 2). Por fim, com uma taxa de $2^\circ C$ por minuto a temperatura atinge $450^\circ C$ e permanece por 2 horas.

4.1.8 Incorporação de Chumbo no filme de VO_2 depositado em FTO/ SiO_2

A próxima etapa é verificar a incorporação de chumbo no filme de VO_2 crescido sobre o substrato de FTO/ SiO_2 .

Para tal inserção do chumbo dentro do filme de VO_2 , foi alterada a solução de deposição anteriormente utilizada, desenvolvida por Koza et al. [20]. Assim é

produzida uma segunda solução aquosa de 0,4 M de nitrato de chumbo II ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (Apêndice 3). Essa solução de nitrato de chumbo é, então, misturada a solução desenvolvida por Koza et al.[20] nas seguintes concentrações com massa constante e volume variável (ver tabela 6).

Tabela 6. Concentrações de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Extrair da solução de deposição	Acrescentar da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na solução para deposição
1 mL	1 mL

A pesagem dos reagentes sólidos foi efetuada com a balança de precisão Bel Engineering modelo U Mark 250A e a solubilização dos reagentes foi realizada utilizando um banho ultrassônico Microsonic modelo SX-20. O controle do pH foi executado pelo pHmetro de bancada Ion modelo pHB 500. Todos disponibilizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes finos (Lab Nano) no departamento de Física da UFPR.

4.2 Métodos de caracterização do filme

As técnicas de caracterização têm como objetivo evidenciar propriedades do material. Porém, para se obter informações adequadas é de suma importância a seleção correta dessas técnicas. Para este trabalho as técnicas selecionadas foram: Difração de Raio X para identificar a fase cristalina do material, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar a morfologia da amostra, Espectroscopia por Dispersão em energia (Energy Dispersion Spectroscopy-EDS) para análise química elementar, e por fim, Espectroscopia Raman para análise química molecular.

4.2.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X permite medir a distância entre planos paralelos de pontos da rede cristalina, com essa informação é possível determinar parâmetros desse reticulado, e estabelecer as fases cristalinas que existem no material.

Os raios X possui um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza que a distância entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos; quando esse feixe interage com um sólido cristalino, pode produzir picos de radiação de diversas intensidades, ou seja, ocorre a difração do feixe de raio X [32].

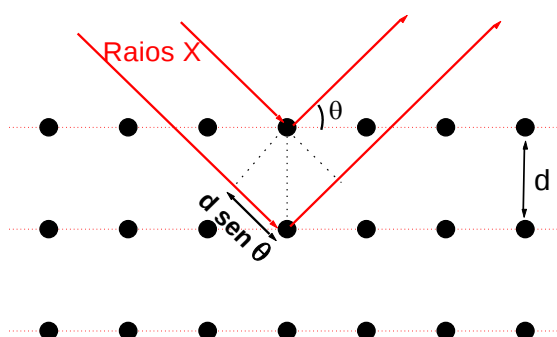


Figura 15. Esquema de difração de raio X para planos cristalinos [28].

A figura 15 mostra o esquema de difração de raio X para planos cristalinos, essa difração acontece segundo a Lei de Bragg, a qual estipula a relação entre o ângulo de difração (θ) e a distância entre os planos em que ocorre a difração (d), como pode ser descrita na seguinte equação:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

[1]

Na prática, a difração de raios X é feita por um difratômetro, no qual os raios X são gerados mediante a colisão de um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial em um alvo metálico, no caso é um alvo de cobre que gera uma linha $K\alpha$ intensa de comprimento de onda $1,5418 \text{ \AA}$.

Para a caracterização da cristalinidade do filme produzido, foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD 7000 disponibilizado pelo Laboratório de Óptica de Raio X e Instrumentação no Departamento de Física da UFPR, com as seguintes condições: ângulo de 20° - 60° em varredura na geometria de θ - 2θ , com um gerador de 40 kV e 30 mA e a uma velocidade de $1^{\circ}/\text{min}$. Também foi usado o difratômetro BRUKER modelo D8 Advance facilitado pelo Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X no Departamento de Física da UFPR, com as seguintes condições: ângulo de 20° - 60° em varredura rasante de $\theta=1^{\circ}$, com um gerador de 40 kV e 20 mA e a uma velocidade de $7,8^{\circ}/\text{min}$.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio do funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), compõe-se de um feixe de elétrons gerado por um filamento geralmente de tungstênio, sob uma diferença de potencial medida em quilovolts (kV), este feixe convergente de elétrons atinge a amostra e gera uma serie de respostas (sinais) que são: elétrons secundários, elétrons Auger, elétrons retroespalhados, emissão de fótons de raios X. Estes sinais são captados por diferentes detectores. No caso do MEV, recolhe os elétrons secundários e retroespalhados e por meio de esses sinais faz a construção das imagens no decorrer da varredura de elétrons pela amostra [33].

Desde a geração até atingir a amostra, o feixe de elétrons passa por uma série de lentes magnéticas, para que assim possa ser limitado a área varrida como se observa na figura 16. Esta varredura é feita lateralmente através das bobinas de deflexão detectando os elétrons secundários que possuem uma energia inferior a 50 eV.

A escolha desta técnica, se deve a que a caracterização do filme de VO_2 contém uma morfologia de granulometria muito pequena, e as magnificações feitas pelo MEV (muito acima de 1000 X) são maiores do que um microscópio ótico. O equipamento utilizado para as caracterizações mediante esta técnica foi: Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA LMU, oferecido pelo Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Dentro das condições foram usadas magnificações de 1000 X, 2 kX, 5kX e 10kX com uma diferença de potencial de 10 kV, sem metalizar.

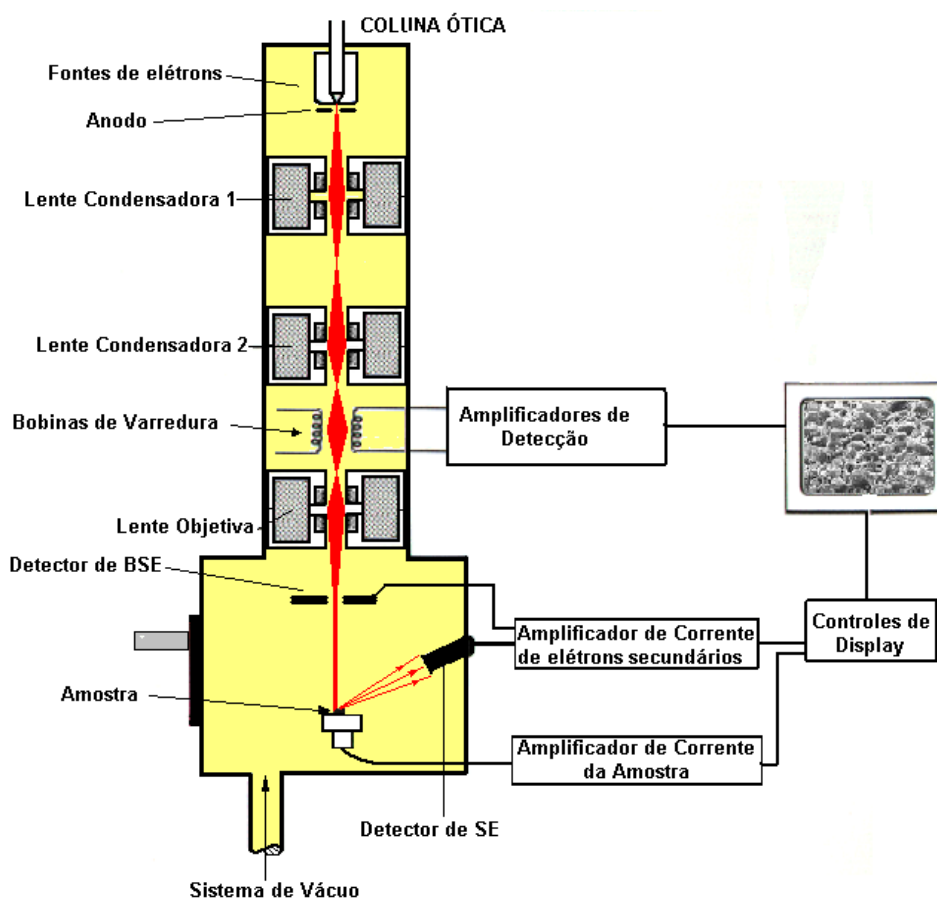


Figura 16. Esquema básico do microscópio eletrônico de varredura [29].

4.2.3 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

Esta técnica utiliza um acessório associado ao MEV para a caracterização química elementar dos materiais. A técnica é baseada na detecção da energia do fóton de raios X que é produzido quando o feixe de elétrons atinge a amostra. A causa da energia deste fóton é pela transição eletrônica que sofre um elétron de um nível de energia maior para um nível de energia menor. As transições que experimentam os elétrons abrangem normalmente níveis de energia mais internos do átomo, por conseguinte são característicos do mesmo átomo emitindo o raios X desse nível de energia.

A figura 17, mostra um espectro no qual faz uma identificação dos elementos de cobre, oxigênio e carbono, mas também acontece um fenômeno que faz com que

algumas linhas de energia de alguns elementos se superponham. A causa desse fenômeno é que existe o mesmo nível de energia para transições diferentes em distintos átomos, como no caso das linhas O K α (0,524 keV) e V L α (0,510 keV).

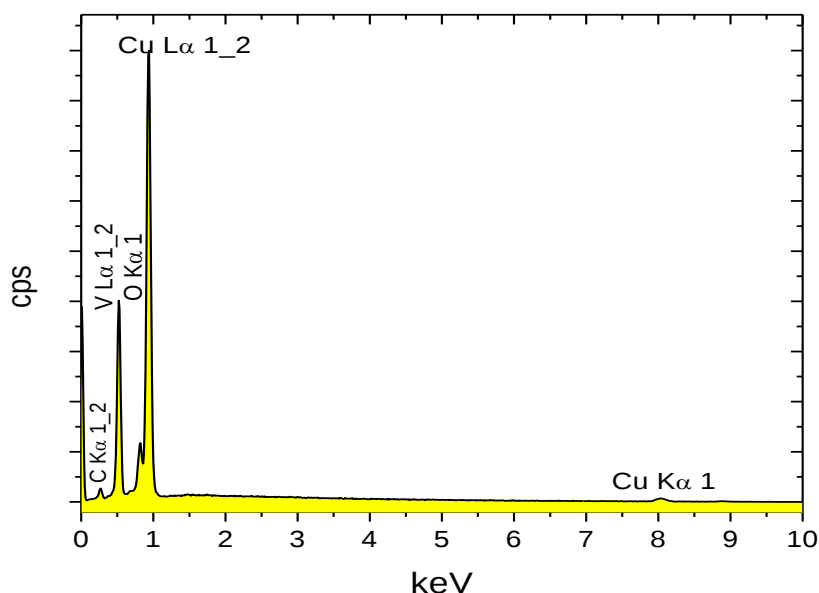


Figura 17. Diagrama do EDS obtido de uma amostra de cobre com filme de VO₂ com tratamento térmico a 400 °C por 2 horas.

Para este trabalho se escolheu o equipamento Oxford com detetor X-max 80 e software Aztec advanced, usando normalmente 10 keV de energia para poder excitar o vanádio K α e assim não aconteça a superposição de linha com oxigênio.

4.2.4 Espectroscopia Raman

Esta técnica é baseada nas vibrações moleculares em respostas a estímulos da interação da radiação com o material, por meio de espalhamento inelásticos dos fótons da radiação. Estes fótons procedentes da luz visível, que causam essas alterações nas vibrações moleculares naturais, ao interagirem com o material podem perder energia ou ganhar energia gerando os espectros Stokes e anti-Stokes respectivamente. Normalmente é utilizado o espectro Stokes pois as linhas são mais estreitas e de maior intensidade [34].

Na figura 18, observa-se uma amostra de referência de silício que tem seu pico vibracional padrão medido a 520 cm⁻¹. A identificação desta ligação, se deve as

características como modo vibracional e frequência que são distintas em cada ligação molecular.

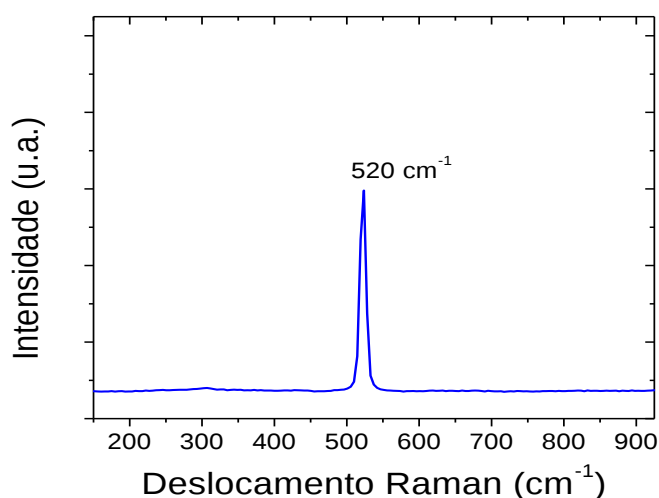


Figura 18. Espectro Raman obtido de uma amostra de referência de silício que tem o pico característico a 520 cm⁻¹.

Para esta técnica foi utilizado o Microscópio confocal alpha 300 R fabricado pela empresa Witec usando laser de 634 nm (vermelho/He-Ne) para amostras não tratadas termicamente e 532 nm (verde/Estado Sólido) de laser para amostras tratadas termicamente. Para os espectros a temperatura ambiente (25 °C) as duas amostras foram analisadas sob uma lente objetiva de 50 X, mas os espectros em função da temperatura, para investigar a temperatura crítica de transição do VO₂, se realizou com uma lente objetiva de 10 X, em razão de que a distância da lente-criostato (Porta-amostra com controle de temperatura), era insuficiente para realizar o teste com uma lente de 50 X. Esses equipamentos foram cedidos pelo Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão apresentados em duas etapas. Na primeira foi realizado a eletrodeposição de um óxido de vanádio sobre o substrato de cobre e na segunda etapa foi efetuada a eletrodeposição de óxido de vanádio (filme com e sem incorporação de chumbo) sobre o substrato de FTO/SiO₂. Ambas etapas terão como objetivo caracterizar as amostras eletroquímica, morfológica, estrutural e quimicamente para o estudo das propriedades do VO₂.

5.1 Eletrodeposição de óxido de vanádio sobre Cobre

No trabalho de Koza et al. [20] os depósitos foram efetuados sobre substratos de platina e o tratamento térmico foi realizado em um forno tubular sob uma atmosfera de Argônio. No entanto, prevendo um sistema aberto e utilizando substratos de FTO/SiO₂, foi imprescindível ajustar parâmetros para esse novo procedimento. Para tal, foi necessária essa etapa preparatória para a adaptação da técnica. Nesse procedimento foi mantida a mesma solução (reagentes e concentrações) e a mesma temperatura de deposição. Para os tratamentos térmicos foi utilizado, ao ar, o forno mufla da empresa GP Científica com um programador de temperatura DIGImec tipo FHMP que se encontra no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos, no Departamento de Física da UFPR.

5.1.1 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica realizada para essa etapa preparatória foi a voltametria cíclica, com concentração na solução de 0,2 M V₂O₅ e 0,25 M TEA, sob uma condição de temperatura de 60 °C e um pH de 6,45. A faixa de varredura foi desde um potencial $E_i = -2$ V até $E_f = +2$ V, com uma taxa de varredura de 30 mV/s. Na figura 19 mostra os picos -0,75 V e +0,11 V que são respectivamente os potenciais de redução e oxidação para este sistema, além da evolução de hidrogênio entre -1 V até -2 V, aproximadamente.

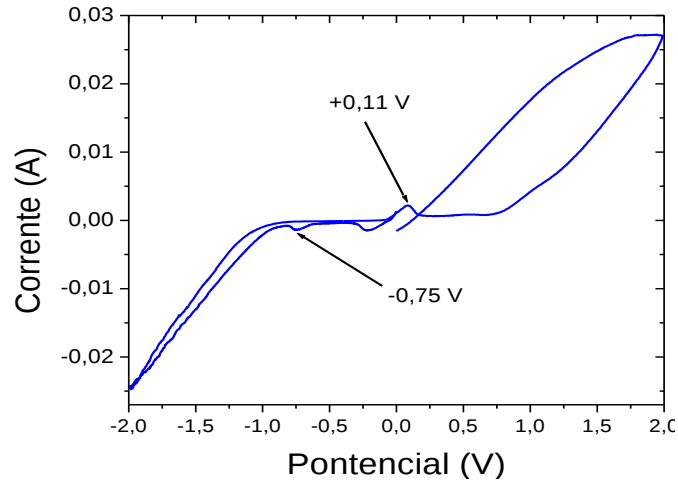


Figura 19. Voltamograma de uma ciclovoltametria para a obtenção do potencial de deposição sobre substrato de cobre.

O potencial adotado para realizar a deposição foi o potencial de redução de -0,75 V, e seguindo as mesmas condições com que se implementou a voltametria cíclica. A eletrodeposição potencioestática do material foi realizada através da técnica de cronoamperometria mantendo fixo o potencial de -0,75 V com um tempo de deposição de 15 minutos.

