



Vanessa Raquel dos Santos Eugénio

Licenciada em Engenharia de Materiais

Materiais termocrómicos de filme fino

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges
Arguente: Prof. Doutor Hugo Manuel Brito Águas
Vogal: Prof. Doutor Luís Miguel Nunes Pereira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2013



Vanessa Raquel dos Santos Eugénio

Licenciada em Engenharia de Materiais

Materiais termocrómicos de filme fino

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Arguente: Prof. Doutor Hugo Manuel Brito Águas

Vogal: Prof. Doutor Luís Miguel Nunes Pereira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2013

Materiais termocrómicos de filme fino

Copyright ©Vanessa Raquel dos Santos Eugénio, 2013

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Como autora desta dissertação desejo expressar os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me apoiaram e que contribuíram no seu desenvolvimento, e em particular:

À minha orientadora, Prof. Doutora Isabel Ferreira, por toda a sua disponibilidade para tirar dúvidas, desde a escolha inicial desde tema até à sua finalização, interesse, motivação e correcção atenta da tese.

À Prof. Doutora Elvira Fortunato e Prof. Doutor Rodrigo Martins quero deixar um agradecimento por me terem proporcionado a realização deste trabalho numas instalações de excelência – CENIMAT e CEMOP- munidas com equipamentos de vanguarda e uma equipa sempre disponível.

À Adriana Nogueira, por toda a sua ajuda e paciência durante estes últimos meses e por me fazer perceber como funciona o mundo da investigação científica.

Ao Rafael Santos e à Joana Loureiro, um obrigado especial pela ajuda prestada na explicação de procedimentos, no entender de valores e nas medições de DRX.

À Inês Cunha, Salomé Moço e Lídia Ricardo, companheiras de luta durante estes cinco anos, quero deixar o meu muito obrigado por toda a amizade e companheirismo. Que a próxima etapa seja próspera em desejos realizados.

À minha mãe, que sempre esteve ao meu lado nos bons e maus momentos. Tudo o que sou a ela o devo.

À minha irmã, pela pessoa divertida e nerd que é, e por me ter conseguido aturar durante uns valentes anos.

Ao Nuno, por todo o apoio e carinho e por me incentivar a não me resignar a cada contrariedade que a vida possa apresentar.

Resumo

A cor é um elemento que não pode ser dissociado do nosso dia-a-dia, uma vez que se encontra presente no mundo nas mais diversas formas, aparecendo na alimentação, vestuário, natureza e podendo mesmo ter influência no estado de espírito de uma pessoa.

Com o gradual aumento do conhecimento sobre a ciência que está por detrás da cor, surge uma interdisciplinaridade entre diversos campos de estudo, sendo que a sua utilização no contexto da tecnologia actual tem vindo a ser bastante desenvolvida, permitindo o aparecimento de conceitos como o termocromismo.

Este trabalho visou o desenvolvimento de materiais termocrómicos de filme fino. O material de base utilizado foi o vanádio (V) e o pentóxido de vanádio (V_2O_5). Foi produzido óxido de vanádio através da utilização de evaporação térmica resistiva e de *RF magnetron sputtering*, como material singular ou na forma de liga (com NPs de Sn, Ag e Au e óxidos como WO_3 e TiO_2). Realizou-se também um estudo das propriedades de filmes depositados a partir de um alvo de tungsténio (W), por *RF magnetron sputtering*.

O estudo das propriedades dos filmes finos obtidos consistiu na análise das características eléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes, tal qual depositados e sujeitos a recozimentos de três tipos, a três temperaturas distintas. Como técnicas de caracterização dos filmes foram usadas a espectroscopia do visível e infravermelho próximo, difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento, perfilometria, condutividade eléctrica em função da temperatura e termografia.

Os resultados obtidos permitem verificar a influência da espessura e dos diversos tipos de recozimento nas propriedades dos filmes depositados. De destacar, entre os resultados alcançados, que para filmes depositados por *RF magnetron sputtering*, a partir do alvo de vanádio, obteve-se diferentes tipos de estrutura para o óxido de vanádio, quando recozidos à pressão atmosférica ou sobre vácuo. Os filmes estudados apresentam boas propriedades semi-condutoras e, embora não se tenha verificado qualquer tipo de mudança na temperatura de transição semiconductor-isolante, não inviabiliza o material de futuramente poder ser usado em dispositivos electro-ópticos.

Palavras-chave: Materiais termocrómicos, Óxido de vanádio, Evaporação térmica resistiva, *RF magnetron sputtering*, Técnicas de caracterização

Abstract

Color is an element that cannot be dissociated from our daily routine, since it is present in almost everything, appearing in food, clothing, nature and even may influence the mood of people.

With the gradual growing of the knowledge in the science of color, the interdisciplinary between several studies arose and its use in the actual technology context has been well developed, allowing the emergence of some concepts, like thermochromism.

This project aimed the development of thin film thermochromic materials. The base material used was vanadium (V) and vanadium pentoxide (V_2O_5). Vanadium oxide was produced by using resistive thermal evaporation and RF magnetron sputtering, as a single material or forming alloys (with Sn, Au and Ag NPs and WO_3 and TiO_2 oxides). A study of the properties of thin films deposited from a tungsten (W) target by RF magnetron sputtering was also made.

The study of the obtained thin films properties consisted on the analysis of its electrical, optical, structural and morphological characteristics, as deposited and subject to annealing at three distinct temperatures. The characterization techniques used were visible-near infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, profilometry, electrical conductivity vs temperature and thermography.

The obtained results allow to verify the influence of the thickness and of the different annealing forms in the properties of the deposited thin films. From the achieved results it is important to highlight that, for deposited films by RF magnetron sputtering from the vanadium target, different vanadium oxide structure types were achieved, when annealed at atmospheric pressure or under vacuum. The studied films have good semiconductor properties and although there has been no type of change in the semiconductor-insulator transition temperature, this does not invalidate the material from being used in electrical-optical devices in the future.

Key-words: Thermochromic materials, Vanadium oxide, Resistive thermal evaporation, RF magnetron sputtering, Characterization techniques

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice.....	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
Símbolos e Acrónimos.....	xiii
Capítulo 1- Introdução	1
1.1-Enquadramento, motivação e objectivos	1
1.2-Estruturação do trabalho desenvolvido.....	1
Capítulo 2- Estado da arte.....	3
2.1- Cromismo	3
2.2-Materiais termocrómicos.....	3
2.2.1-Propriedades do vanádio e dos seus óxidos.....	4
2.2.2-Aplicações dos óxidos de vanádio	5
2.2.3-Dopagem dos óxidos de vanádio.....	6
Capítulo 3- Técnicas de deposição e de caracterização	9
3.1-Crescimento de filmes finos.....	9
3.2-Técnicas de deposição	10
3.2.1-Deposição por evaporação	10
3.2.1.1-Evaporação térmica resistiva.....	10
3.2.1.2-Evaporação térmica assistida por canhão de electrões	11
3.2.2-Pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	12
3.2.2.1- <i>Magnetron sputtering</i>	13
3.3-Técnicas de caracterização	15
3.3.1-Espectroscopia do visível e infravermelho próximo.....	15
3.3.2-Conductividade eléctrica em função da temperatura	15
3.3.3-Difracção de raios-X.....	16
3.3.4-Microscopia electrónica de varrimento	16
3.3.5-Perfilometria.....	18
3.3.6-Termografia	18
Capítulo 4- Métodos experimentais e materiais utilizados.....	19
4.1-Procedimento experimental e parâmetros de deposição dos filmes finos	19
4.1.1-Evaporação térmica resistiva.....	19
4.1.2-Evaporação térmica assistida por canhão de electrões	19