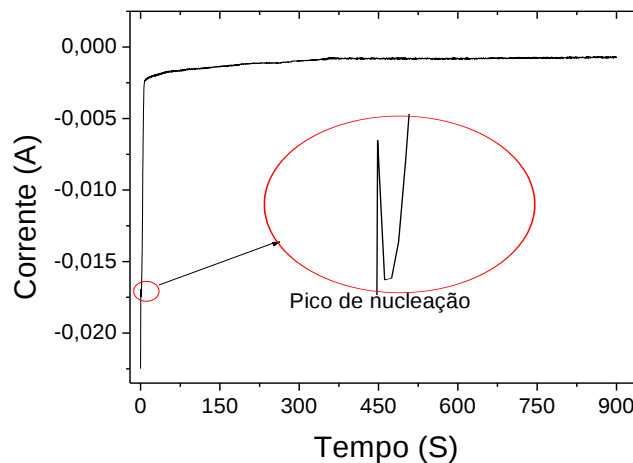


Figura 20. Curva cronoamperometrica para eletrodeposição de VO_2 sobre cobre com uma temperatura de 60 °C e um pH de 6,45.

A figura 20 mostra o pico de nucleação aos 0,63 segundos, demonstrando que a escolha do potencial proporcionou a nucleação e o crescimento do material sobre o cobre.

5.1.2 Caracterização química e morfológica

A fim de comprovar que o filme esperado foi depositado acima do substrato de cobre, a amostra foi submetida a uma análise química através da técnica de EDS. O EDS foi feito com uma energia de 10 keV.

Tabela 7. Composição elementar da amostra como depositada

Elemento	Tipo de Linha	Wt%	$\pm \sigma$ Wt%	at%	$\pm \sigma$ at%
C	Série K	8,8	0,2	26	1,0
O	Série K	10,8	0,1	24,3	0,7
Na	Série K	2,8	0,1	4,3	0,3
S	Série K	0,6	0,1	0,7	0,1
V	Série K	6,2	0,2	4,3	0,2
Cu	Série L	70,8	0,3	40,0	0,7
Total:		100.00		100.00	

A tabela 7, mostra as percentagens relativas em peso e em concentração atômica dos elementos presentes na amostra, dentro da qual a presença do vanádio é evidente, confirmando a eletrodeposição do filme no substrato de cobre. Entretanto também existe a presença de sódio (Na) na amostra, no qual foi eletrodepositado no decurso da deposição do vanádio. A fonte do sódio é o hidróxido de sódio (NaOH) usado na solução de eletrodeposição. A identificação do carbono faz parte devido ao contato da amostra com o meio ambiente e o enxofre, provavelmente, pelo ácido sulfúrico (H₂SO₄) usado para baixar o pH da dissolução.

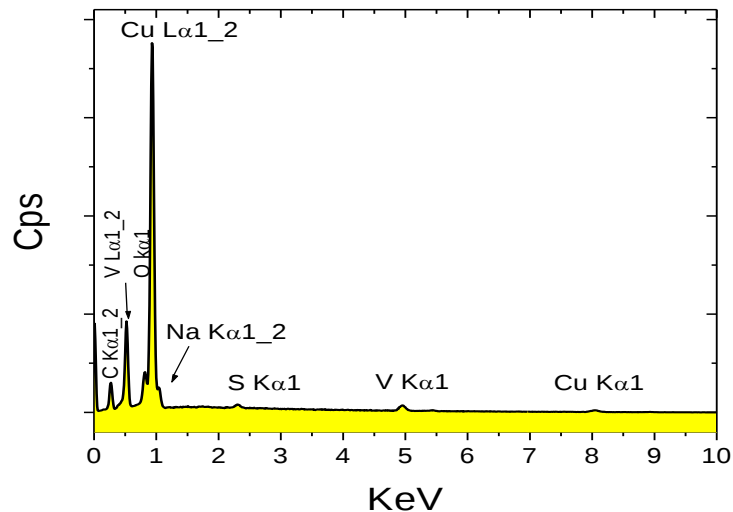


Figura 21. Diagrama do EDS da amostra como depositada, que identifica os elementos que presente na amostra.

A figura 21 apresenta as energias, em keV (linhas), que são características de cada elemento. No entanto a técnica possui uma desvantagem, visto que sua resolução em energia não é capaz de identificar separadamente as linhas de elementos muito próximos, como é o caso do oxigênio $K\alpha$ (0,524 keV) e do vanádio $L\alpha$ (0,510 keV).

Posteriormente se fez o tratamento térmico da amostra (Apêndice 2), na qual se formou uma crosta escura que se desprendia do substrato de cobre, como se observa na figura 22. Então, realizou-se um EDS, acima dessa crosta na amostra para determinar a sua origem.



Figura 22. Amostras de substrato de cobre tratada termicamente a 450 °C por 2 horas.

Na figura 23, se observa que o vanádio registrado antes do tratamento térmico, desapareceu da linha de V K α 1 (mostrada na figura 21), mas apareceu a linha V L α 1_2, contudo não se pode garantir uma identificação unívoca da presença de vanádio devido a superposição da linha O K α , anteriormente relatada.

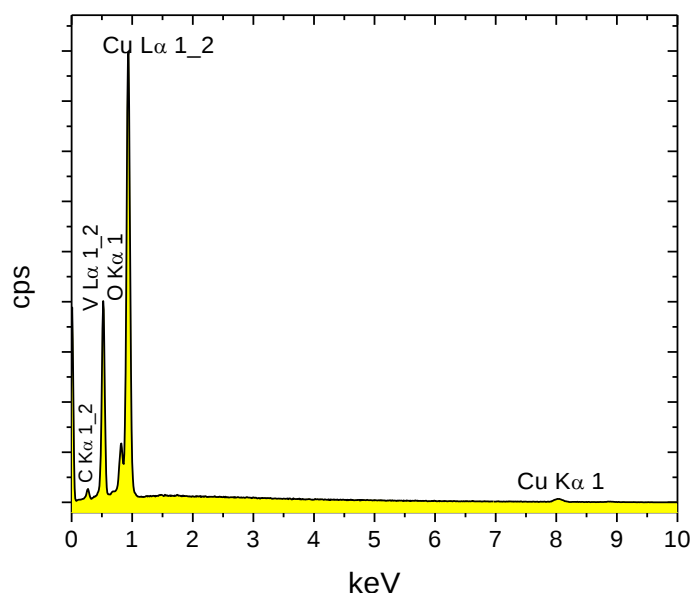


Figura 23. Diagrama do EDS da amostra com tratamento térmico a 400 °C por 2 horas, que identifica os elementos que contem.

Após a remoção da crosta, foi efetuada uma nova medida de EDS na área abaixo da crosta, trazendo consigo uma evidência da presença de vanádio em menor quantidade (apresentada na tabela 8) diferindo da tabela 6, com uma diminuição de quase 75% na porcentagem atômica de vanádio (at%).

Tabela 8. Composição elemental da amostra tratada termicamente

Elemento	Tipo de Linha	Wt%	$\pm\sigma$ Wt%	at %	$\pm\sigma$ at%
C	Série K	9,23	0,07	31,7	0,4
O	Série K	4,14	0,03	10,7	0,1
Na	Série K	1,02	0,04	1,8	0,1
S	Série K	0,19	0,02	0,24	0,03
V	Série K	1,42	0,05	1,15	0,05
Cu	Série L	84,00	0,09	54,5	0,3
Total:		100.00		100.00	

A diminuição do vanádio na amostra, reside em duas hipóteses: que o vanádio evaporasse pela alta temperatura, ou que difundisse no substrato tão profundamente que dificultasse ser detectado.

Pode-se observar na figura 24, uma distribuição homogênea de vanádio na área abaixo da crosta, mesmo que a quantidade do elemento em questão tenha diminuído notoriamente após o tratamento térmico da amostra.

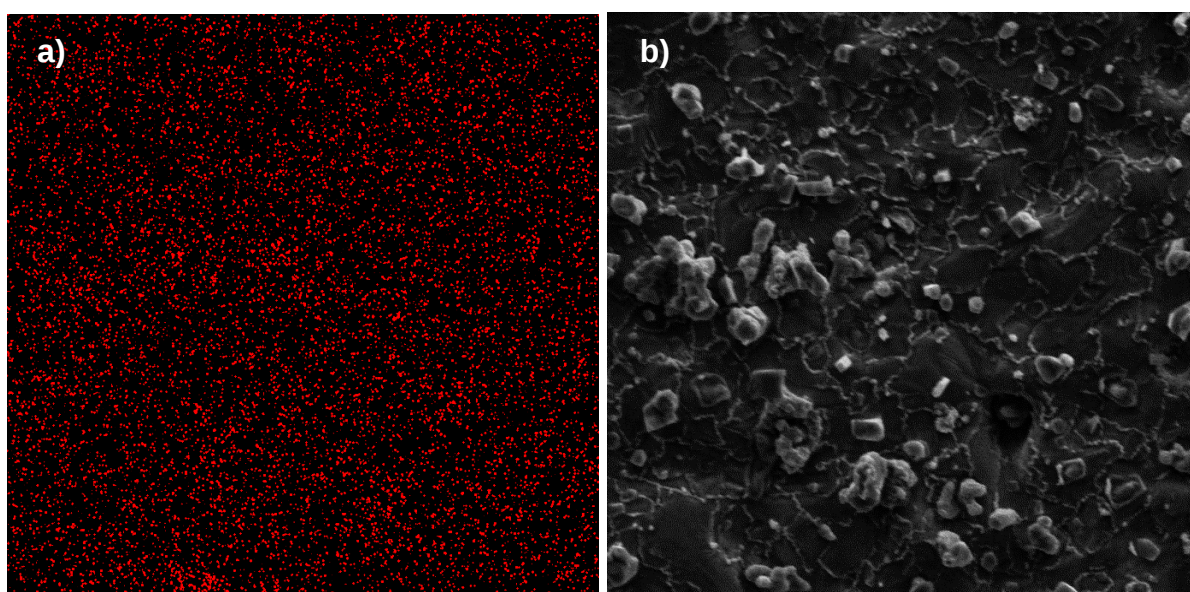


Figura 24. Mapa elemental da distribuição de vanádio na amostra tratada termicamente a 400 °C por 2 horas. Seção abaixo da crosta. a) espectro da distribuição do vanádio, b) eletromicrografia da amostra abaixo da crosta com uma magnificação de 5kX.

A figura 25, apresenta as eletromicrografias da amostra sob o substrato de cobre. A figura 25 a), mostra a amostra antes do tratamento térmico, na qual exibe uma série de partículas com diferentes formas e tamanhos, mas em geral menores que 5 μm em uma superfície homogênea. Por outro lado, a figura 25 c) apresenta a amostra na área da crosta após o tratamento térmico; é notada a diferença em relação aos tamanhos das partículas antes e depois do tratamento térmico; atentando que as imagens possuem magnificações diferentes. Consequentemente, cabe a possibilidade de que durante o tratamento térmico as partículas possam se aglomerar, fazendo com que aumentem de tamanho.

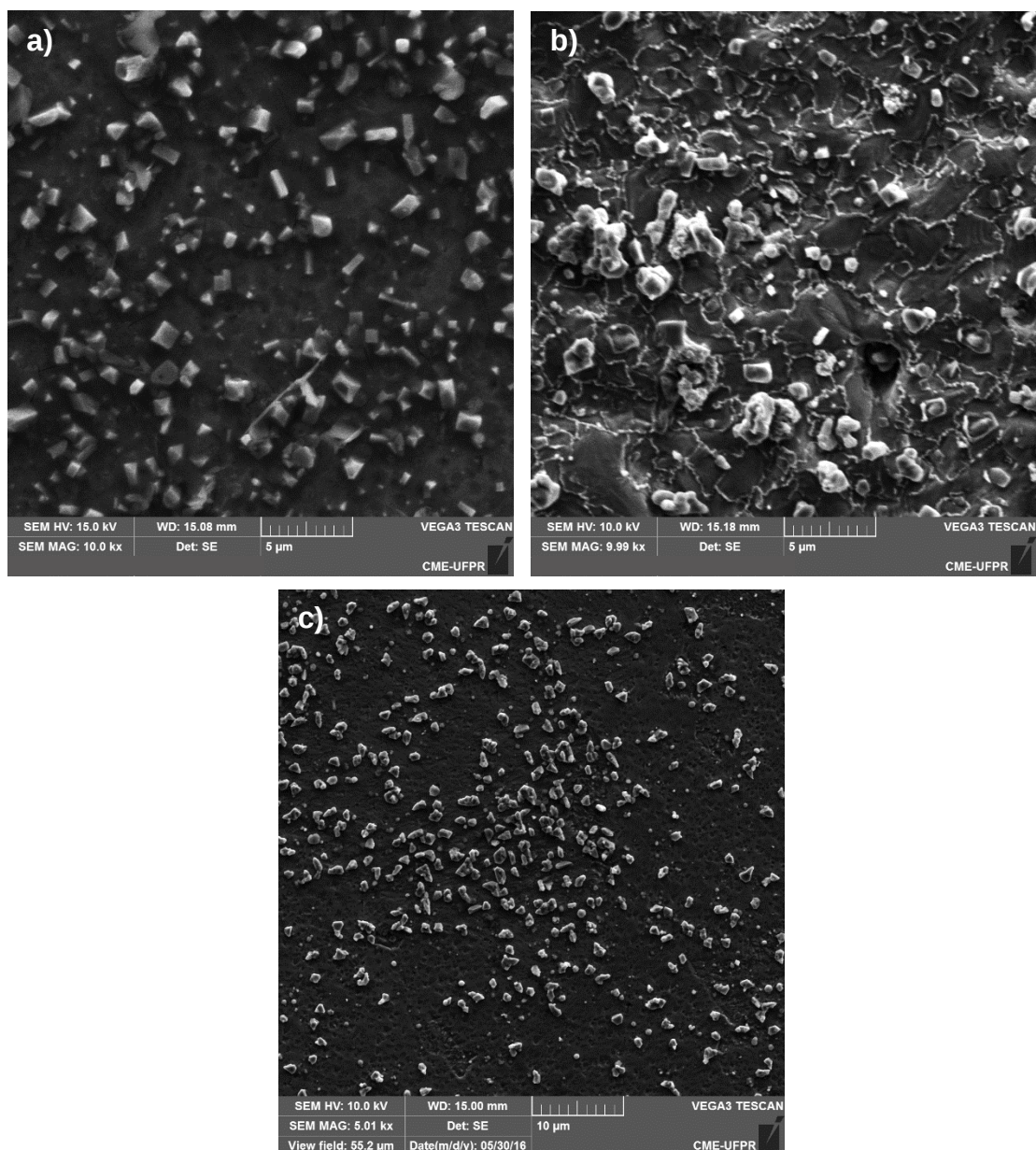


Figura 25. Eletromicrografias da amostra sobre o substrato de cobre antes do tratamento térmico a) e depois do mesmo b) e c). Em b) mostra a área debaixo da crosta e em c) na própria crosta. As eletromicrografias foram obtidas a 10 kX a) e b) e 5 kX c).

A figura 25 b), mostra a área abaixo da crosta, observa-se uma diminuição no número de partículas, e uma superfície irregular e demarcações em linhas também irregulares, elas indicam a formação de algum composto durante o tratamento térmico que permite descolar o filme do substrato.

5.1.3 Caracterização estrutural

Para verificar as fases cristalinas das amostras, foram feitas medidas de difração de raios X, com uma geometria θ - 2θ , das amostras antes e depois do tratamento térmico. Na figura 26, observa-se a formação de uma fase provavelmente amorfa, pois foram observadas apenas as linhas de difração referentes aos planos do substrato de cobre. O difratograma da figura 26, aponta que o filme foi eletrodepositado do modo correto, visto que confere com o expressado por Koza et al. [20], no qual o filme antes do tratamento térmico era amorfo também.

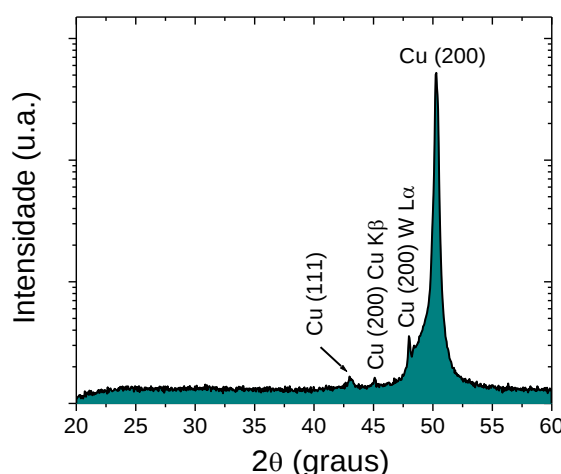


Figura 26. Difratograma da amostra de cobre como depositada, com os planos cristalinos do cobre.

Já na figura 27, observa-se o difratograma da amostra tratada termicamente, no qual evidencia que o material se transformou de uma fase amorfa para uma fase cristalina, pois a presença de picos no difratograma além dos picos do substrato de cobre confirmam esta condição. No entanto, a estrutura que se formou não foi a esperada, porque esses picos são de outros compostos diferentes aos do VO_2 (figura 27). O pico principal desta fase estaria localizado em aproximadamente 27° em uma condição θ - 2θ , o que de fato se observa é a formação de óxido de cobre na fase CuO .