4.1.3-Pulverização catódica por RF assistida por magnetron (<i>RF magnetron sputtering</i>)	20
4.2-Equipamentos, procedimento experimental e parâmetros dos tratamentos térmicos dos filmes finos.....	20
4.3-Equipamentos, procedimento experimental e parâmetros de caracterização dos filmes finos	21
4.3.1-Espectroscopia do visível e infravermelho próximo.....	21
4.3.2-Conductividade eléctrica em função da temperatura	21
4.3.3-Difracção de raios-X.....	21
4.3.4-Microscopia electrónica de varrimento	21
4.3.5-Perfilometria.....	22
4.3.6-Termografia	22
Capítulo 5- Apresentação e discussão de resultados.....	23
5.1-V ₂ O ₅ depositado em NPs de Sn, Ag e Au.....	23
5.1.1-Propriedades electro-ópticas	23
5.1.2-Propriedades estruturais e morfológicas	27
5.2-Óxido de vanádio	29
5.2.1-Propriedades electro-ópticas	29
5.2.2-Propriedades estruturais e morfológicas	32
5.3-Óxido de tungsténio.....	33
5.3.1-Propriedades electro-ópticas	33
5.3.2-Propriedades estruturais e morfológicas	34
5.4-V ₂ O ₅ e WO ₃ multi-camada e <i>co-sputtering</i>	35
5.4.1-Propriedades electro-ópticas	36
5.4.2-Propriedades estruturais e morfológicas	37
5.5-V ₂ O ₅ e TiO ₂ multi-camada e <i>co-sputtering</i>	38
5.5.1-Propriedades electro-ópticas	38
5.5.2-Propriedades estruturais e morfológicas	39
5.6-Transição das propriedades electro-ópticas com a temperatura.....	40
5.6.1-Análise da condutividade em função da temperatura	40
5.6.2-Análise por termografia.....	42
Capítulo 6- Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	45
6.1-Conclusões	45
6.2-Perspectivas de trabalho futuro	46
Referências Bibliográficas	47
Anexos	51

Índice de figuras

Figura 2.1-Exemplos da utilização da cor em diferentes aspectos do quotidiano	3
Figura 2.2-Exemplos de materiais com um comportamento termocrómico	4
Figura 2.3- Representação de uma estrutura monoclinica (a) e tetragonal (b) para o óxido de vanádio (IV). Os átomos de oxigénio estão representados a vermelho e os átomos de vanádio a azul	5
Figura 2.4- Representação de uma estrutura cristalográfica em camadas do V_2O_5 a temperaturas inferiores a 257°C. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigénio e as cinzentas, os átomos de vanádio.....	5
Figura 2.5-Exemplos de janelas termocrómicas	6
Figura 2.6-Representação esquemática do fenómeno que ocorre em janelas termocrómicas	6
Figura 2.7-Espectro de transmitância a 2500 nm para um filme de óxido de vanádio dopado com tungsténio	7
Figura 2.8-Exemplos de vidros com filmes depositados de óxido de vanádio dopados com tungsténio e nanopartículas de ouro	7
Figura 3.1- Representação esquemática do sistema de evaporação térmica resistiva	11
Figura 3.2- Esquema do sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões	12
Figura 3.3- Equipamentos de evaporação térmica: resistiva, a) pequena área (localizado no DCM), b) grande área (localizado no CEMOP); por canhão de electrões c).	12
Figura 3.4- Esquema representativo da câmara utilizada na deposição de filmes finos pelo método de <i>sputtering</i>	13
Figura 3.5- Esquema representativo do funcionamento do <i>magnetron sputtering</i>	14
Figura 3.6- Sistemas de pulverização catódica por RF assistida por magnetrão: a) sistema existente no CENIMAT e b) no CEMOP.	14
Figura 3.7- Espectrofotómetro <i>Shimadzu UV-3101PC (UV-VIS-NIR)</i>	15
Figura 3.8- Equipamento utilizado para medição da condutividade eléctrica em função da temperatura	16
Figura 3.9- Equipamento de DRX <i>PANalytical's X'Pert PRO MRD</i> utilizado neste trabalho	16
Figura 3.10- Representação esquemática dos componentes de um microscópio electrónico de varrimento	17
Figura 3.11- Microscópio electrónico de varrimento (<i>SEM-FIB</i>) da <i>Zeiss-Auriga</i> situado no CENIMAT	17
Figura 3.12- Representação do uso da técnica de perfilometria numa amostra	18
Figura 3.13- Perfilómetro <i>Ambios XP-Plus 200 Stylus</i> usado neste trabalho, situado no CENIMAT	18
Figura 3.14-Câmara térmica utilizada na monitorização da imagem térmica das amostras com a temperatura. 18	
Figura 4.1- Fornos para recozimento: à pressão atmosférica a) e em vácuo b)	21
Figura 5.1- Amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Sn. Imagem fotográfica das amostras produzidas e espectro de transmitância e reflectância, para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C	23
Figura 5.2- Amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Ag. Imagem fotográfica das amostras produzidas e espectro de transmitância e reflectância, para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C	24
Figura 5.3- Amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Au. Imagem fotográfica das amostras produzidas e espectro de transmitância e reflectância, para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C	24
Figura 5.4- Condutividade em função da temperatura das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de: a) Sn; b) Ag; e c) Au. Os valores de energia de activação e condutividade à temperatura ambiente estão indicados nas tabelas anexas às respectivas figuras para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C.....	26
Figura 5.5- Espectro de difracção de raios-X das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Sn para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C. Morfologia superficial das nanopartículas de Sn e da amostra de V_2O_5 depositada em NPs de Sn recozida ao ar a 400°C.	27
Figura 5.6- Espectro de difracção de raios-X das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Ag para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C. Morfologia superficial das nanopartículas de Ag.	28

Figura 5.7- Espectro de difracção de raios-X das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Au para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C. Morfologia superficial das nanopartículas de Au e da amostra de V_2O_5 depositada em NPs de Au recozida ao ar a 500°C.	28
Figura 5.8- Amostras de vanádio depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetron29	29
Figura 5.9- Espectros de transmitância e reflectância das amostras V50 depositadas com: 15 min a), 30 min b) e 60 min c), não recozidas e recozidas com os diferentes processos.	31
Figura 5.10- Difractogramas da amostra V50 com tempo de deposição de 60 min, recozida a diferentes temperaturas e tipos de recozimento. Imagens de SEM da superfície de uma amostra não recozida e recozida ao ar a 400°C.	32
Figura 5.11- Amostras de óxido de tungsténio depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetron com espessuras diferentes.	33
Figura 5.12- Espectros de transmitância e reflectância das amostras de óxido de tungsténio com tempo de deposição de 30 min, não recozidas e recozidas34	34
Figura 5.13- Análise de DRX para amostras de óxido de tungsténio com tempo de deposição de 30 min, não recozidas e recozidas. Imagens obtidas por SEM da morfologia superficial de amostras recozidas ao ar a 400°C e 500°C.	35
Figura 5.14- Amostras de V_2O_5 e WO_3 depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetron ..36	36
Figura 5.15- Espectros de transmitância e reflectância das amostras multicamada de WO_3 e V_2O_5 depositadas durante 60 min e recozidas a diferentes temperaturas em ar, vácuo e gás verde.....37	37
Figura 5.16- Difractograma de raios-X para amostras multicamada de WO_3 e V_2O_5 depositadas durante 60 minutos com diferentes recozimentos. Imagens de SEM das amostras recozidas ao ar a 400°C e em vácuo a 500°C.....37	37
Figura 5.17- Amostras de V_2O_5 e TiO_2 depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetron...38	38
Figura 5.18- Espectros de transmitância e reflectância das amostras multicamada de TiO_2 e V_2O_5 recozidas a 300, 400 e 500°C ao ar, vácuo e gás verde.39	39
Figura 5.19- Análise de DRX para amostras multicamada de TiO_2 e V_2O_5 . Imagens obtidas por SEM da morfologia superficial de amostras a) recozidas ao ar a 400°C e b) recozida em vácuo a 500°C.39	39
Figura 5.20- Gráficos de condutividade em função da temperatura para amostras de: a) V_2O_5 /NPs Sn; b) V_2O_5 /NPs Au; c) V_2O_5 /NPs Ag; d) V50 (dep 30 min); e) W (dep 30 min); f) WO_3 / V_2O_5 (dep 30 min); g) TiO_2 / V_2O_5 (dep 30 min) e h) Co-Sp TiO_2 / V_2O_5 (dep 30 min).....41	41
Figura 5.21- Amostras visualizadas por termografia a diferentes temperaturas: a) temperatura ambiente (25°C), b) 40°C, c) 80°C, d) 120°C, e) 160°C, f) 200°C e g) 250°C.....43	43
Figura A.1- Espectros de transmitância e reflectância das amostras V45 depositadas com 15 min a), 30 min b) e 60 min c), não recozidas e recozidas.....51	51
Figura A.2- Espectros de transmitância e reflectância das amostras de óxido de tungsténio com tempo de deposição de 7 min a) e 15 min b), não recozidas e recozidas.52	52
Figura A.3- Análise de DRX para amostras de óxido de tungsténio com tempo de deposição de 7 min, não recozida e recozida ao ar a 500°C53	53
Figura A.4- Gráficos de condutividade em função da temperatura das amostras de: a) V45 (dep. 15 min), b) V45 (dep. 30 min), c) V45 (dep. 60 min), d) V50 (dep. 15 min), e) V50 (dep. 30 min), f) V50 (dep. 60 min), g) W (dep. 7 min), h) W (dep. 15 min), i) W (dep. 30 min), j) V_2O_5 / WO_3 (dep. 30 min), k) WO_3 / V_2O_5 (dep. 30 min), l) Co-Sp V_2O_5 / WO_3 (dep. 30 min), m) V_2O_5 / TiO_2 (dep. 30 min), n) TiO_2 / V_2O_5 (dep. 30 min) e o) Co-Sp V_2O_5 / TiO_2 (dep. 30 min).56	56

Índice de tabelas

Tabela 2.1- Principais tipos de cromismo e estímulos envolvidos.....	3
Tabela 2.2- Valores de T_C para três formas do óxido de vanádio	5
Tabela 4.1- Parâmetros utilizados na deposição de alumínio por evaporação térmica resistiva	19
Tabela 4.2- Parâmetros de deposições em <i>RF magnetron sputtering do CEMOP</i>	20
Tabela 5.1- Propriedades eléctricas dos filmes de V_2O_5 obtidos por pulverização catódica em função do tempo de deposição e do tipo de recozimento. A amostra V45 foi produzida com 3.5 sccm de O_2 e a V50 com 10 sccm de O_2	29
Tabela 5.2- Dados referentes às propriedades eléctricas dos filmes obtidos por pulverização catódica por RF assistida por magnetrão (<i>RF magnetron sputtering</i>) – Alvo de Tungsténio	33
Tabela 5.3- Propriedades eléctricas dos filmes de V_2O_5 e WO_3 multicamada e co-sputtering.	36
Tabela 5.4- Propriedades eléctricas dos filmes de V_2O_5 em TiO_2 , TiO_2 em V_2O_5 e co-sputtering	38

Símbolos e Acrónimos

A- Ampere

AFM- *Atomic force microscopy*- Microscopia de força atómica

Ag- Prata

Al- Alumínio

Ar- Árgon

Au-Ouro

C- Centígrado

CEMOP- Centro de Excelência em Microelectrónica, Optoelectrónica e Processos

CENIMAT- Centro de Investigação de Materiais

cm- Centímetro

Co-Sp- *Co-sputtering*

Cr- Crómio

CVD- *Chemical vapor deposition*- Deposição química de vapor

d- Distância interplanar

DC- Corrente contínua

dep- Deposição

DCM- Departamento de Ciência dos Materiais

DRX- Difraccção de raios-X

E_F - Energia de Fermi

E_{op} - Energia do hiato óptico do semiconductor

eq.- Equação

eV-Electrão-volt

FCT- Faculdade de Ciências e Tecnologia

g- Grama

GV- Gás verde

IBM- *International Business Machines*

K- Kelvin

keV- Kiloelectrão-volt

kV- Kilovolt

M- Massa molecular

mA- Miliampere

mbar- Milibar

MHz- Megahertz

min-Minuto

mm- Milímetro

Nb- Nióbio

NPs-Nanopartículas

O₂- Oxigénio

Pa- Pascal

PVD- *Physical vapor deposition* - Deposição física de vapor

R- Recozimento

R_c- Taxa de crescimento

rpm- Rotações por minuto
RF- Radiofrequência
seg- Segundo
sccm- *Standard cubic centimeters per minute*
SEM- *Scanning electronic microscopy*- Microscopia electrónica de varrimento
Sn- Estanho
 T_c - Temperatura de transição crítica
T- Temperatura
 TiO_2 - Óxido de titânio
UV-Vis-NIR- Ultravioleta, visível e infravermelho próximo
V-Vanádio
 V_2O_5 - Pentóxido de vanádio
 VO_2 - Óxido de vanádio (IV)
W- Tungsténio
 WO_3 - Óxido de tungsténio

ϕ - Ângulo medido da normal ao plano da fonte
 θ - Ângulo do substrato relativamente ao fluxo de vapor/ ângulo entre a radiação incidente e a superfície do plano
 α - Coeficiente de absorção
 λ - Comprimento de onda da radiação incidente
cos- Coseno
 ρ – Densidade
 σ_0 - Factor pré-exponencial
 n - Índice de refração
° - Grau
 μm - Micrómetro
nm- Nanómetro
%- Percentagem
%at- Percentagem atómica
 ρ_e - Pressão de vapor
 m - Taxa de evaporação mássica

Capítulo 1 – Introdução

1.1 - Enquadramento, motivação e objectivos

Desenvolvimentos recentes no campo da nanotecnologia vieram contribuir para uma fusão entre áreas distintas, conjugando a ciência da cor com propriedades térmicas e com a nanotecnologia, surgindo assim o termocromismo, cujo estudo contribui para o desenvolvimento de dispositivos e equipamentos que podem ser utilizados no dia-a-dia.