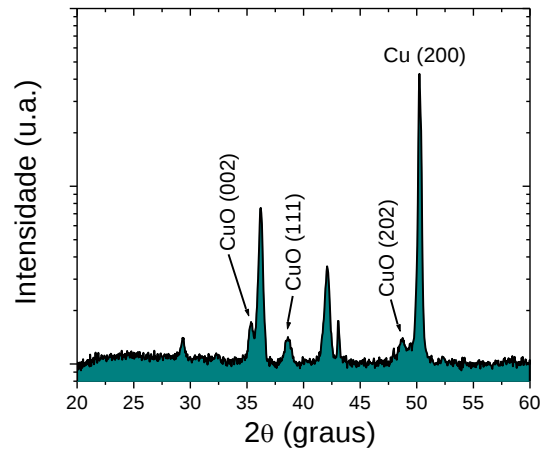


Figura 27. Difratoograma da amostra tratada termicamente, com os planos cristalinos do óxido de cobre (CuO)

Duas questões residem neste sistema. A primeira é a grande incorporação de sódio na amostra sem tratamento térmico assim como o baixo teor de vanádio no depósito. A segunda questão é a redução do vanádio e a formação majoritária de óxido de cobre. A fim de buscar uma pista sobre a questão da redução do vanádio na amostra com o tratamento térmico, foi estudado o diagrama de fases Cu-V.

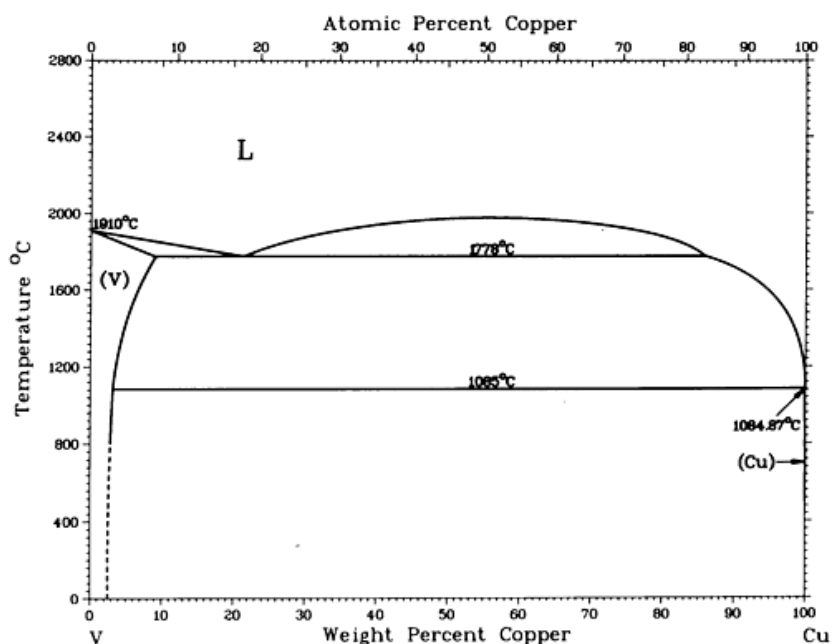


Figura 28. Diagrama de fase Cu-V [35].

A figura 28 mostra o diagrama de fase Cu-V. É possível observar que o cobre e o vanádio formam uma solução sólida, mesmo a temperatura ambiente, numa larga faixa de composição. Por isso uma das hipóteses é que o vanádio difunda no substrato de cobre é muito provável, pois ao difundir, e formar uma solução sólida, a sua detecção por EDS é prejudicada. Isto se reflete na diminuição da quantidade da composição elementar do vanádio antes e depois do tratamento térmico, dado que a energia fornecida em forma de calor é suficiente para ativar esta difusão, mesmo durante a deposição.

Outro indício da difusão do vanádio com o cobre, é que a composição da crosta formada não foi detectada a presença de vanádio, mas abaixo dessa crosta o vanádio aparece em menor quantidade que a amostra antes do tratamento térmico.

Além da evidência da variação da composição elementar do vanádio antes e depois do tratamento térmico, também foi comprovado por meio da difração de raios X que os picos presentes, depois do tratamento térmico a amostra, são de uma mistura de óxidos do cobre.

O cobre é muito reativo ao oxigênio comparado com o eletrodo de trabalho feito de platina utilizado por Koza et al.[20], por todas estas razões não se deu continuidade do processo de eletrodeposição de VO₂ no substrato de cobre.

5.2 Eletrodeposição de óxido de vanádio sobre FTO/SiO₂

Nessa nova etapa do trabalho também foi necessário ajustar os parâmetros, para os equipamentos disponíveis no laboratório, tanto na eletrodeposição quanto no tratamento térmico. Para este novo substrato de FTO/SiO₂ se fez pequenas mudanças com referência ao substrato de cobre, mas seguindo o mesmo percurso.

5.2.1 Caracterização por amostra

5.2.1.1 Amostra sem incorporação de Chumbo (VO₂ puro)

Para iniciar, o processo de caracterização eletroquímica, realizou-se uma voltametria cíclica, para uma solução com concentrações de 0,2 M de V₂O₅ e 0,25 M de TEA, sob uma condição de temperatura de 80 °C e um pH de 6,51. A faixa de varredura foi desde um potencial $E_i = -1,5$ V até $E_f = 1,5$ V com uma taxa de varredura de 50 mV/s. O processo que se observa na figura 29 é peculiar, porque não apresenta pico de redução no primeiro ciclo. Já no segundo ciclo, começa a surgir o pico de redução nos pontos na figura 29 (que é o pico de interesse para a eletrodeposição) em -0,997 V (ponto 1), para o terceiro ciclo o pico de redução aparece em -1,012 V (ponto 2), o quarto ciclo em -1,027 V (ponto 3) e no último ciclo o pico de redução em -1,042 V (ponto 4). Assim foi constatado que cada ciclo obteve um acréscimo de -0,015 V.

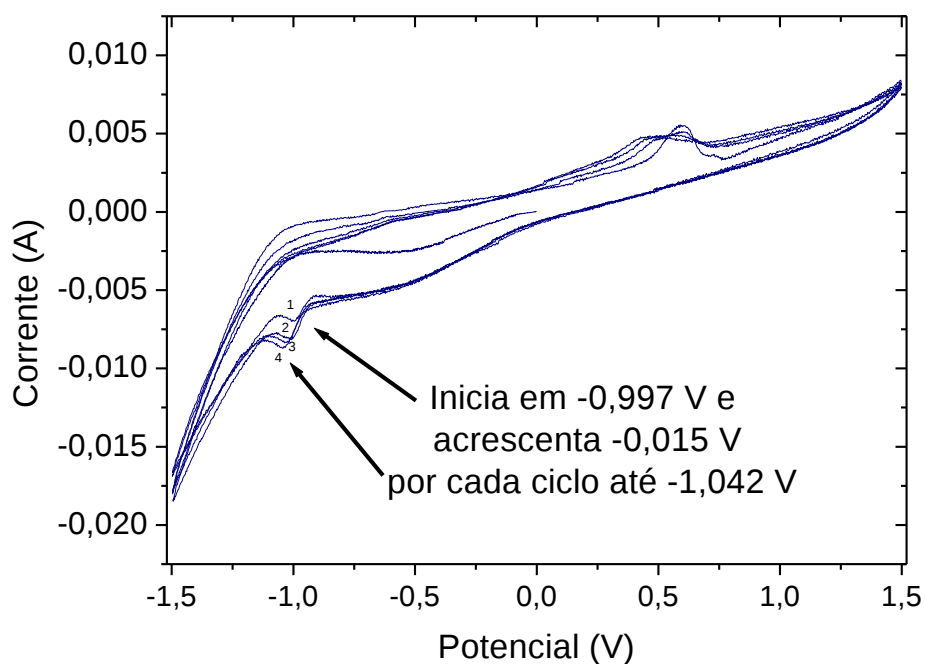


Figura 29. Voltamograma de uma ciclovoltametria para a obtenção do potencial de deposição sobre substrato FTO/SiO₂.

Na decisão de adotar o potencial correto para realizar a eletrodeposição com a técnica de cronoamperometria, foi considerada a forma da ciclovoltametria; e se inferiu que a deposição do filme precisava de uma pré-nucleação sobre o FTO/SiO₂ para que o crescimento do filme fosse efetivo em toda a área de depósito.

Foi efetuada a técnica de cronoamperometria no substrato de FTO/SiO₂ na amostra A, começando com uma pré-nucleação em -0,997 V; logo se acrescentou mais -0,015 V e continuou nessa taxa até atingir -1,1 V, potencial que foi obtido o pico de nucleação (figura 30), em um tempo de 15 minutos de deposição.

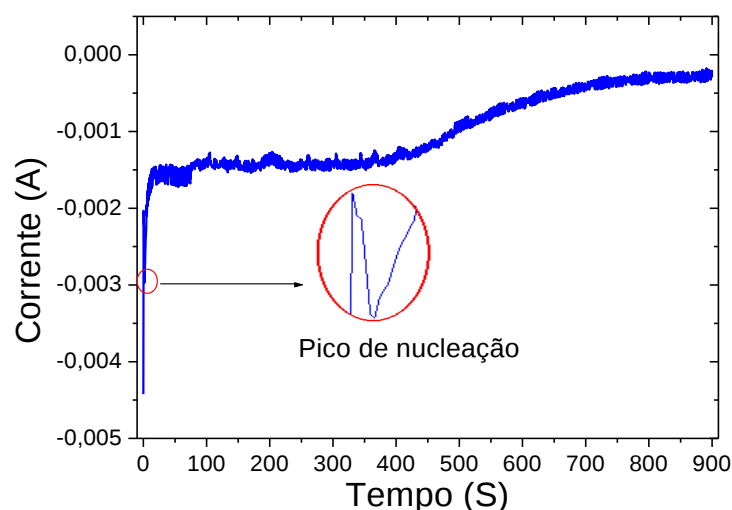


Figura 30. Curva cronoamperometrica da amostra A sobre FTO/SiO₂ com procedimento de pre-nucleação deposição do filme de VO₂.

Com o intuito de caracterizar quimicamente a amostra A, se fez um EDS com uma condição de energia de 10 keV, para verificar a eletrodeposição do vanádio sobre FTO/SiO₂.

Tabela 9. Composição química elementar da amostra A

Elemento	Tipo de Linha	Wt%	$\pm\sigma$ Wt%	at %	$\pm\sigma$ at%
C	Série K	2,05	0,07	8,2	0,5
N	Série K	0,33	0,31	1,0	1,0
O	Série K	17,23	0,23	52,0	2,0
Na	Série K	0,20	0,04	0,4	0,1
Si	Série K	0,26	0,04	0,4	0,1
V	Série K	10,89	0,19	10,3	0,4
Sn	Série L	69,04	0,34	27,9	0,8
Total:		100,00		100,00	

A tabela 9 confirma a presença do vanádio na amostra A, mas também expõe a presença do sódio que se deposita no decurso da eletrodeposição. Ainda pode-se considerar que a energia de 10 keV é suficiente para transpassar o filme e atingir o vidro, porque tem presença de silício no espectro da tabela 8.

A fim de observar a distribuição deste vanádio, se realizou um mapa químico no qual foi determinado a distribuição homogênea tanto do oxigênio como do vanádio na amostra, conforme mostra a figura 31, o que indica que a pré-nucleação alcançou efeito satisfatório em toda a área da amostra, uma vez que o filme cresceu da mesma forma em todas direções.

Também foi observado uma redução significativa do sódio, cerca de uma ordem de grandeza (de 4,3 para 0,4 Na at%, tabela 7 e 9) e um aumento de quase 140 % no vanádio incorporado no filme (de 4,3 para 10,3 V at%, tabela 6 e 8), entre as amostras como depositadas sobre cobre e sobre FTO/SiO₂.

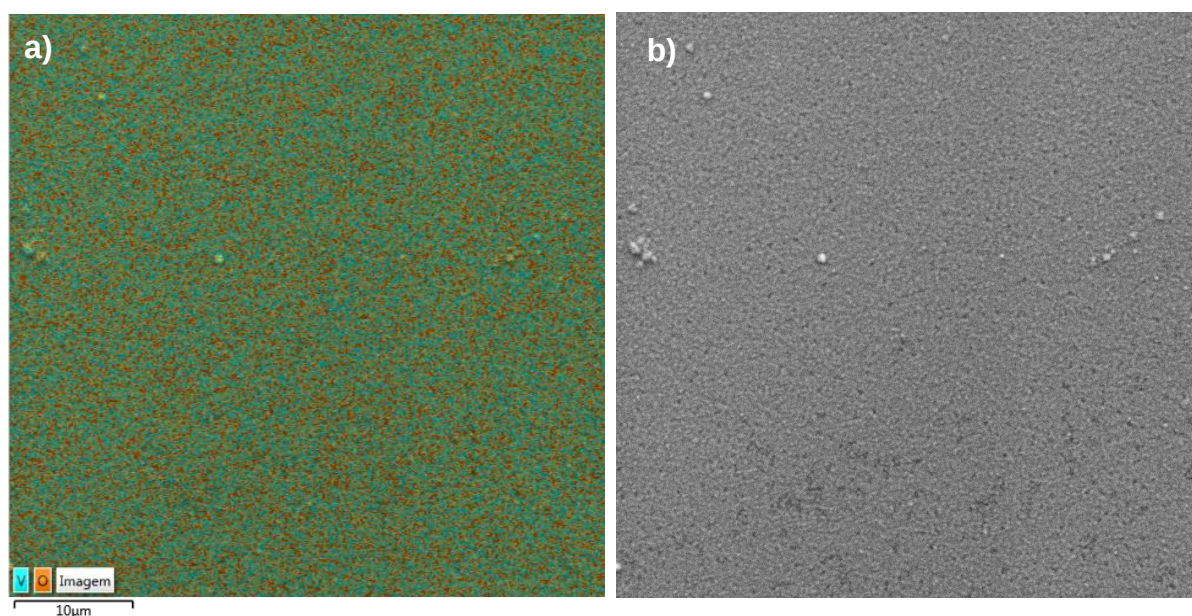


Figura 31. Mapa elemental da distribuição de vanádio e oxigênio na amostra A como depositada. a) espectro da distribuição do vanádio e oxigênio juntos, b) eletromicrografia da amostra A a 5kX.

A ciclo voltametria deste sistema mostra que a corrente do pico de redução aumenta e desloca o seu potencial a cada ciclo, numa taxa de -0,015 V/ciclo. Baseado nisto, foi realizado um depósito a partir de sucessivas cronoamperometrias com o potencial de depósito sendo reduzido -0,015 V no processo. Iniciando em -0,96 V, em pulsos curtos de 30 s, até chegar em -1,14 V. Esta amostra foi denominada amostra B e a curva obtida está apresentada na Figura 32.

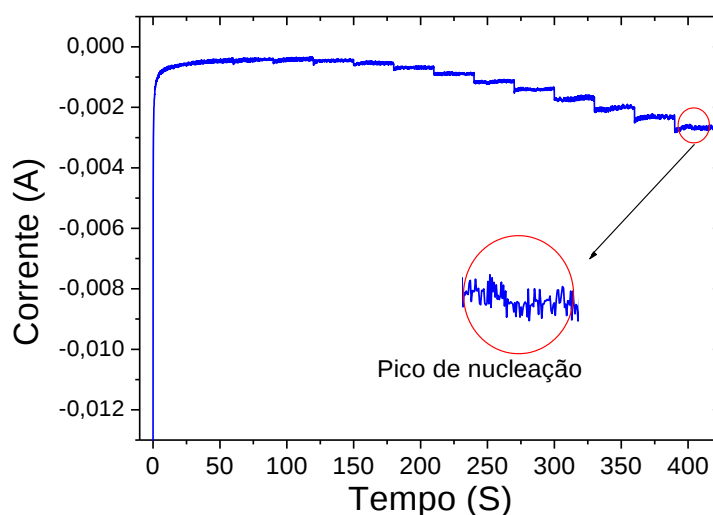


Figura 32. Curva cronoamperométrica da amostra B sobre FTO/SiO₂ com procedimento de pré-nucleação e pulsos curtos para deposição do filme de VO₂.

Por outro lado, foi feita a análise química (EDS) na amostra B para verificar se o novo processo de eletrodeposição teve efeitos no filme sob as mesmas condições que a amostra A. A Tabela 10 confirma que foi obtido um filme livre de sódio em comparação com a amostra A, ainda que tenha uma percentagem atômica (%at) de vanádio um pouco menor, pois há uma redução do vanádio de 17%. Isto, provavelmente, deve-se a diferença de espessura entre as amostras A e B. Pois na amostra A a razão (V at%/Sn at%) é de 0,37; e na amostra B, esta razão é de 0,27. Este argumento é razoável pois os tempos de deposição são muito diferentes, (amostra A – 900s, amostra B – 437 s).