Este trabalho teve como principal objectivo o desenvolvimento de materiais baseados em óxidos metálicos, com a finalidade de obter transição de propriedades electro-ópticas, a temperaturas relativamente baixas.

Para a prossecução do objectivo principal foram produzidos filmes finos de óxido de vanádio, como material singular ou na forma de liga, e filmes de óxido de tungsténio, depositados por diferentes técnicas, com a finalidade de se estudar as suas propriedades electro-ópticas e avaliar o seu potencial de aplicação em dispositivos da optoelectrónica.

As propriedades dos filmes finos produzidos foram analisadas com recurso a várias técnicas de caracterização, nomeadamente espectroscopia do visível e infravermelho próximo, condutividade eléctrica em função da temperatura, difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento, perfilometria e termografia.

1.2 - Estruturação do trabalho desenvolvido

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. Estes são apresentados em seguida de forma muito sucinta:

Capítulo 1

Neste capítulo é apresentado o enquadramento, a motivação e os objectivos da presente tese, bem como a sua estruturação.

Capítulo 2

Neste capítulo é apresentado o estado da arte em relação aos temas principais desta tese: o cromismo, as propriedades dos materiais termocrómicos, suas aplicações e influência da dopagem do óxido de vanádio.

Capítulo 3

Neste capítulo é feita uma descrição teórica das técnicas de deposição e caracterização utilizadas.

Capítulo 4

Neste capítulo é apresentado e descrito o material e procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento e caracterização dos filmes finos.

Capítulo 5

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no decorrer do trabalho experimental descrito no capítulo 4 e sua análise e discussão.

Capítulo 6

Neste capítulo são enumeradas as conclusões mais relevantes extraídas ao longo desta dissertação, assim como propostas para futuros desenvolvimentos.

Capítulo 2 – Estado da arte

Tendo em vista os objectivos anteriormente enunciados e de forma a contextualizar o trabalho prático a realizar no âmbito deste projecto, neste capítulo faz-se um resumo do estado da arte. É introduzido o conceito de cromismo e faz-se uma abordagem aos materiais termocrómicos, sendo que o enfoque será no óxido de vanádio, nas suas propriedades e possíveis aplicações.

2.1 - Cromismo

A cor desempenha um papel extremamente importante na nossa vida do dia-a-dia (Figura 2.1). Discussões filosóficas relativas à cor têm atravessado vários séculos: O que é a cor? Que papel desempenha não só na Natureza mas também no nosso ambiente social e intelectual? [1].

No entanto, após Newton ter reconhecido a relação entre a luz e a cor, em finais do século dezassete, houve um desenvolvimento significativo na compreensão da física e química da cor e a sua utilização em arte e tecnologia tem vindo a tornar-se um tópico de crescente interesse [1].



Figura 2.1- Exemplos da utilização da cor em diferentes aspectos do quotidiano [2,3,4].

O termo cromismo pode ser definido pela alteração das propriedades ópticas de um material perante um estímulo exterior [5].

Os principais tipos de cromismo bem como os estímulos neles envolvidos encontram-se referenciados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Principais tipos de cromismo e estímulos envolvidos [5,6,7,8].

Tipos de cromismo	Estímulo envolvido
Electrocromismo	Diferença de potencial
Termocromismo	Temperatura
Fotocromismo	Radiação luminosa
Gasocromismo	Gases redutores/oxidantes
Piezocromismo	Pressão mecânica
Tribocromismo	Atrito
Vapocromismo	Vapor/Aroma
Solvatocromismo	Polaridade do solvente
Ionocromismo	Espécies iónicas

2.2 - Materiais termocrómicos

Os materiais termocrómicos (Figura 2.2) fazem parte de uma classe designada de materiais inteligentes. Um material é definido como inteligente quando muda as suas propriedades,

por aplicação de uma solicitação externa controlada. No caso específico do termocromismo, o comportamento do material modifica-se com diferentes temperaturas; propriedades ópticas como a transmitância ou a reflectância, por exemplo, podem variar notavelmente consoante a temperatura. A variação nas propriedades está normalmente associada a uma mudança de fase, que tem lugar a uma temperatura definida e é geralmente reversível [9].

A mudança de cor neste tipo de material acontece a uma determinada temperatura, designada por temperatura de transição crítica (T_c), que pode variar com a dopagem dos materiais [10].



Figura 2.2- Exemplos de materiais com um comportamento termocrómico [11,12,13].

Estes materiais podem ser compostos semicondutores ou metálicos bem como cristais líquidos. Alguns destes compostos são o Fe_3O_4 , o NbO_2 , o NiS , o Ti_2O_3 , o VO_2 e o V_2O_5 [10].

Os mesmos podem ser usados para controlo da transmitância e emissividade no infravermelho de vidros mas também como materiais termotrópicos, havendo uma mudança significativa nas suas propriedades electrónicas, nomeadamente nas transições isolante-semicondutor e semicondutor-metal, quando a temperatura excede T_c de mudança de fase do material [10].

2.2.1 - Propriedades do vanádio e dos seus óxidos

O vanádio é um metal de transição que possui vários estados de oxidação, sendo os mais comuns o (III), o (IV) e o (V), cujos óxidos correspondentes são V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , respectivamente [9,14].

A mudança nas propriedades do VO_2 está associada a uma transição de fase na estrutura do óxido, mais exactamente a uma transição semicondutor-metal, que tem lugar a $68^\circ C$ e é reversível [9,14]. Apesar de ser uma temperatura bastante superior à temperatura ambiente, o óxido de vanádio (IV) é o material com T_c mais próxima da temperatura ambiente, mas que pode ser alterada consoante as impurezas que se introduzem na rede deste material [10].

À temperatura ambiente ($T < T_c$), o óxido de vanádio (IV) é estável numa estrutura monoclínica e possui características de um semicondutor; a uma temperatura elevada ($T > T_c$), pelo contrário, uma estrutura do tipo tetragonal é mais favorecida e o óxido comporta-se assim como um semi-metal. Os dois tipos de estruturas encontram-se representados na Figura 2.3 [9].

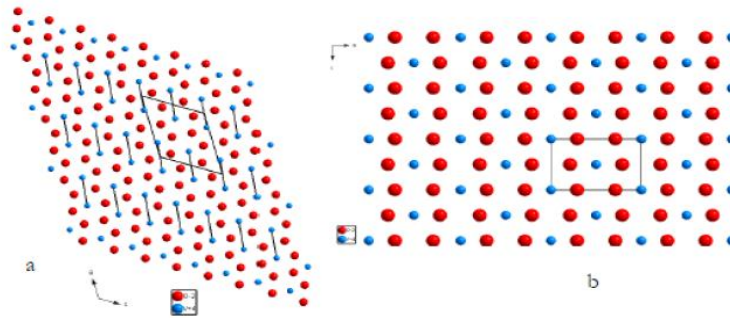


Figura 2.3- Representação de uma estrutura monoclinica (a) e tetragonal (b) para o óxido de vanádio (IV). Os átomos de oxigénio estão representados a vermelho e os átomos de vanádio a azul [9].

O V_2O_5 possui uma transição de fase semicondutor-metal (perto dos 257 °C) que resulta de uma transformação abrupta da sua estrutura cristalográfica – abaixo dessa temperatura é do tipo ortorrômbica (Figura 2.4) – o que provoca tanto alterações nas suas propriedades eléctricas como nas suas propriedades ópticas [15].

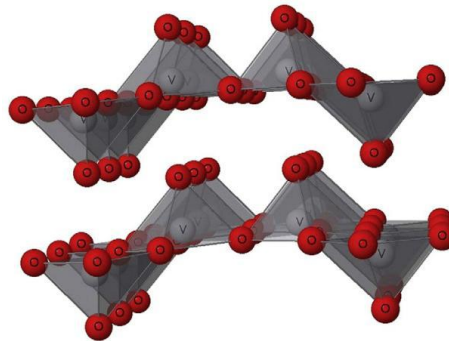


Figura 2.4 – Representação de uma estrutura cristalográfica em camadas do V_2O_5 a temperaturas inferiores a 257°C. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigénio e as cinzentas, os átomos de vanádio [15].

A transformação da estrutura cristalográfica tem repercussões nas propriedades eléctricas do V_2O_5 , traduzindo-se num aumento da condutividade eléctrica, para temperaturas superiores a T_c [16].

No total existem cerca de trinta fases distintas entre o VO e V_2O_5 , o que implica a existência de diferentes T_c consoante a fase escolhida. Na Tabela 2.2 encontram-se referenciados os valores de T_c das três formas mais conhecidas do óxido de vanádio [17].

Tabela 2.2- Valores de T_c para três formas do óxido de vanádio [17].

Forma do óxido de vanádio	T_c (°C)
VO_2	68
V_2O_3	134
V_2O_5	257

2.2.2 - Aplicações dos óxidos de vanádio

Nos últimos anos, este tipo de óxidos têm sido largamente estudados para aplicações em dispositivos ópticos, electrónicos, electroquímicos, termocrómicos e térmicos [10], devido à variedade de propriedades que apresentam, tais como estrutura em camadas, largo hiato óptico, boa estabilidade óptica e térmica, excelentes propriedades termoeléctricas, entre outras [18].

Os óxidos de VO_2 e V_2O_5 têm sido os mais utilizados como revestimento para um controlo solar em janelas (Figura 2.5) [9].



Figura 2.5- Exemplos de janelas termocrômicas [19,20].

O revestimento termocrômico nas janelas tem evoluído ao longo dos anos. A alteração das propriedades ópticas com a temperatura é normalmente acompanhada por uma mudança de fase estrutural após T_c . Estes revestimentos podem ser aplicados em regiões onde as mudanças climáticas sejam bastante acentuadas, como o centro e norte da Europa, Japão, Estado Unidos e Canadá. Recorrendo a este tipo de revestimentos é possível reduzir a utilização do ar condicionado, evitando assim a emissão de gases poluentes para o ambiente [21].

Como referido anteriormente, o VO_2 possui uma transição estrutural a 68°C , o que implica a existência de dois fenómenos distintos: para temperaturas inferiores a T_c o material é transparente à radiação do visível e infravermelho, isto é, a maior parte da radiação passa para o interior dos edifícios, aumentando assim a temperatura no seu interior; contrariamente, para temperaturas superiores a T_c , o revestimento termocrômico reflecte os raios infravermelhos, impedindo que o calor se instale no interior dos edifícios (Figura 2.6) [21].

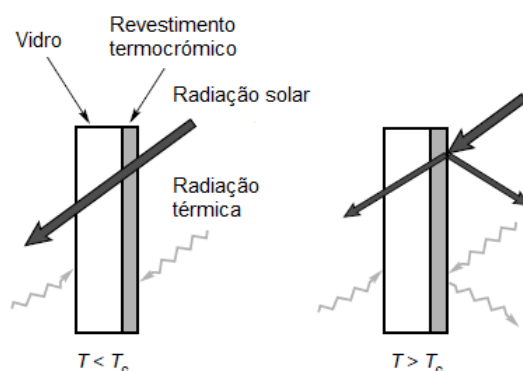


Figura 2.6- Representação esquemática do fenómeno que ocorre em janelas termocrômicas. Adaptado de [21].

Mais recentemente, tem sido referido que a T_c para filmes finos de VO_2 também pode ser induzida através da aplicação de um campo eléctrico. Esta característica faz com que este tipo de material se torne adequado para uso em dispositivos optoelectrónicos [9].

2.2.3 - Dopagem dos óxidos de vanádio

Alguns trabalhos sugeriram que metais com uma valência menor do que a do óxido de vanádio (IV) causam um aumento na temperatura de transição, por exemplo iões trivalentes como o crómio (Cr (III)) ou o alumínio (Al (III)). O uso de metais com uma maior valência promove uma diminuição no valor da temperatura de transição; isto pode ser alcançado com metais como o tungsténio (W (IV)) ou o nióbio (Nb (V)) [9].

O material mais estudado como termocrômico tem sido o VO_2 . No entanto para a sua aplicação ser efectiva como revestimento de janelas termocrômicas, é desejável descer a temperatura de transição de 68°C para próximo da temperatura ambiente [22].

Relativamente ao decréscimo na T_c , os melhores resultados foram conseguidos quando se utilizou o tungsténio como dopante. Dados publicados mostraram que a presença deste elemento em filmes de VO_2 causou uma redução em T_c , na ordem dos 20°C , comparativamente a filmes de VO_2 puro (Figura 2.7). Este fenómeno foi observado em filmes preparados por diferentes metodologias, como sol-gel e deposição física e química de vapor (PVD e CVD) [9].