Tabela 10. Composição química elemental da amostra B

Elemento	Tipo de Linha	Wt%	$\pm \sigma$ Wt%	at %	$\pm \sigma$ at %
C	Série K	1,89	0,08	8,1	0,5
O	Série K	15,9	0,3	51,0	2
Si	Série K	0,20	0,04	0,4	0,1
V	Série K	8,4	0,2	8,5	0,3
Sn	Série L	73,6	0,3	31,9	0,6
Total:		100.00		100.00	

Outro aspecto importante em realizar as medidas com pulsos curtos de potenciais, numa rampa crescente (em módulo) de potencial, é ocasionar a não incorporação do sódio. Isto pode ser interpretado da seguinte maneira: o sódio apresenta um potencial de redução muito elevado (-2,7 V), enquanto que para haver dissolução do pentóxido de vanádio (V_2O_5) eram utilizadas soluções altamente concentradas de NaOH. Com esta abundância de íons de sódio (Na^+) na solução, uma fração destes íons acabam sendo incorporados ao filme devido a um gradiente difusional na frente do eletrodo de trabalho. Com tempos longos de depósito e campos elétricos intensos esta incorporação aumenta, por isso, observamos um teor relativamente maior de sódio no cobre do que FTO/ SiO_2 , para uma deposição contínua.

Também se realizou um mapa químico da amostra B, como exhibe a figura 33, com resultados excelentes, dado que a distribuição do vanádio e oxigênio, na amostra continua homogênea na totalidade da área, bastante semelhante ou quase igual do que a mostrada o mapa químico da amostra A (figura 31) sem tratamento térmico.

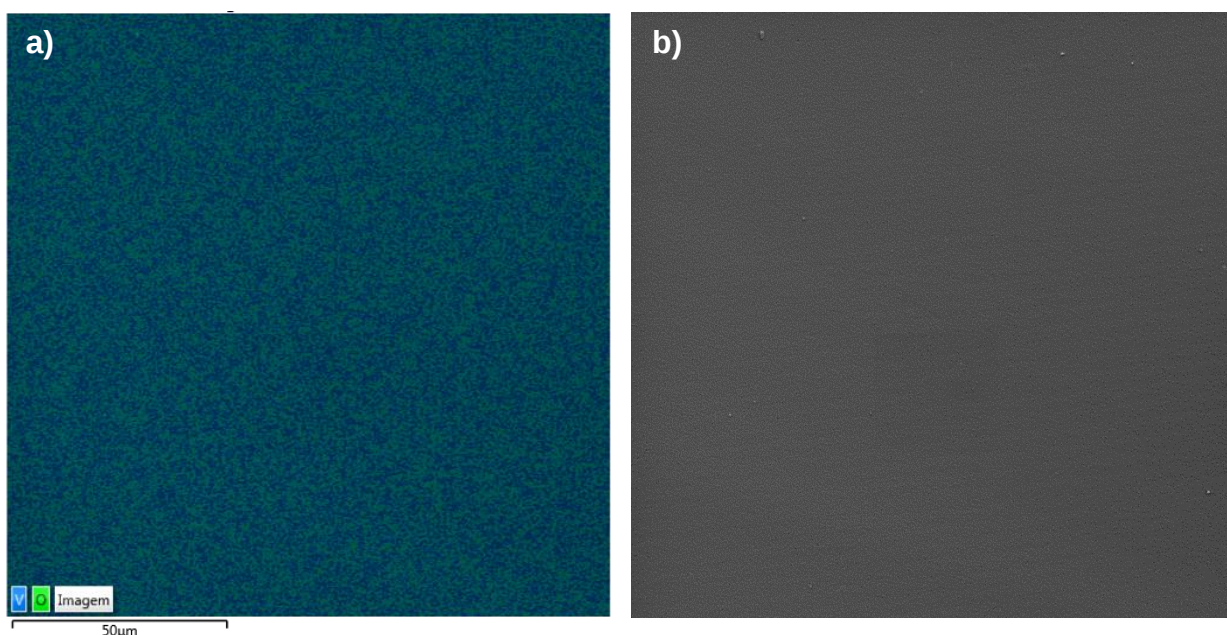


Figura 33. Mapa elementar da distribuição de vanádio e oxigênio na amostra B como depositada. a) espectro da distribuição do vanádio e oxigênio juntos, b) eletromicrografia da amostra A a 1kX.

Morfolologicamente pode ser observado um filme contínuo com pequenos grãos, da ordem de 100 nm, mostrado na figura 34. Pelos mapas químicos, pode-se observar que nessa microestrutura o vanádio e o oxigênio estão uniformemente distribuídos (veja a figura 33). Esta morfologia não pode ser confundida com a morfologia do FTO; embora também seja granular, os grãos são bem maiores, da ordem de 300 nm, como pode ser visto na figura 35.

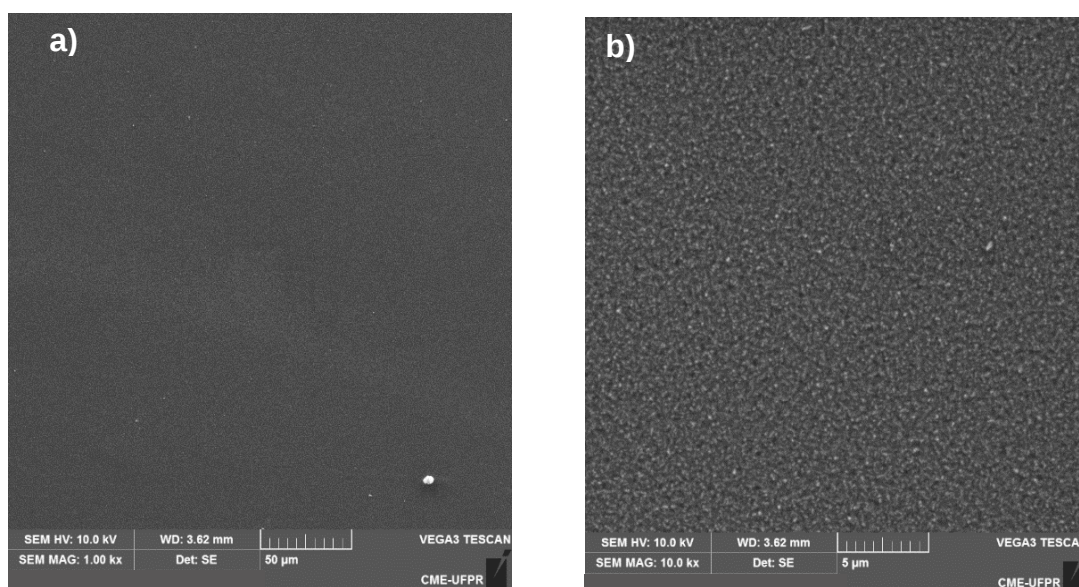


Figura 34. a) e b) eletromicrografias da amostra B antes do tratamento térmico para magnificações de 1 kX e 10 kX respectivamente.

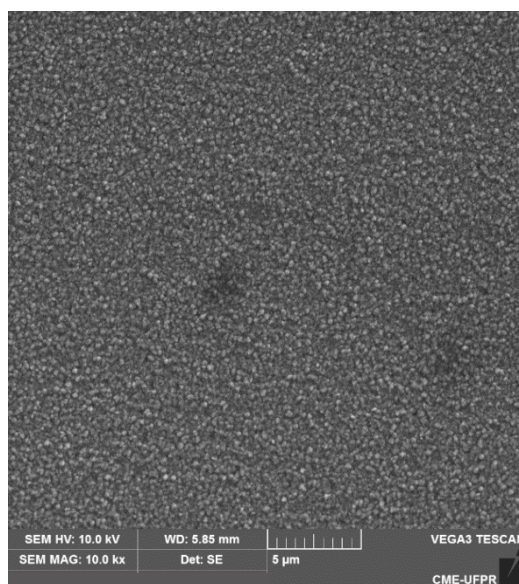


Figura 35. Eletromicrografia do FTO/SiO₂ sem filme depositado de uma magnificação de 10 kX.

Em resumo, o procedimento da amostra B obteve um resultado mais satisfatório do que amostra A. Em termos de composição química elementar depositada na amostra B, quando comparado com a amostra A, não houve uma eletrodeposição de sódio ao longo do processo de deposição do vanádio, fazendo com que o filme não tenha outra contribuição além do oxigênio e o vanádio.

A fim de verificar que se a amostra B depositada (sem tratamento térmico) sobre FTO/SiO₂ reproduz os resultados de Koza et al. [20] (depositados sobre platina), foi utilizado a espectroscopia Raman. A análise química molecular por meio da espectroscopia Raman, se fez para a amostra B, já que não contem contaminação de sódio que prejudique a formação de do vanádio e o oxigênio no filme de VO₂. A figura 36 a) confirma o tipo ligação do composto V⁺⁴ com O⁻², pois a amostra B apresenta picos, no espectro Raman, entre 880 e 1000 cm⁻¹; que coincidem com os picos do material de VO₂ desenvolvido pelo Koza et al.[32] antes do tratamento térmico.

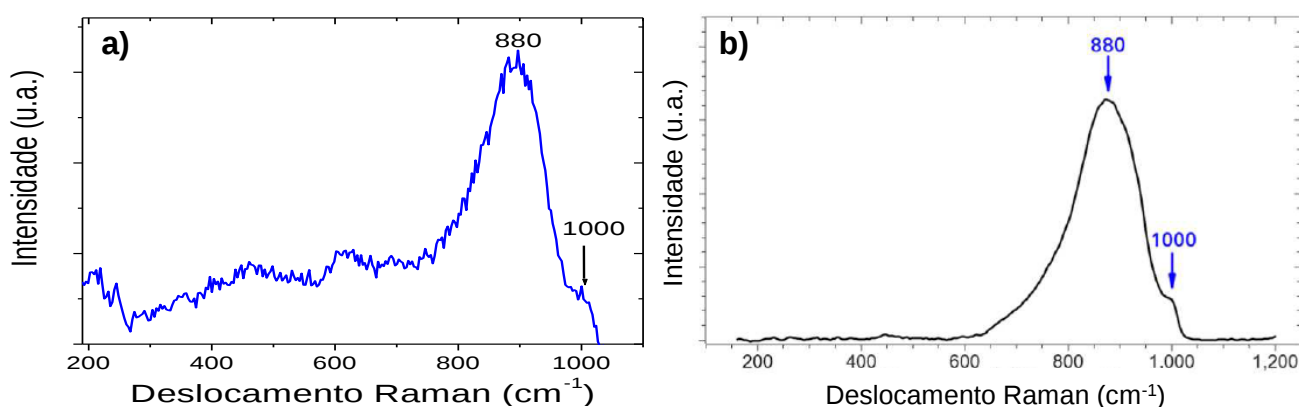


Figura 36. a) Espectro Raman obtido de uma amostra B como depositada de VO₂ sobre FTO sem tratamento térmico, o pico característico a 880 e 1000 cm⁻¹ (espectro feito com uma lente objetiva de 50 X). b) Espectro Raman do filme como depositado sem tratamento térmico que tem o pico amplo característico a 880 cm⁻¹ das ligações vanádio oxigênio do composto de VO₂ [36].

Para verificar, por meio da estrutura, a fase obtida; foi realizada a difração de raios X na amostra B antes do tratamento térmico com uma geometria θ - 2θ .

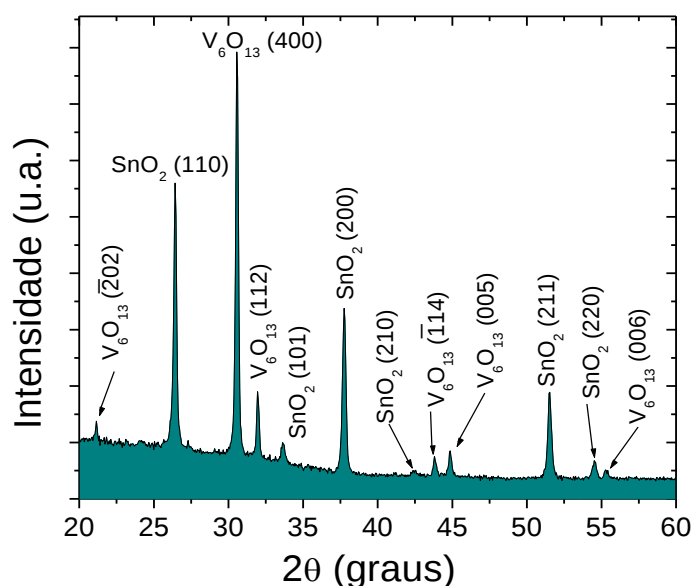


Figura 37. Difratoograma da amostra B sem tratamento térmico.

O filme, antes do tratamento térmico, tem uma estrutura policristalina de V_6O_{13} , apresentando diferentes orientações do referido composto; como mostra a figura 37. Essa formação de estrutura cristalina refere-se a deposição do filme. Esse resultado é bem diferente do resultado obtido por Koza et al.[20]; pois eles depositam um filme amorfo sobre platina ao qual consideram ser VO_2 hidratado, enquanto que nesse trabalho é depositado um filme cristalino de V_6O_{13} sobre FTO/ SiO_2 .

Após concluída a caracterização da amostra B antes do tratamento térmico, foi realizado o tratamento térmico da mesma (descrito na metodologia), gerando uma mudança na morfologia da amostra.

Ao contrário da amostra B (sem tratamento térmico), a amostra tratada termicamente (veja figura 38) exibe uma morfologia descontínua e com estruturas na forma de “ripas” alongadas. Considerando que a massa do filme não tenha sofrido variação e, houve uma redução da área depositada, é esperado um aumento na espessura das regiões com o filme.

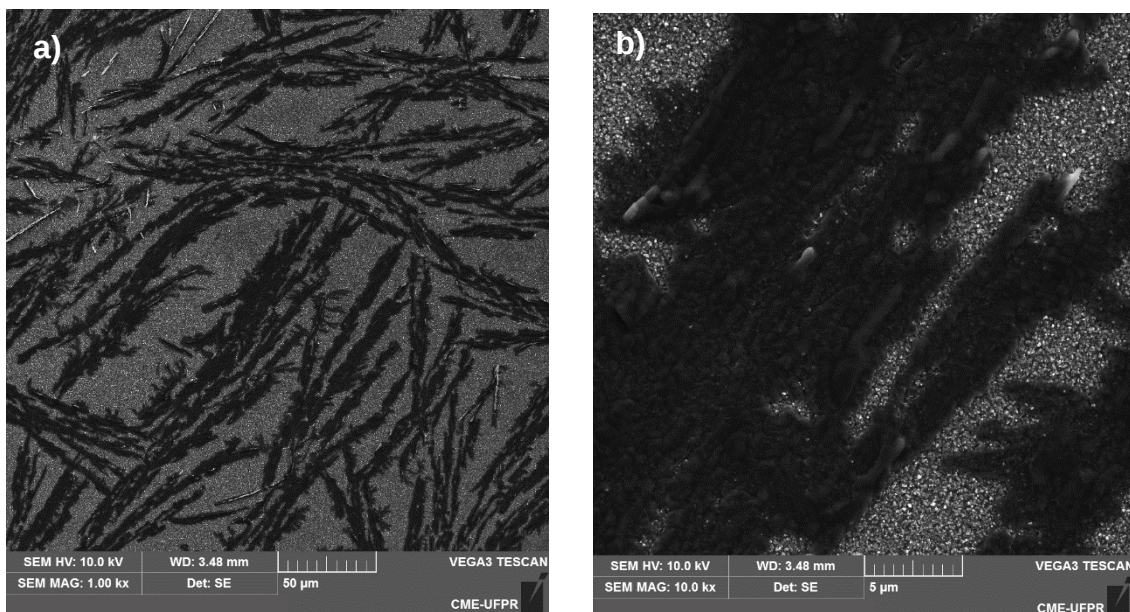


Figura 38. a) e b) eletromicrografias da amostra B depois do tratamento térmico para magnificações de 5 kX e 10 kX respectivamente.

Com intenção de comprovar esta hipótese, foi empregada a técnica de estereometria com imagens obtidas da mesma região com três inclinações diferentes (-5° , 0° e $+5^\circ$), em relação a normal da superfície da amostra com o feixe de elétrons incidente, com uma magnificação de 10 kX. As imagens foram obtidas no MEV da TESCAN VEGA3 LMU e analisadas com o software Mex da empresa Alicona. Dessa análise, foi possível obter a rugosidade rms do substrato de FTO [$(37 \pm 2) \text{ nm}$] e da amostra [$(52 \pm 2) \text{ nm}$] em um trecho de $60 \mu\text{m}$, como pode ser visto na figura 39.

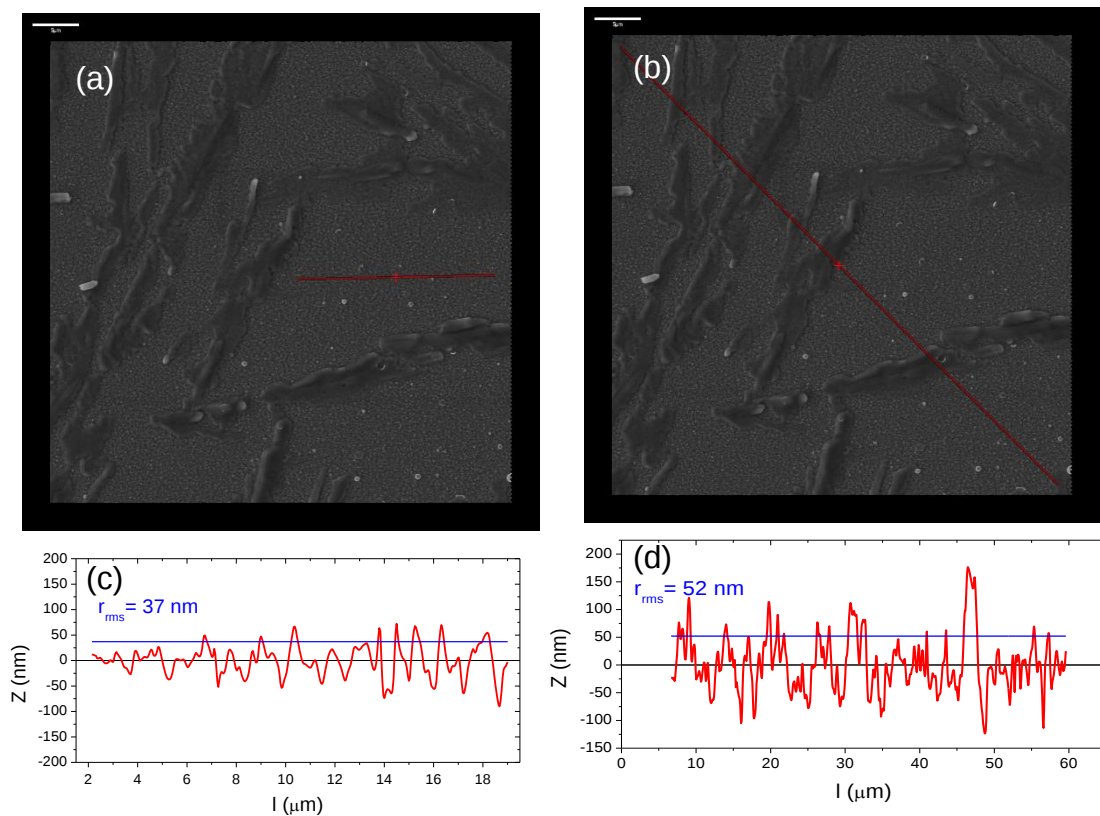


Figura 39. Análise da morfologia 3D da amostra tratada termicamente e obtida em uma magnificação de 5kX. (a) Imagem estereométrica com a linha vermelha indicando o trecho de análise de rugosidade rms do substrato. (b) Idem a (a), porém na diagonal da imagem levando em conta a rugosidade do filme e do substrato. (c) Perfil de rugosidade do substrato e (d) Perfil de rugosidade da amostra.

Analisando a superfície da amostra com esta técnica, é possível efetuar um mapa de variação de alturas; como está apresentado na figura 40.

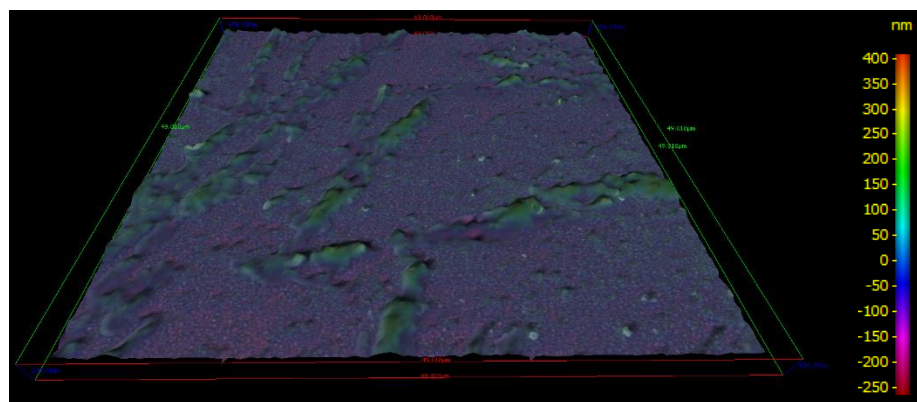


Figura 40 – Mapa de alturas da amostra tratada termicamente obtida a 5kX.

A partir da figura 40, foi possível determinar a altura das estruturas formadas pelo filme após o tratamento térmico. Como pode ser visto na figura 41, estas “ripas” possuem uma seção transversal de forma triangular que em alguns pontos chegam a atingir 300 nm de altura acima da superfície.

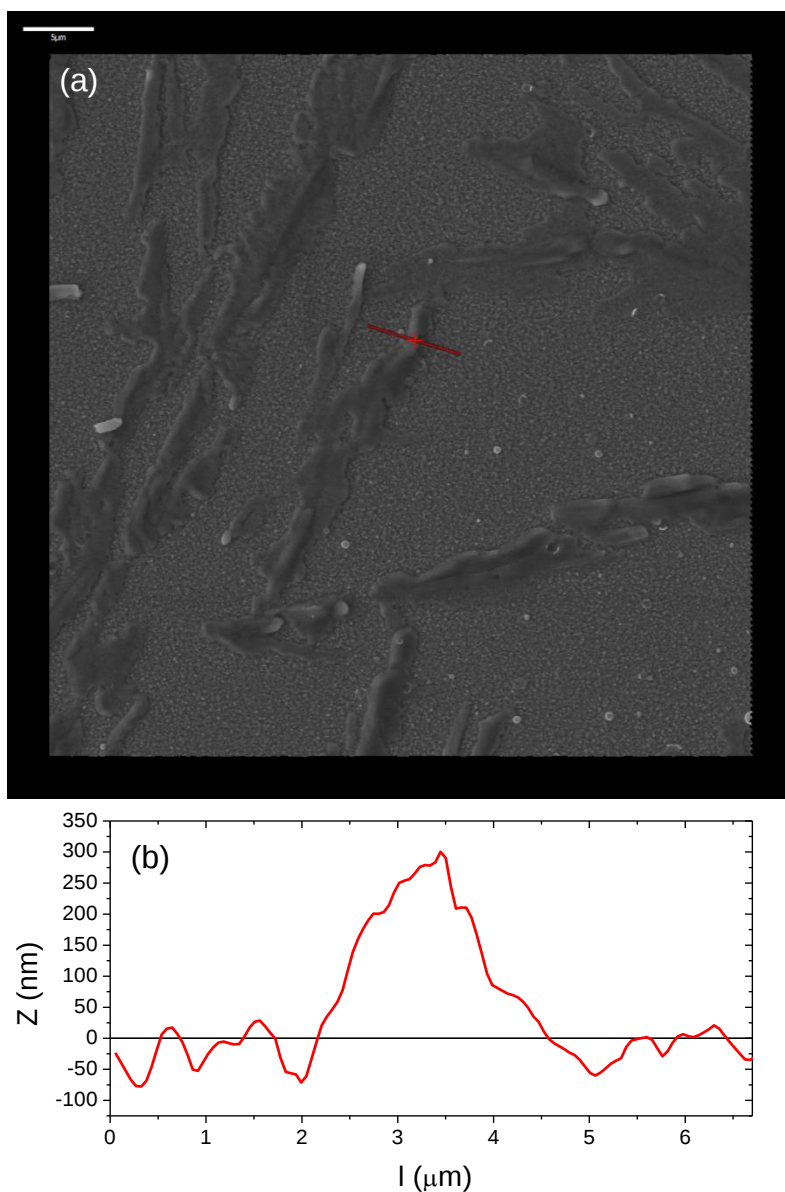


Figura 41. (a) Imagem estereométrica com a linha vermelha indicando o trecho de análise, (b) Perfil de altura ao longo do trecho indicado pela linha vermelha em (a).

Esse comportamento, em filmes de VO₂, tem sido observado no processo de deposição desse material em outros substratos, como no caso do crescimento de VO₂ sobre safira (Al₂O₃) (100) [21], como pode ser visto na figura 42.

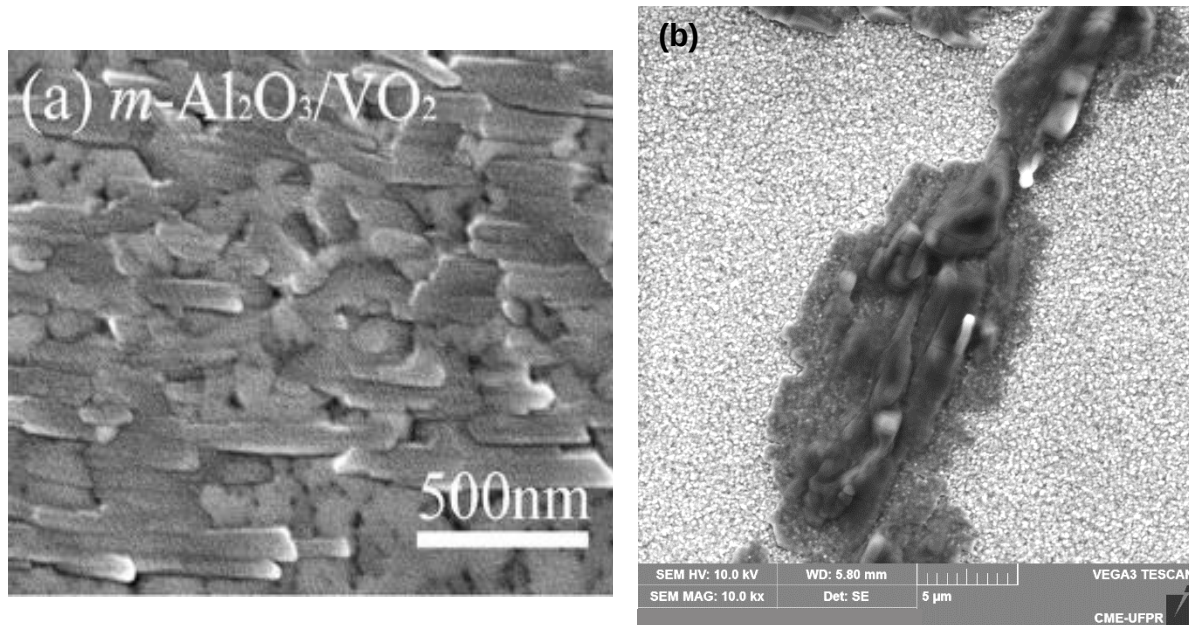


Figura 42. (a) Eletromicrografia de um filme de VO₂ crescido sobre safira (100) e tratado termicamente a 500 °C por 7 minutos, publicado por Dou et al. [21] e (b) Eletromicrografia de um filme de VO₂ crescido sobre FTO/SiO₂ e tratado termicamente.

Contudo a explicação desse comportamento foi dada por Marvel et al. [22]. Segundo os autores, no processo de formação da fase VO₂, as energias livres de superfície do substrato (γ_s), do filme (γ_F) e da interface (γ_i) (filme/substrato) são extremamente importantes. Conforme a equação de Young adaptada para o crescimento de filmes finos no processo de nucleação temos:

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_F \cdot \cos\phi, \quad [2]$$

onde ϕ é o ângulo de contato, conforme a figura 43.

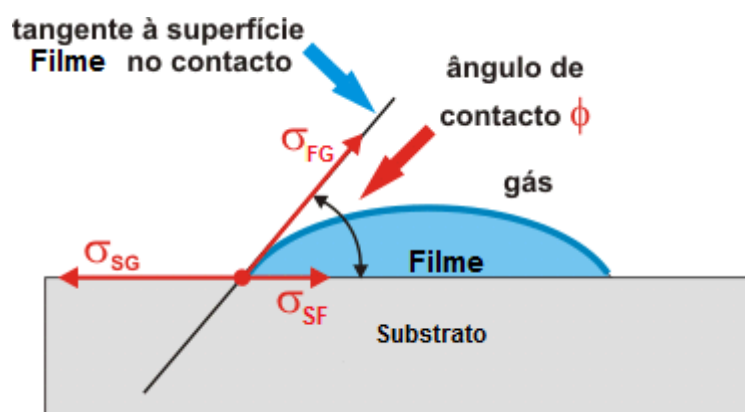


Figura 43. Representação esquemática das tensões de superfície existentes na equação de Young e a definição do ângulo de contato ϕ .

Portanto, se a energia livre de superfície do substrato for maior que a soma das energias livres de superfície do filme e da interface, o ângulo de contato é pequeno e é dito que o filme “molha” o substrato. No caso inverso a formação de núcleos tridimensionais é favorecida e o filme não “molha” o substrato, apresentando um grande ângulo de contato. Este é um conceito muito empregado nos modelos de nucleação e crescimento.

Contudo, no caso específico do filme de VO_2 formado sobre um substrato de FTO, há uma situação diferente. Neste caso o filme de V_6O_{13} precursor do filme de VO_2 já foi depositado e apresentou uma “molhabilidade” aceitável cobrindo todo o substrato, como pode ser visto na figura 34. Porém ao se formar a fase VO_2 , o equilíbrio das energias de superfície do VO_2 , do FTO e da Interface VO_2/FTO invertem o sentido da equação de Young, assim passa a ser observado o fenômeno de “*dewetting*” (sem tradução no Português, mas grosseiramente podemos aproximar de “desmolhabilidade”). No qual o filme começa a se contrair, desnudando a superfície do substrato e formando linhas mais altas, como observado na figura 41. Na figura 44 há uma ilustração do processo de “*dewetting*” publicado por Marvel et al. [22].

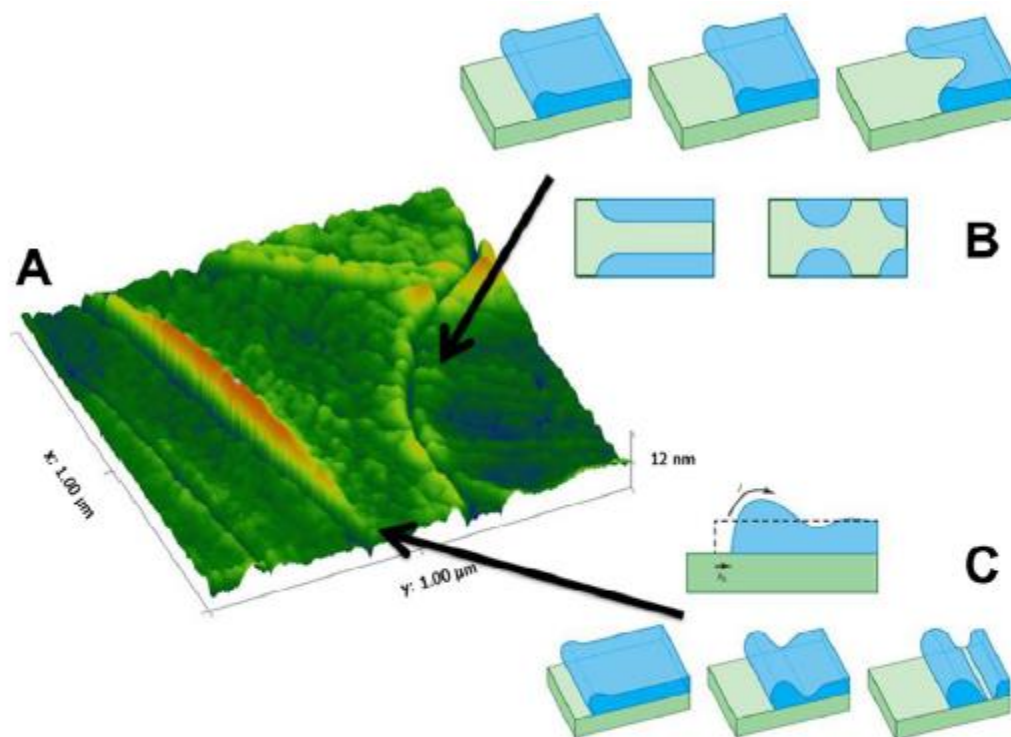


Figura 44. Imagem de um filme de VO₂ obtida por AFM (A), mostrando a evidência de “dewetting”, instabilidade do dedilhado (B) e a borda de retração (C) [22].

Cabe ainda uma questão: Esta morfologia de “ripas” pertence ao filme de VO₂ ou é outro composto?

No intuito de responder esta questão, foi realizado um mapeamento químico acima da superfície desta amostra tratada termicamente. Pela figura 45 fica evidente que as “ripas” são compostas por vanádio e sódio, o que indica que deve ter uma fonte de sódio externa ao filme que o forneça, porque a amostra B antes do tratamento térmico não contém sódio no filme.

Também, pode-se observar na figura 45: na parte d) o estanho distribuído na região que não cobre as ripas; e na parte e) o oxigênio que cobre praticamente toda a área em geral, dessa maneira, pode-se afirmar que as ripas são constituídas de vanádio, oxigênio e acompanhadas de sódio.