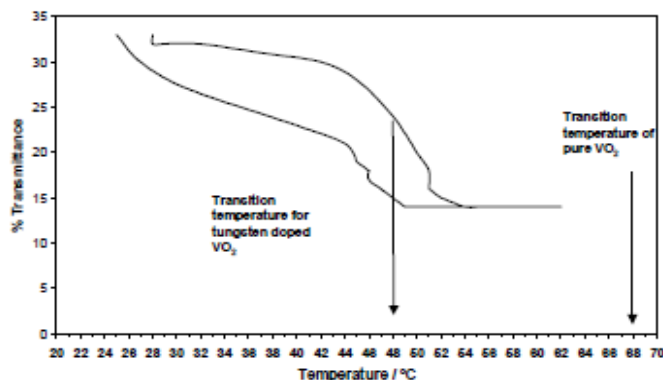


Figura 2.7- Espectros de transmitância a 2500 nm para um filme de óxido de vanádio dopado com tungsténio [23].

Uma limitação da dopagem com tungsténio em filmes finos de VO_2 , em termos de viabilidade comercial, é o tom castanho nada atractivo que o filme possui quando depositado num substrato de vidro; no entanto, trabalhos recentes focaram-se na melhoria da aparência destes, tendo em vista revestimentos de janelas, pela incorporação de nanopartículas de ouro, permitindo não só a redução de T_c mas também uma modificação da tonalidade (de castanho para azul/verde), dependendo da concentração em ouro usada, o que se torna mais apelativo para os consumidores (Figura 2.8) [24].



Figura 2.8- Exemplos de vidros com filmes depositados de óxido de vanádio dopados com tungsténio e nanopartículas de ouro [24].

Uma co-dopagem de tungsténio e flúor foi também utilizada através do método PVD e os resultados obtidos foram particularmente interessantes, na medida em que foi observado um aumento na transmitância visível, juntamente com uma diminuição da T_c [9].

Outros elementos foram utilizados como dopantes, mesmo não sendo tão efectivos em termos de decréscimo de T_c : molibdénio, ferro e flúor, por exemplo, foram empregues em filmes depositados através de PVD e no que respeita à técnica sol-gel, filmes finos de VO_2 foram depositados com ouro, nióbio e molibdénio; uma co-dopagem de molibdénio e tungsténio foi também realizada [9].

Q. Zhang e colaboradores ao prepararem filmes de óxido de vanádio dopados com molibdénio, através da técnica sol-gel orgânica, verificaram que a resistência folha dos filmes finos diminui quando a concentração de dopante aumenta [25].

Relativamente ao ouro, sendo integrado na estrutura do VO_2 através do método sol-gel, requer apenas uma pequena percentagem (0.25 %at) para baixar a temperatura de transição;

no entanto, à medida que a concentração de ouro aumenta, a fase tetragonal torna-se menos reflectiva à radiação infravermelha [24].

Em alguns casos, a presença de dopante na rede não afecta apenas o valor da T_C , mas diminuiu a largura do ciclo de histerese, uma vez que neste tipo de óxidos, as mudanças de fase provocam um comportamento típico de histerese. Isto acontece para filmes de óxido de vanádio depositados através do método sol-gel, co-dopados com tungsténio e titânio, que mostraram uma quase ausência de histerese. Uma dopagem com flúor, pelo contrário, tem o efeito contrário, alargando a largura da curva [9].

Capítulo 3 - Técnicas de deposição e de caracterização

No decorrer deste trabalho foram utilizadas diferentes técnicas de deposição de filmes finos, nomeadamente evaporação térmica resistiva, evaporação térmica assistida por canhão de electrões e pulverização catódica (*sputtering*).

Em relação à caracterização das amostras obtidas, recorreu-se à espectroscopia do visível e infravermelho próximo, condutividade eléctrica em função da temperatura, difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento, perfilometria e termografia.

3.1 - Crescimento de filmes finos

Filmes finos (10-1000nm) depositados em substratos específicos possuem transmitância, reflectância e emissividade geralmente condicionadas por efeitos da textura, continuidade do filme, densidade, porosidade, limites de grão e espessura do filme [26].

Relativamente ao mecanismo de crescimento de filmes finos, estes são normalmente formados pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. O processo de condensação inicia-se pela formação de pequenos aglomerados de material espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. A fixação dos átomos à superfície ocorre através de forças de atracção electrostáticas, por meio da transferência de electrões entre o material do substrato e a partícula depositada (adsorção química). Caso isto não ocorra, estamos perante uma adsorção física [27].

Os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar núcleos - nucleação. À medida que os átomos interagem, os núcleos crescem. Quando os núcleos entram em contacto uns com os outros ocorre a coalescência, que resulta no aparecimento de estruturas maiores.

Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais:

1- Crescimento dos filmes pela reacção da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo [27].

2- Crescimento dos filmes por deposição sem reacção com o substrato. Este caso pode ser subdividido em três subgrupos:

- **Deposição química de vapores (CVD- *Chemical Vapor Deposition*):** neste processo os filmes são formados pela reacção química de espécies convenientes na superfície do substrato. Caso o processo seja utilizado para formar filmes monocristalinos, este é designado de epitaxia [27].

- **Deposição física de vapores (PVD- *Physical Vapor Deposition*):** neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte (por exemplo, por acção da temperatura (evaporação) ou por impacto de iões (*sputtering*)) e estas são deslocadas até ao substrato onde condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido a baixa pressão [27].

- **Deposição a partir de líquidos:** neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato (processo de *spin-coating*) [27].

3.2- Técnicas de deposição

3.2.1- Deposição por evaporação

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento do material fonte dos filmes num ambiente de alto vácuo. O material aquecido evapora-se e deposita-se no substrato e nas paredes da câmara de processamento. A taxa de evaporação da fonte (R) pode ser estimada pela seguinte expressão:

$$R = 5,83 \times 10^{-2} \times \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \rho_e \quad \text{eq. (1)}$$

onde M é a massa molecular do material evaporado, T a temperatura (em K), ρ_e a pressão de vapor (em Torr) e o factor $5,83 \times 10^{-2}$ está relacionado com a área da fonte [27, 28].

O processo de evaporação permite altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato, devido à baixa energia das espécies incidentes, a contaminação do filme pelo gás residual é mínima, devido ao alto vácuo, e a deposição pode ser feita com aquecimento do substrato (o aquecimento é devido apenas ao calor de condensação do filme e da radiação da fonte). No entanto o processo de evaporação não permite o controlo da composição de ligas, pela diferença das taxas de evaporação dos componentes da liga, e o filme apresenta uma densidade baixa [27,29].

Existem basicamente três tipos de sistemas de evaporação, que diferem pelo seu método de aquecimento: aquecimento resistivo, aquecimento por feixe de electrões e aquecimento indutivo [27].

3.2.1.1 - Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva consiste no aquecimento de um material, colocado num cadinho, até este evaporar/sublimar e depositar-se num substrato [30].