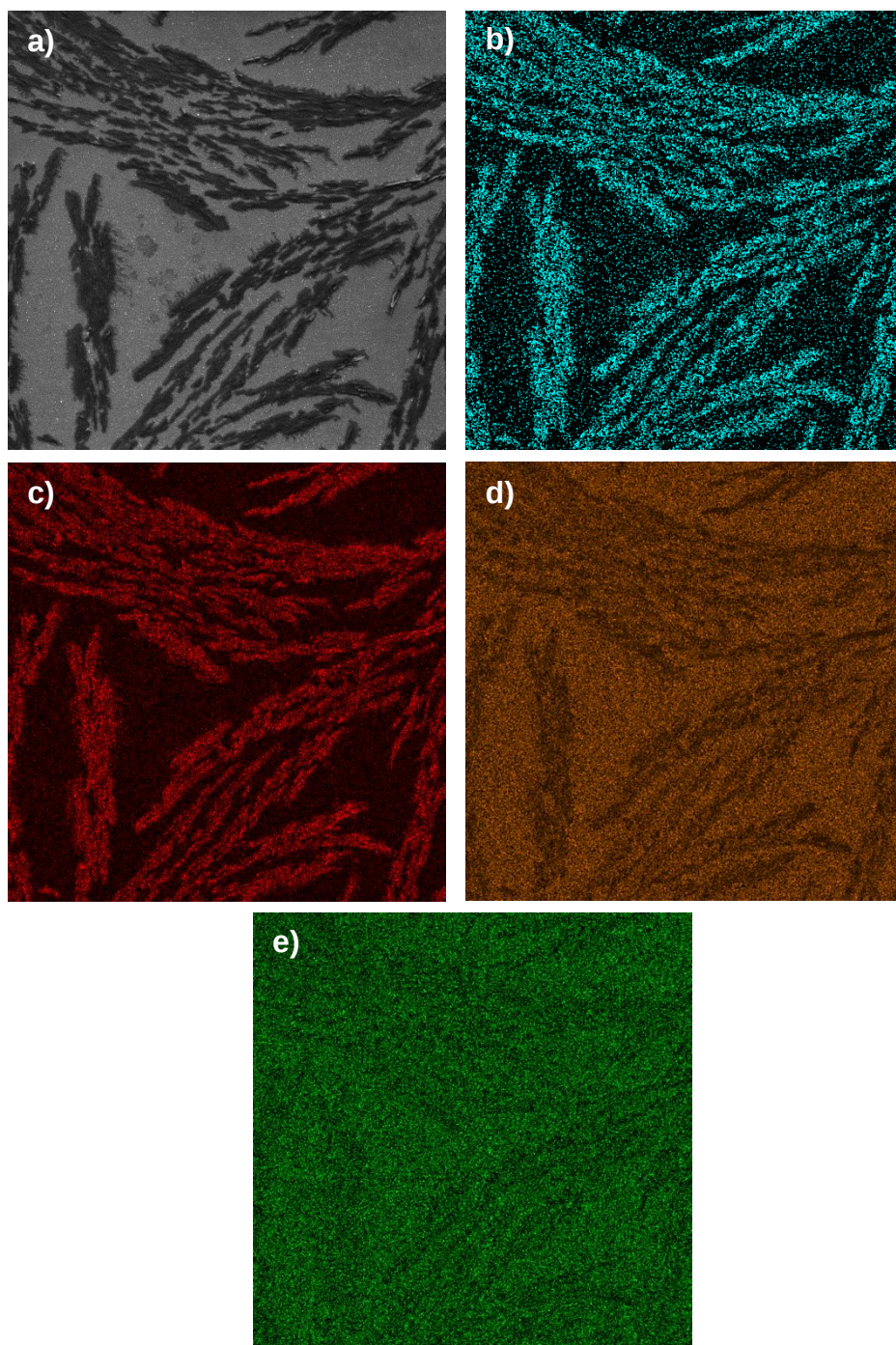


Figura 45. Mapa químico elementar da amostra B com tratamento térmico. a) eletromicrografia da área em que foi feita a análise com uma magnificação de 1kX; b) distribuição do Vanádio; c) distribuição do Sódio; d) distribuição de estanho; e) distribuição do oxigênio.

Do mesmo modo que a amostra B antes do tratamento térmico, se fez uma espectroscopia Raman da mesma amostra após do tratamento térmico, para assim comprovar que o tratamento foi efetivo.

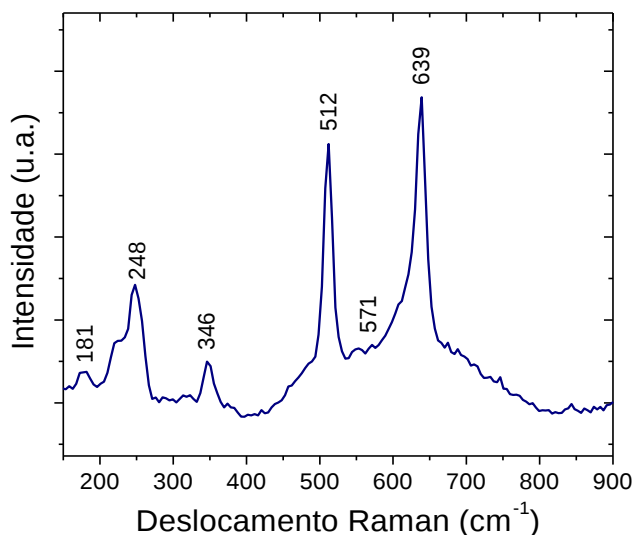


Figura 46. Espectro Raman da amostra B com tratamento térmico a 450 °C por 2 horas. Espectro feito com uma lente objetiva de 50X.

Na figura 46, observa-se alguns picos, confirmando que as ripas são constituídas de VO₂, dado que esses picos no espectro Raman são característicos do filme de VO₂ (ver tabela 11).

Tabela 11. Picos Raman conhecidos do VO₂, por diferentes autores.

P. Shcilbe [33]	G.I Petrov et al [34]
199	191
255	221
259	258
339	335
503	497
618	612
830	-

Para confirmar por mais uma técnica a presença da fase VO₂, foi realizada a difração de raios X depois do tratamento térmico.

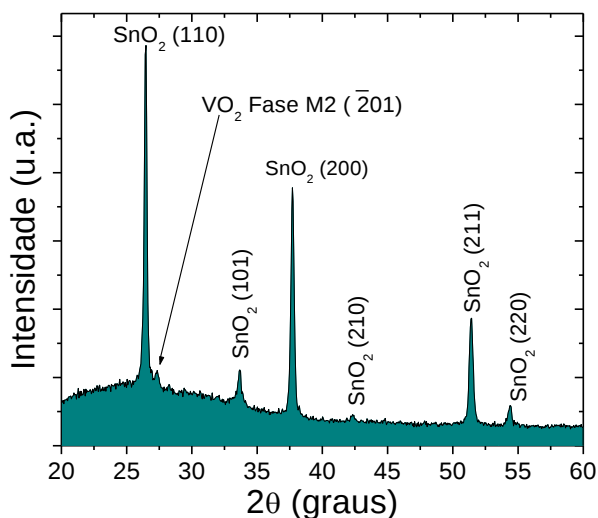


Figura 47. Difratograma em geometria θ - 2θ da amostra B após do

Do tratamento térmico, confirmou-se que o filme de VO₂ cristalizou e formou a fase M2, como fica evidenciado na figura 47, que apresenta a linhas de difração que confirma a presença do plano ($\bar{2}01$) do VO₂ com fase M2, a qual atesta que os picos na espectroscopia Raman são de uma fase do VO₂.

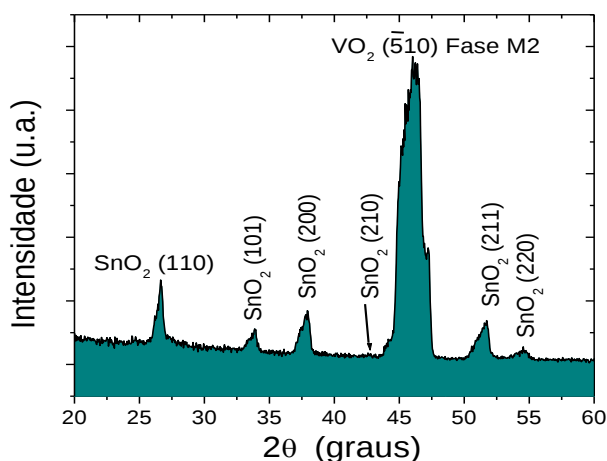


Figura 48. Difratograma de ângulo rasante $\theta=1^\circ$ da amostra B após do tratamento térmico.

Dado que as “ripas” tem uma altura definida sobre o substrato, se pode inferir que alguns dos planos cristalizados podem ser não paralelos à superfície do FTO, todavia a geometria θ - 2θ tem incidência em planos paralelos à superfície (ver figura 47). Em razão dessa possibilidade geométrica, foi realizada uma difração de raios X rasante ($\theta=1^\circ$), para, com a incidência não paralela à superfície do substrato,

identificar esses planos não paralelos ao FTO/SiO₂. A figura 48 mostra a linha de difração referente ao plano ($\bar{5}10$) do VO₂ com fase M2, a qual confirma que alguns dos planos cristalizados não são paralelos à superfície do substrato e prova a existência do VO₂ com fase M2.

Todas as caracterizações anteriores demonstram que o filme eletrodepositado e tratado termicamente é um filme de VO₂. Mas ao longo da etapa de deposição o modo de fazer o depósito teve melhores resultados com a técnica de cronoamperometria com pulso curtos e potências crescentes, pois não foi observado que o sódio em solução possa ter sido incorporado ao filme de vanádio, como visto por EDS na tabela 10. Além disso, as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X não detectaram a formação de compostos mistos de sódio, vanádio e oxigênio.

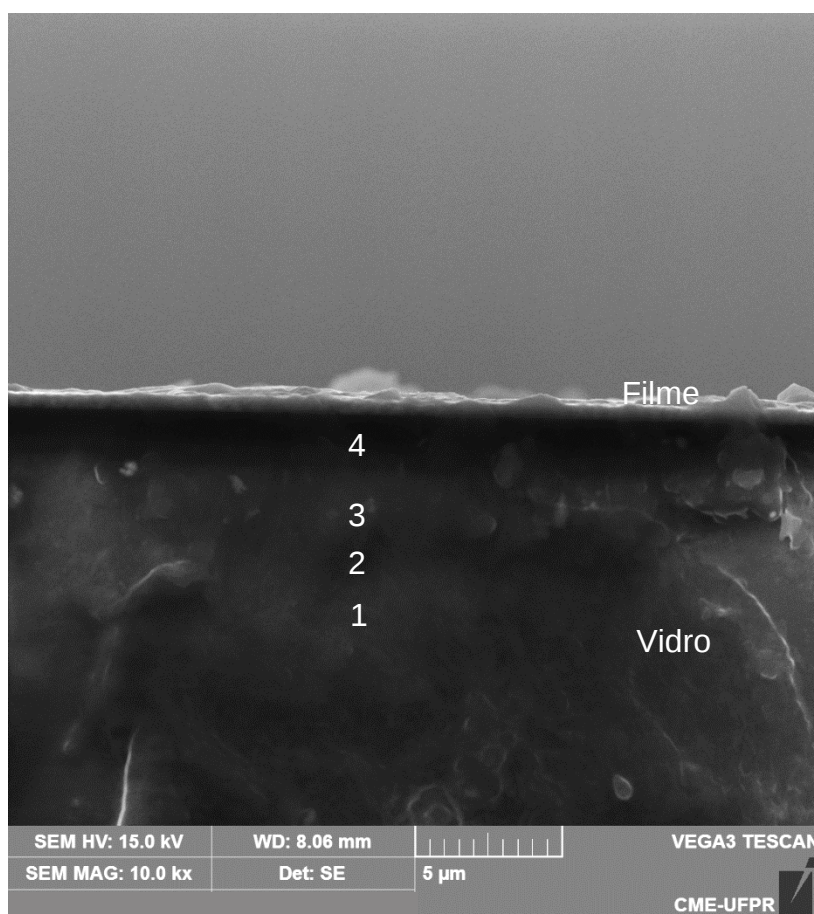


Figura 49. Eletromicrografia da seção transversal da amostra dos pontos nos lugares em que se realizou o EDS para monitorar o sódio na linha 1,04 keV no vidro, com uma magnificação de 10 kX.

Visto que não haveria sódio no filme previamente depositado, uma fonte de sódio, ativada por temperatura, durante os tratamentos térmicos deveria ser a responsável pela presença do sódio junto ao filme. Uma possível fonte de sódio poderia ser o substrato de vidro onde está depositado o filme de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO). Neste sentido a amostra B foi partida em duas partes e uma delas foi inserida no MEV e inclinada 90°, expondo a interface para a análise. A figura 49 mostra a imagem das interfaces VO₂/FTO/SiO₂ da amostra.

Na figura 49, é possível ver alguns números variando de 1 a 4. Estes números indicam a localização de onde foram feitos espectros de EDS (ponto a ponto) para monitorar o teor dos constituintes do vidro em função da proximidade do filme. A figura 50 fala por si. Nela, podemos observar a redução do teor de sódio no vidro na medida em que se aproxima do filme, tomando o ponto zero como a porcentagem de sódio do vidro sem tratamento térmico. Este resultado sugere que o sódio do vidro difunde para superfície, disputando o oxigênio com o VO₂ em formação, gerando uma camada depletada de sódio no vidro próximo a interface com o filme.

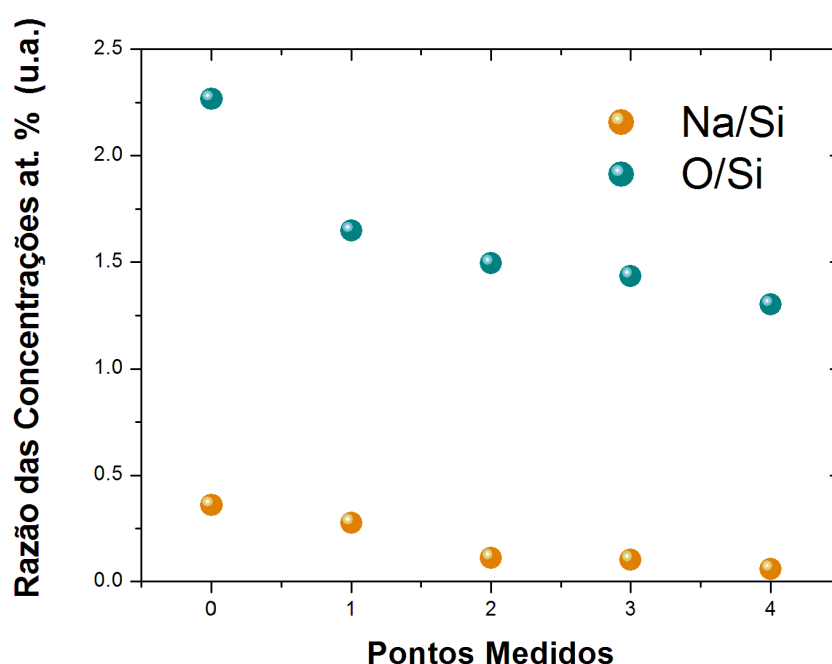


Figura 50. Razão das concentrações ponto a ponto para monitorar o sódio no vidro e o ponto zero é o vidro não tratado termicamente.

Portanto a variação do sódio no vidro confirma que a fonte que o fornece é o próprio vidro.

Por outro lado, e com o objetivo de verificar a temperatura de transição de metal-isolante (T_c) de nosso filme de VO_2 , se realizou uma espectroscopia Raman durante o processo de aquecimento da amostra para observar a transição de fase, realizando um espectro para cada certa temperatura como mostra a figura 51.

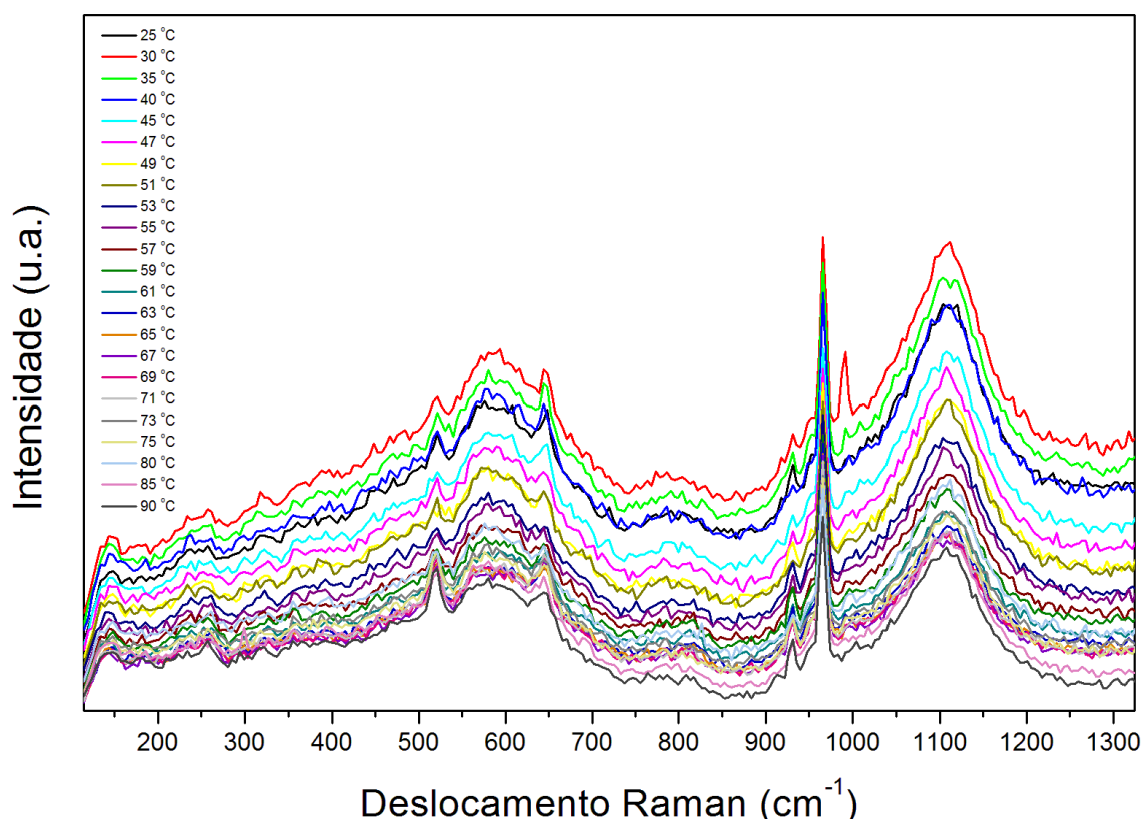


Figura 51. Espectros Raman do VO_2 em diferentes temperaturas no tempo de aquecimento do filme. Espectros feitos com uma lente objetiva de 10X devido a utilização de um criostato.

A transformação de fase se observa mediante a variação da intensidade (diminuição) dos picos Raman característicos da fase do VO_2 , posto que ao passar de uma fase isolante onde aparece o pico no espectro Raman a uma condutora onde o pico no espectro Raman desaparece após de passar a T_c . Os picos no espectro Raman característicos do VO_2 (figura 46) monitorados foram: 512 cm^{-1} e 639 cm^{-1} . Com relação ao tratamento destes dados de monitoramento dos picos, se seguiu o procedimento de Pan et al [39].

Portanto esses picos (512 cm^{-1} e 639 cm^{-1}) para cada temperatura em que foi feito o espectro Raman (figura 51) se tomou a intensidade (na forma da área desses picos, derivada embaixo da curva) e se monitorou a diminuição enquanto aumentava a temperatura.

Referido aos dados da variação da intensidade dos picos em questão de cada espectro Raman para cada temperatura mostrada na figura 51, se realizou uma curva de intensidade-temperatura, em razão de conseguir a temperatura na qual sofre a transformação de fase. A figura 52 mostra essa curva intensidade-temperatura, na qual se pode observar que a temperatura de transição metal-isolante do filme de VO_2 obtido em nosso trabalho é de aproximadamente $69\text{ }^\circ\text{C}$.

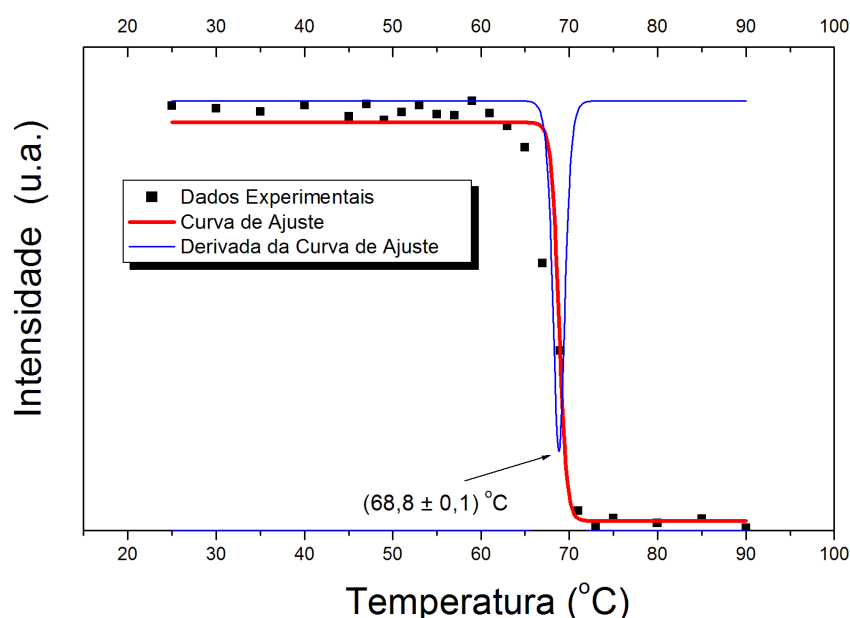


Figura 52. Curva da intensidade dos picos (512 cm^{-1} e 639 cm^{-1}) em relação a temperatura para a obtenção da temperatura de transição metal-isolante.

Com respeito à definição dos picos na figura 46 e na figura 51, cabe destacar que ambas espectroscopias foram feitas com diferentes lentes objetivas, em razão da limitação de altura do porta-amostra do criostato. O equipamento com uma atmosfera possui um ambiente fechado que é evacuado e posteriormente preenchido com uma atmosfera de argônio. As medidas são realizadas por uma janela de vidro do criostato. Nesta configuração a lente objetiva de 50 X não é viável, pois ultrapassa a distância focal necessária para fazer o experimento. Assim o experimento foi executado utilizando uma lente objetiva de 10 X. No entanto, a necessidade de diminuir a

magnificação da lente piora as definições dos picos de VO₂, visto que sendo um filme descontínuo a contribuição do substrato aumenta significativamente em relação ao sinal do filme.

Estes resultados mostram que é inviável a produção de “janelas inteligentes” com filmes de VO₂ por deposição eletroquímica. Visto que é necessário de um substrato condutor e transparente ao espectro visível para eletrodeposição de óxido de vanádio e permitir a transmitância do espectro visível, simultaneamente. Realmente os filmes eletrodepositados são contínuos, mas a energia de superfície do FTO é muito baixa (78 erg/cm²) [40], quando comparada a outros substratos o que o torna extremamente hidrofílico para o VO₂ gerando o fenômeno de “dewetting”. Além disso não é viável usar vidros comerciais devido a incorporação indesejável de sódio durante o tratamento térmico, limitando as janelas a serem de quartzo ou talvez de boro-silicato independentemente da técnica de deposição.

5.2.1.2 Amostra com incorporação de Chumbo

Para se obter amostras com incorporação de chumbo se realizou uma ciclovoltametria, dado que a adição de chumbo na solução poderia afetar o potencial de deposição. Esta ciclovoltametria foi feita utilizando uma solução com concentrações de 0,2 M de V₂O₅, 0,25 M de TEA e 1% em Volume (da solução) de Pb(NO₃)₂ (de uma solução de concentração de 0,4 M Pb(NO₃)₂), sob uma condição de temperatura de 80 °C e um pH de 6,56. A faixa de varredura foi desde um potencial inicial $E_i = -1,5$ V até um potencial final $E_f = 1,5$ V com uma taxa de varredura de 50 mV/s.

O processo que se observa na figura 53, foi o mesmo na figura 29 mas com uma leve diminuição do potencial, de -0,997 V (figura 29) para -0,975 V (figura 53) no ponto 1 no segundo ciclo. Para os restantes ciclos, o pico de redução aparece no terceiro ciclo em -0,995 V (ponto 2), o quarto ciclo em -1,015 V (ponto 3) e no último ciclo com o pico de redução em -1,035 V (ponto 4). Assim foi constatado que cada ciclo obteve um acréscimo de -0.020 V.

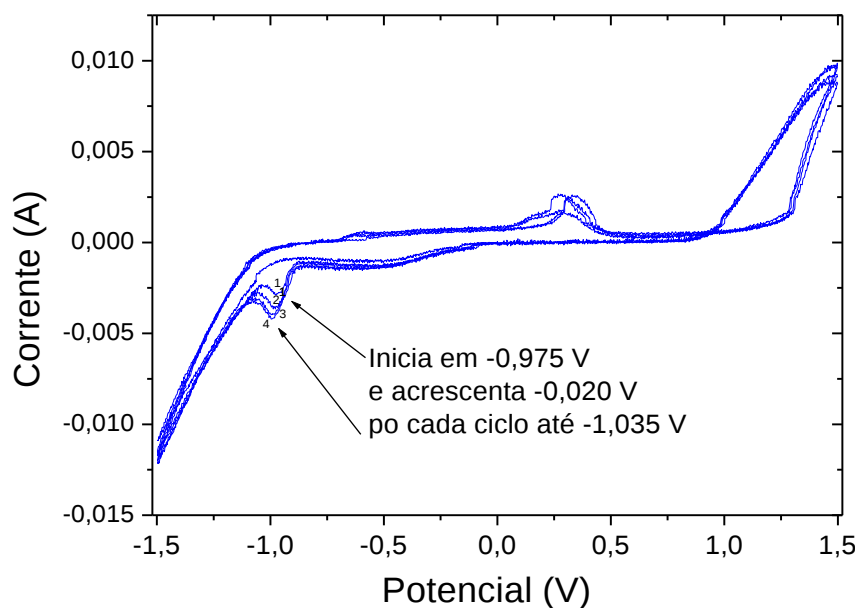


Figura 53. Voltamograma da ciclovoltametria para a obtenção do potencial de deposição com dopagem de chumbo sobre substrato FTO/SiO₂.

Como na etapa da amostra não dopada (amostra B) deu melhores resultados na deposição eletroquímica do filme de VO₂, se adotou o procedimento de cronoamperometrias sucessivas por ter melhores resultados, conforme a etapa anterior, observadas na figura 54, mas com uma leve diferença com o acréscimo da taxa de -0,02 V/volta. Portanto o potencial de depósito foi reduzindo -0,020 V iniciando em -0,975 V, em pulsos curtos de 30 s, até -1,095 V.

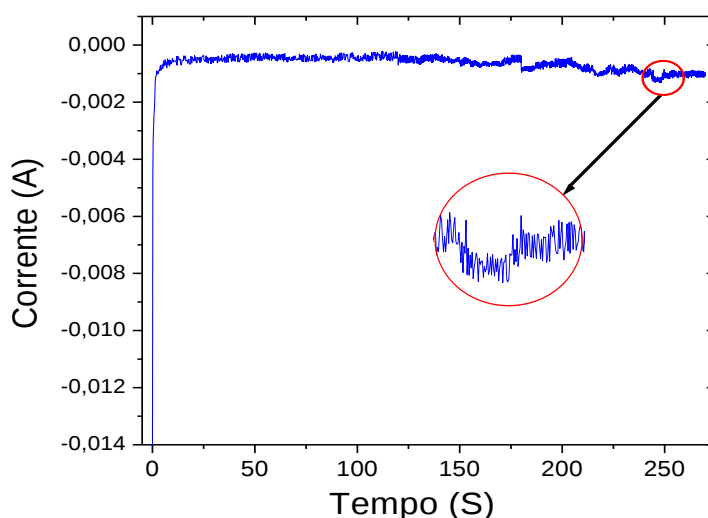


Figura 54. Curva cronoamperometrica da amostra com Pb sobre FTO/SiO₂ com procedimento de pre-nucleação deposição do filme de VO₂.

Para verificar a incorporação de chumbo no filme de VO₂, se fez uma caracterização química por meio do EDS, com a amostra sem tratamento térmico sobre o FTO/SiO₂, com uma condição de energia de 10 keV.

Tabela 12. Composição química elementar da amostra dopada com 1% de Pb

Elemento	Tipo de Linha	Wt%	$\pm\sigma$ Wt%	at %	$\pm\sigma$ at %
C	Série K	1.58	0.02	6.66	0.06
O	Série K	17.56	0.07	55.57	0.02
Si	Série K	0.17	0.01	0.31	0.02
V	Série K	5.41	0.05	5.38	0.03
Sn	Série L	75.11	0.09	32.05	0.10
Pb	Série M	0.16	0.06	0.04	0.01
Total:		100.00		100.00	

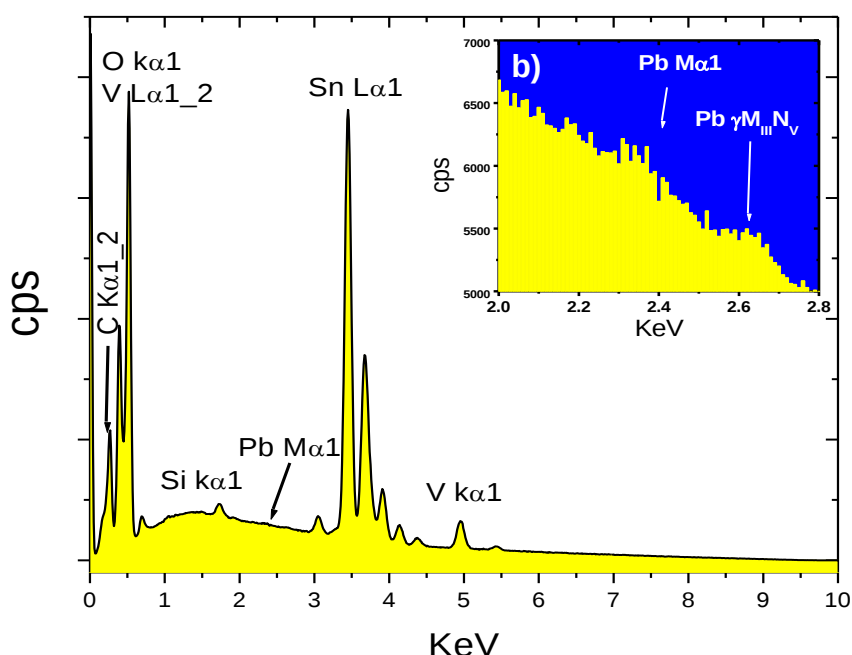


Figura 55. Diagrama do EDS da amostra como depositada, que identifica os elementos que contem.

A tabela 12 e figura 55 (e no detalhe em b) confirma a presença de Chumbo na amostra, na qual tem uma proporção aproximada ($0,74 \pm 0,20$) at% de Pb com referência à quantidade na percentagem atômica do vanádio, que fica muito próximo

à incorporação prevista de 1% de Pb. Também se pode mencionar que não tem uma incorporação de sódio na amostra, o que significa que o procedimento da cronoamperometria sucessiva teve sucesso.

Também se realizou uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para constatar morfologicamente, se o filme de VO₂ com incorporação de chumbo possui a característica de homogeneidade que abrangia o filme de VO₂ sem incorporação de chumbo. Na figura 56, observa-se que o filme VO₂ com incorporação de chumbo é um filme contínuo (como mostra a parte a da figura 56) e com uma textura semelhante à mostrada na etapa sem incorporação de chumbo (como mostra na parte b da figura 56) que o filme sem incorporação de chumbo como se observa na figura 34, parte b.

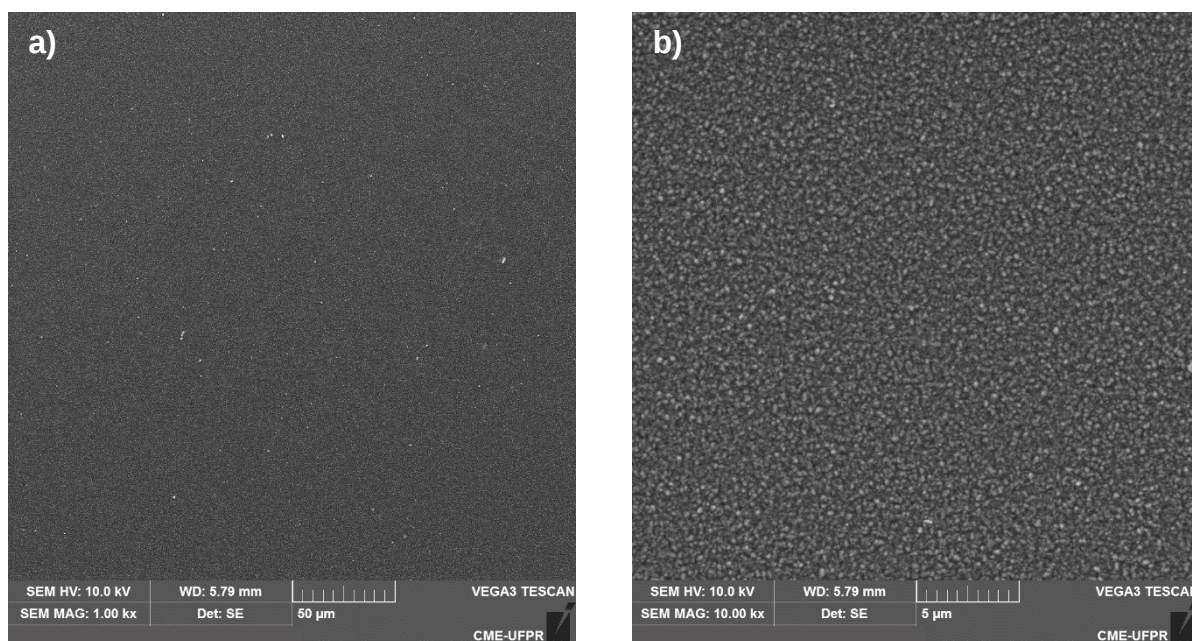


Figura 56. a) e b) eletromicrografias da amostra com chumbo incorporado antes do tratamento térmico para magnificações de 1 kX e 10 kX respectivamente.