O material ao ser aquecido até atingir o ponto de fusão, e, seguidamente, o ponto de ebulição, podendo também atingir directamente o ponto de sublimação, evapora-se em direcção ao substrato. O material a evaporar é colocado, em forma de pó ou grânulos, num suporte designado por cadinho, normalmente de tungsténio (ou outro material com ponto de fusão superior ao material a evaporar). Ao cadinho é aplicada uma corrente elevada (50-250 A) que, por efeito de Joule, irá aquecer até à incandescência. O material a depositar acompanhará o aquecimento do cadinho e por possuir um ponto de fusão inferior ao do cadinho, irá evaporar ou sublimar em direcção ao substrato sem que o cadinho o faça [30].

É importante que o processo se inicie com a pressão dentro da câmara situada em valores de cerca de 10^{-6} mbar, já que com valores de pressão desta ordem é garantido que o livre percurso médio, que é a distância média entre moléculas em vácuo, é superior à distância entre o cadinho e o substrato. Quando as moléculas entram em contacto com a superfície do substrato vão condensar devido à temperatura do substrato, que é muito inferior à das moléculas [30].

Normalmente estes sistemas possuem um medidor de espessuras perto do substrato, que permite obter uma estimativa da espessura do filme depositado sobre o substrato, assim como da razão de crescimento desse mesmo filme. A Figura 3.1 ilustra os componentes deste sistema.

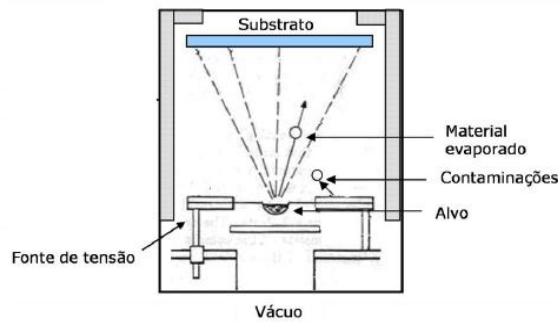


Figura 3.1- Representação esquemática do sistema de evaporação térmica resistiva [30].

A contaminação do filme devido ao aquecimento dos cadinhos e impurezas que possam aí existir é uma das desvantagens deste tipo de sistema. É também difícil a evaporação de filmes a partir de materiais puros ou com elevado ponto de fusão. Assim, de modo a colmatar este tipo de limitações, surgiu a técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões [30].

3.2.1.2 - Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

Neste método a evaporação dá-se também por fusão do material, com a diferença de que a fonte de calor do material a evaporar é um feixe de electrões, focado numa região muito estreita do material contido num cadinho. Não existindo aquecimento do cadinho, apenas o material é depositado e portanto a fonte de contaminações é reduzida. Todos os outros componentes do sistema e processo de formação dos filmes é similar à evaporação térmica resistiva [31].

Os componentes principais que constituem um evaporador por feixe de electrões são: um filamento (geralmente de tungsténio) aquecido por passagem de corrente eléctrica; um cilindro de Wehnelt para focalização do feixe; um ânodo com uma abertura; elementos para deflexão e focalização magnética; um cadinho de material refractário, onde é colocado o material a evaporar, que é arrefecido com água, e os geradores de alta tensão do cátodo e do ânodo (Figura 3.2) [31].

Basicamente, neste processo, o filamento é aquecido, por acção de uma corrente eléctrica, até ficar incandescente, emitindo um feixe de electrões de alta energia (5 a 30 keV) [22]. Os electrões são acelerados por acção de um campo eléctrico, deflectidos de 270° por duas bobinas magnéticas e finalmente focados no cadinho que contém o material a ser evaporado [31].

O ponto principal desta técnica é que somente uma pequena parte do material a evaporar chega à fusão ou sublima, graças ao arrefecimento do cadinho. Em virtude disso não existe contaminação do cadinho no filme [31].

Pelo facto da espessura do filme ser um parâmetro essencial na realização do produto final, o estudo da sua uniformidade, em relação às características das fontes, assume uma grande importância. A taxa de crescimento usando uma fonte plana é dada por:

$$R_c = \frac{m}{\pi \rho r^2} \cos \varphi \cos \theta \quad \text{eq. (2)}$$

onde φ é o ângulo medido da normal ao plano da fonte, θ é o ângulo do substrato relativamente ao fluxo de vapor, ρ é a densidade do material e m é a taxa de evaporação mássica do material depositado [31].

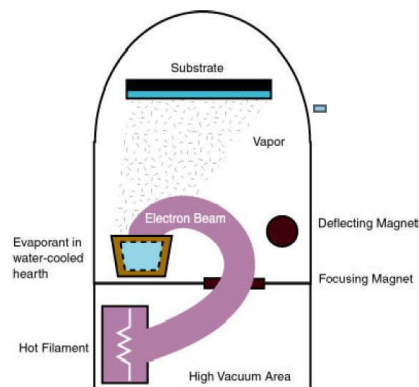


Figura 3.2 - Esquema do sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões [32].

Durante a realização deste trabalho foram usadas as técnicas descritas anteriormente, em equipamentos distintos (Figura 3.3 a), b), c)).

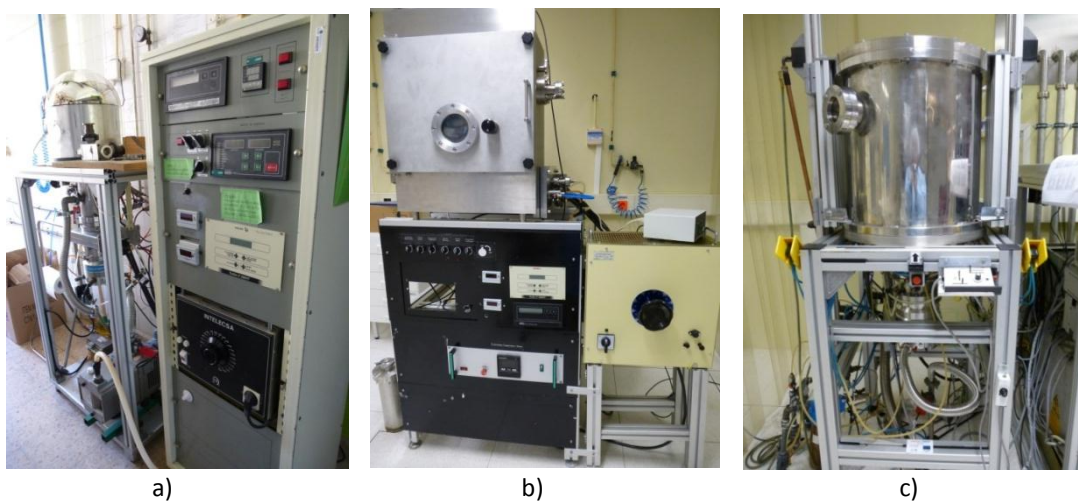


Figura 3.3 - Equipamentos de evaporação térmica: resistiva, a) pequena área (localizado no DCM), b) grande área (localizado no CEMOP); c) por canhão de electrões.