Do mesmo modo se realizou a difração de raios X, para verificar a estrutura do filme de VO₂ com incorporação de chumbo. Na figura 57, observa-se mediante as linhas de difração que nosso filme com incorporação de chumbo antes do tratamento térmico tem o crescimento do óxido V₆O₁₃ em diferentes planos cristalinos, como os obtidos na amostra sem incorporação de chumbo.

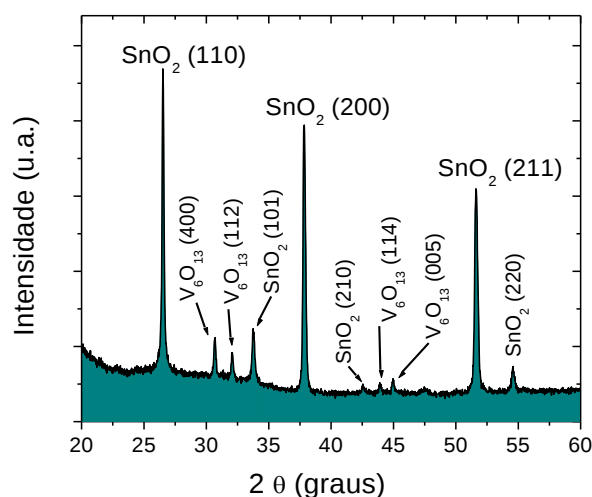


Figura 57. Difratoograma em geometria θ - 2θ da amostra com incorporação de chumbo sem tratamento térmico.

Por outro lado se efetuou a difração de raios X depois do tratamento térmico e se obteve que não tem estrutura cristalina perceptível em uma difração em geometria θ - 2θ , como mostra a figura 58.

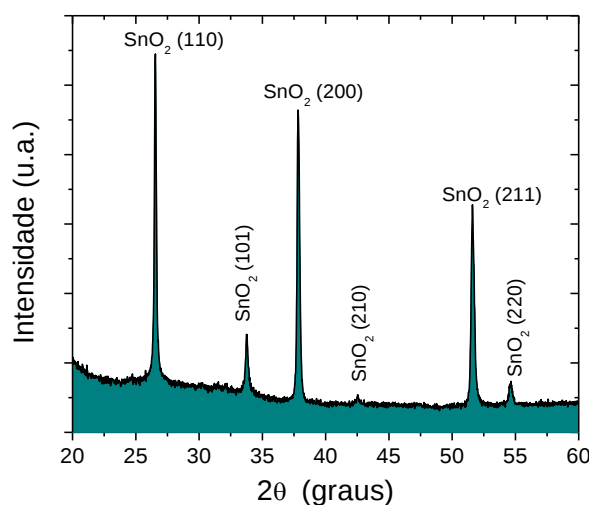


Figura 58. Difratoograma em geometria θ - 2θ da amostra com chumbo incorporado com tratamento térmico.

Pela razão anterior e tendo em consideração que nosso filme sofre “dewetting”, o filme tem um crescimento em altura, e criando planos que não são paralelos à superfície incluso com a incorporação de chumbo, se fez uma difração de raio X de ângulo rasante como mostra a figura 59, onde se observa que nosso filme de VO_2 com chumbo incorporado com várias linhas de difração referentes aos planos do VO_2 com fase M2.

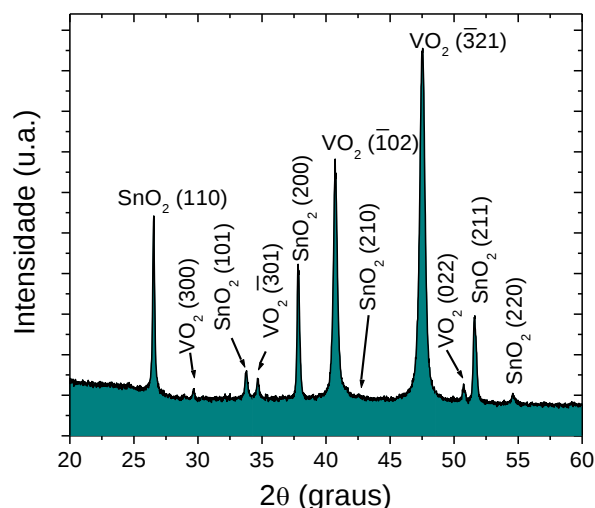


Figura 59. Difratograma de ângulo rasante $\theta = 10^\circ$ da amostra com chumbo incorporado com tratamento térmico.

Portanto a incorporação de chumbo mediante o método eletroquímico foi possível.

Embora não tenha tido tempo suficiente para analisar a influência de aproximadamente 1 at.% de Pb na rede do VO_2 visando a redução da temperatura da transição de fase, mostrou-se que a sua incorporação pela deposição eletroquímica é viável. Se for possível modificar a energia livre de superfície do FTO, TO ou ITO depositando sobre substratos transparentes livres de sódio e resistentes a temperaturas da ordem de 500°C esta metodologia poderá ser interessante para produção de “janelas inteligentes” em escala industrial.

6. CONCLUSÕES

- O substrato metálico de cobre não é adequado para a eletrodeposição do filme de vanádio, pois o cobre e o vanádio formam uma solução sólida e dificulta a formação do filme durante o tratamento térmico.
- A eletrodeposição do filme de vanádio no substrato transparente (FTO/SiO₂) pela técnica da cronoamperometria, obteve melhores resultados com pulsos em tempos curtos e potenciais crescentes.
- O filme de vanádio é depositado amorfo no substrato metálico (cobre) e é depositado policristalino no substrato transparente (FTO/SiO₂).
- A fase VO₂ sofre “*dewetting*” durante a sua formação sobre uma superfície de FTO devido a característica hidrofílica do mesmo.
- A formação de filmes de VO₂ sobre substratos de FTO/vidro comercial, produzem uma inconveniente contaminação de sódio junto a fase VO₂.
- Apesar da contaminação de sódio, não foram encontradas evidências de reatividade com o VO₂.
- A incorporação de chumbo no filme de VO₂ foi possível mediante o processo eletroquímico.

7. TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Ajustar os parâmetros do processamento, para que o filme de VO₂ seja um filme contínuo.
- ✓ Estudar a influência do sódio na transição de fase no VO₂.
- ✓ Monitorar a transição de fase por espectroscopia Raman em amostras de VO₂ com diferentes percentuais de chumbo.

8. REFERÊNCIAS

- [1] F. J. Morin. Physical Review Letters, **3** (1959) p.34.
- [2] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein, Physical Review B, **70** (2004) 161102.
- [3] M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng, Physical Review Letters, **95** (2005) 196404.
- [4] J. P. Pouget, H. Launouis, J.P. D´Haenens, P. Merenda, T. M. Rice, Physical Review Letters. **35** (1975) p. 873.
- [5] C. Leroux, G. Nihoul, G. Van Tendeloo, Physical Review B, **57**, (1998) p. 5111.
- [6] A. B. Cezar, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR, Curitiba, PR, Brasil, (2010).
- [7] H. T. Kim, B. G. Chae, D. H. Youn, G. Kim, K. Y. Kang, S. J. Lee, K. Kim, Y. S. Lim, Applied Physics Letters, **86** (2005) 242101.
- [8] E. Arcangeletti, L. Baldassarre, D. Di Castro, S. Lupi, L. Malavasi, C. Marini, A. Perucchi, P. Postorino, Physical Review Letters, **98** (2007) 196406.
- [9] T. D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou, Chemistry Materials, **16** (2004) p. 744. 12
- [10] S. Surnev, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Progress in Surface Sci. 73, 117 (2003).
- [11] M. Nazari, Dissertation in Physic. Texas Tech University. (2013).
- [12] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, P. B. Allen. Physical Review Letters, **72** (1994) p. 3389.
- [13] T.M. Rice, H. Launois, e J.P. Pouget, Physical Review. Letters, **73** (1994) p. 3042.
- [14] M. M. Qazilbash, Z. Q. Li, V. Podzorov, M. Brehm, F. Kleimann, B. G. Chae, H. T. Kim, D. N. Basov, Applied Physics Letters, **92** (2008) 241906.

- [15] S. J. Yun, J. W. Lim, B. G. Chae, B. J. Kim, H. T. Kim, *Physica B*, **403** (2008) p.1381.
- [16] 2017 E. A. Kröger, F. Allegretti, M. J. Knight, M. Polick, D. I. Sayago, D. P. Woodruff, V. R. Dhanak, *Surface Science*, **600** (2006) p.4813.
- [17] Y. J. Chang, C. H. Koo, J. S. Yang, Y. S. Kim, D. H. Kim, J. S. Lee T. W. Noh, H. T. Kim, B. G. Chae, *Thin Solid Films*, **486** (2005) p.46.
- [18] J. Maeng, T. W. Kim, G. Jo, T. Lee, *Materials Research Bulletin*, **43** (2008) p.1649.
- [19] A. B. Cezar, I. L. Graff, Y. Rikers, W. H. Schreiner, Mattoso N., *Electrochemical Solid State Letters*, **14** (2010) p.D23.
- [20] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller and J. A. Switzer, *Chemistry Materials*, **23** (2011) p.4105.
- [21] Y. K. Dou, J. B. Li, M. S. Cao, D. Z. Su, F. Rehman, J. S. Zhang, H. B. Jin, *Applied Surface Science*, **345** (2015) 232-237.
- [22] R. E. Marvel, R. R. Harl, V. Craciun, B. R. Rogers, R. F. Haglund Jr., *Acta Materialia*, **91** (2015) 217-226.
- [23] A. Paone, R. Sanjines, P. Jeanneret, H. J. Whitlow, E. Guibert, G. Guibert, F. Bussy, J-L. Scartezzini and A. Schüller, *Journal of Alloys and Compounds*, **621** (2015) p.206.
- [24] S. Chen, J. Liu, L. Wang, H. Luo, Y. Gao, *Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) p.18938.
- [25] T. D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou, *Chemistry Materials*, **16** (2004) p. 744.
- [26] C. Batista, R. M. Ribeiro, V. Teixeira, *Nanoscale Research Letters*, **6** (2011) 301.
- [27] OLIVEIRA, R.; FERNADES, C. Estudo e Determinação do “pH”. Disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/PH.html>. Último acesso em 03/11/2016

- [28] RUSSEL, J. B. Química Geral Volume 2. 2ª Edição. São Paulo: Makron Books, 2012, 628 p. ISBN 8534601518.
- [29] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Editora Quinn, Woodbine, EUA inc. 1980.
- [30] P. W. Atkins, Physical Chemical, 5a edição, Inglaterra, editora Oxford University Press.
- [31] SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. Electrochemistry Acta. Vol. 28, no 7. 879-889. 1983.
- [32] B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. California, Addison – Wesley Publisher Company, (1978).
- [33] A. M. MALISKA. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura. UFSC, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais.
- [34] TAGUE Jr., T. J. Infrared and Raman Microscopy: Complimentary or Redundant Techniques Bruker Optics, Inc., 19 Fortune Drive, Billerica, MA 01821. Microsc Microanal 13 (Suppl 2), 2007.
- [35] Smith J.F., Carlson O.N., Cu (Copper) Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Metals Handbook 9th edition, Vol. 3 (1992) p. 778, United States.
- [36] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller and J. A. Switzer, Chemistry Materials, supporting Information, 23 (2011) p.4105.
- [37] P. Schilbe, Phys. B 317–317 (2002) 600.
- [38] G.I. Petrov, V.V. Yakovlev, J. Squier, Appl. Phys. Lett. 81 (6) (2002) 1023.
- [39] M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z. Li, X. Chen, W. Lu, Journal of Crystal Growth 268 (2004) 178-183.

- [40] S. Ben Ameer, A. Barhoumi, H. Bel hadjltaief, R. Mimouni, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk, H. Guermazi, Materials Science in Semiconductor Processing 61 (2017) 17-26.

9. APÊNDICE

Apêndice 1

Os passos para realizar a solução são os seguintes:

- I. Fazer uma dissolução de 25 mL de NaOH 2 M
- II. Dissolver o V_2O_5 para uma concentração de 0,8 M
- III. Acrescentar TEA para uma concentração de 1 M
- IV. Diluir a solução até atingir 100 mL e obter as concentrações da Tabela 1
- V. Deixar misturar, utilizando o ultrassom até dissolver completamente

Antes d a solução atingir a temperatura de deposição, é necessário ajustar o pH de 9,50 para 6,50 aplicando uma solução 2 M de H_2SO_4 .

Apêndice 2

Os passos e condições para realizar o tratamento térmico são os seguintes:

- I. Aquecer a amostra com um gradiente de temperatura de 20 °C/min até atingir 150 °C.
- II. Manter a temperatura de 150 °C por 30 minutos.
- III. Voltar a aquecer a amostra com um gradiente de temperatura de 20 °C/min até atingir 300 °C.
- IV. Manter a temperatura de 300 °C por 10 minutos.
- V. Voltar a aquecer a amostra com um gradiente de temperatura de 2 °C/min até atingir 450 °C.
- VI. Manter a temperatura de 450 °C por 120 minutos.
- VII. Resfriar no mesmo gradiente com que resfria o forno.

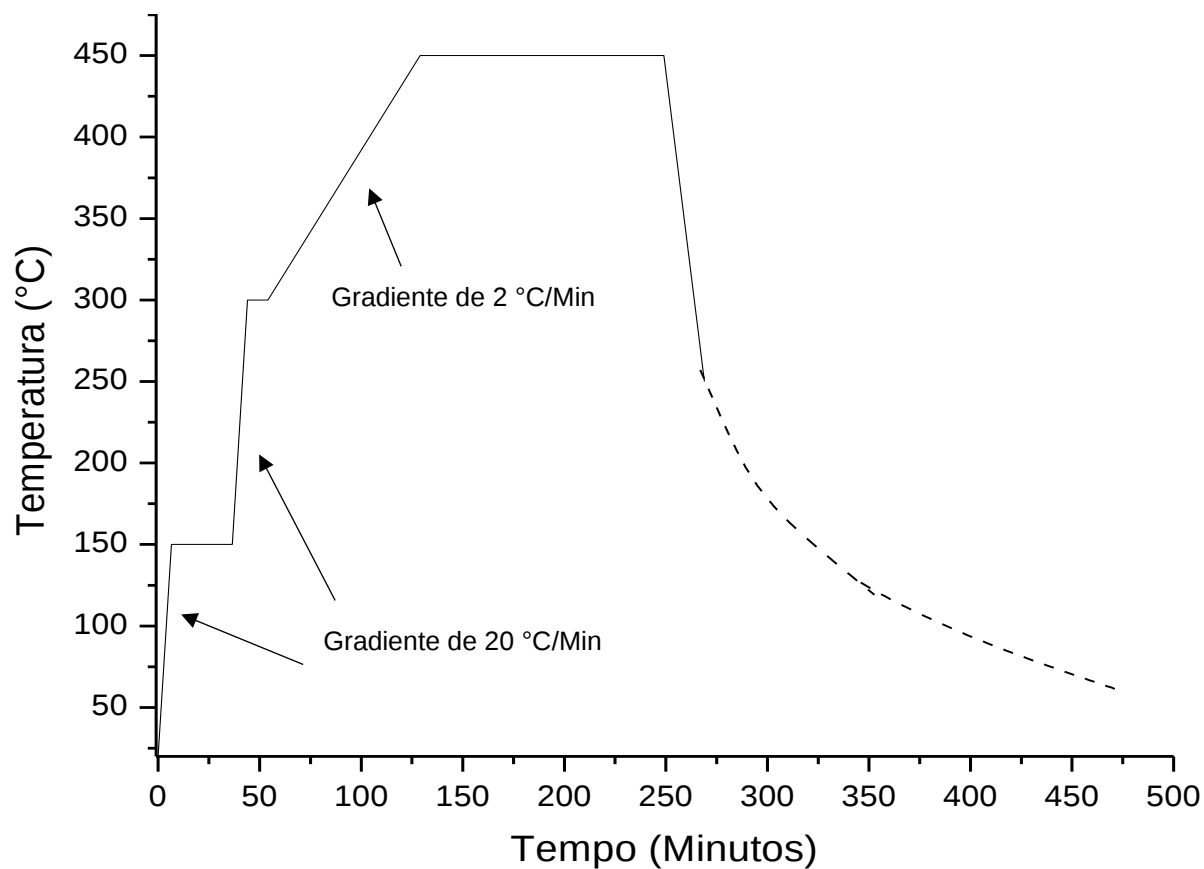


Figura 60. Ciclo Térmico do Tratamento Térmico da amostra

Apêndice 3

Os passos para realizar a solução contendo chumbo (Pb) são os seguintes:

- I. Fazer uma dissolução de 25 mL de NaOH 2 M
- II. Dissolver o V_2O_5 para uma concentração de 0,8 M
- III. Extrair 1 mL da solução de V_2O_5 e NaOH e botar 1 mL da solução de $Pb(NO_3)_2$
- IV. Acrescentar TEA para uma concentração de 1 M
- V. Diluir a solução até atingir 100 mL e obter as concentrações da Tabela 1
- VI. Deixar misturar, utilizando o ultrassom até dissolver completamente

Antes d a solução atingir a temperatura de deposição, é necessário ajustar o pH de 9,50 para 6,50 aplicando uma solução 2 M de H_2SO_4 .