Nos sistemas referidos o vácuo dentro das câmaras é realizado por dois tipos de bombas: uma bomba mecânica, que permite chegar a um vácuo primário da ordem de 10^{-2} mbar na câmara de deposição, e uma bomba turbo molecular, ligada apenas quando já há vácuo primário na câmara, que atinge uma pressão final de 10^{-7} mbar [28]. Existem geralmente dois medidores de pressão, um do tipo Pirani (que mede a pressão até o limite mínimo de 10^{-3} Pa) e um outro do tipo Penning (para pressões inferiores), os quais permitem controlar a pressão no interior da câmara de deposição [30].

A taxa de deposição dos filmes é controlada por um sensor de quartzo, sendo totalmente automatizada. Quando inseridos os parâmetros físicos relativos ao material (impedância acústica e densidade) que se deseja depositar, a corrente do canhão de electrões que incide sobre o material a ser evaporado é controlada directamente por este sistema [30].

3.2.2- Pulverização catódica (*Sputtering*)

A técnica de pulverização catódica é outra das principais técnicas de deposição de filmes finos, uma vez que relativamente às restantes técnicas, permite obter filmes com boa homogeneidade e muito boa reprodutibilidade [33].

A deposição é feita por bombardeamento de um alvo com iões. O impacto do ião no material do alvo pode provocar colisões entre os átomos do material, podendo mesmo levar à sua ejeção. A este fenómeno dá-se o nome de pulverização catódica ou *sputtering* [34].

Os iões estão contidos num plasma de um gás inerte de modo a evitar reacções químicas entre as partículas do gás e o material. O gás mais utilizado neste processo é o árgon devido à sua relação custo – eficiência de processo. Depois de criado o plasma, um campo eléctrico aplicado atrai os iões positivos do plasma para o alvo, dando origem à pulverização da superfície do alvo [34,35]. Na Figura 3.4 está representado um esquema da câmara de deposição utilizada no processo de *sputtering*.

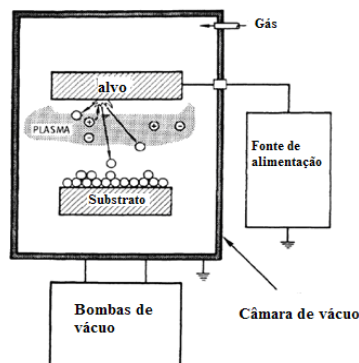


Figura 3.4- Esquema representativo da câmara utilizada na deposição de filmes finos pelo método de *sputtering* [34].

Quando é aplicado um campo eléctrico no alvo cria-se uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo. Esta diferença de potencial vai fazer com que os electrões existentes no cátodo e no interior da câmara de vácuo sejam transportados do cátodo para o ânodo. Os electrões colidem com os átomos de árgon, ionizando-os, dando assim origem a iões positivos e electrões que vão contribuir para a produção de mais iões e electrões. Este processo só é possível se a energia dos electrões for superior à energia de ionização dos átomos do gás. Se for aplicado um potencial negativo ao alvo, os iões positivos vão bombardear a superfície do alvo fazendo com que o material seja ejectado, dando origem aos electrões secundários e deste modo forma-se um plasma [31,35].

Existem essencialmente dois modos de aplicação de potência para a formação do plasma neste tipo de técnica. O sistema DC (corrente contínua), em que é aplicada uma tensão directa entre o cátodo e o ânodo e o sistema de RF (radiofrequência), no qual um gerador de alta frequência se encontra ligado aos dois eléctrodos em questão [33].

Num sistema de RF *sputtering* é possível depositar materiais isolantes, visto que estes vão ser acoplados capacitivamente a uma fonte de radiofrequência [34].

A ionização dos átomos de árgon no plasma processa-se através de colisões com electrões. Para se aumentar a eficiência desta ionização, pode-se confinar os electrões perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso, a técnica utilizada é denominada por *magnetron sputtering* [27].

3.2.2.1- Magnetron sputtering

Os electrões apresentam um movimento orbital em volta das linhas de campo quando aplicado um campo magnético. Quando esse campo é sobreposto transversalmente por um campo eléctrico, os electrões são confinados num movimento helicoidal aumentando a eficiência do processo. Num magnetrão, em que existe um ou mais magnetes permanentes junto ao alvo, os electrões primários e secundários são obrigados a permanecer numa zona perto do alvo, devido às linhas do campo magnético, evitando deste modo que os mesmos atinjam o substrato, o que teria efeitos nocivos no crescimento do filme. Isto pode ser compreendido através do esquema da Figura 3.5 [34].

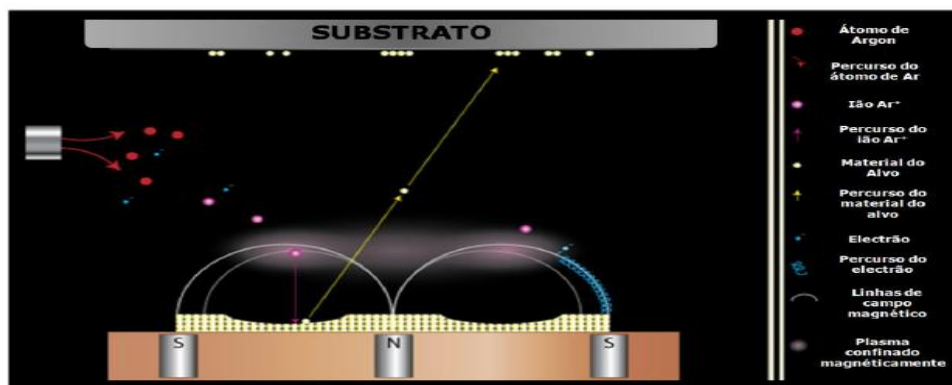


Figura 3.5 – Esquema representativo do funcionamento do *magnetron sputtering* [30].

O magnetrão é normalmente circular ou rectangular. Num cátodo arrefecido a água, na sua parte posterior, existe uma rede de ímanes e electroímãs. O magnetrão plano rectangular é uma modificação do magnetrão circular, que consiste em esticar o cátodo lateralmente adicionando-lhe secções rectas [33].

Esta técnica apresenta inúmeras vantagens face às técnicas referidas anteriormente: elevadas taxas de deposição, facilidade em pulverizar qualquer metal, liga ou composto, produção de filmes com elevada pureza, elevada aderência dos filmes, excelente revestimento das superfícies dos substratos, capacidade para revestir substratos sensíveis a temperaturas elevadas, facilidade de automação e excelente uniformidade em substratos de área elevada [26,31]. Contudo, apresenta alguns inconvenientes tais como, o efeito de *resputtering*, a utilização de gases reactivos nomeadamente oxigénio e o alto custo do equipamento [27,34].

Os aparelhos utilizados neste método encontram-se representados na Figura 3.6. A sua constituição é semelhante aos equipamentos descritos anteriormente, com excepção da presença de um ou mais magnetrões, de uma linha de gases e de um gerador de radiofrequência.



a)

b)

Figura 3.6 - Sistemas de pulverização catódica por RF assistida por magnetrão: a) sistema existente no CENIMAT e b) no CEMOP.

O equipamento presente no Laboratório de Películas Finas do CENIMAT possui uma câmara de deposição mais pequena, um magnetrão para alvos de duas polegadas de diâmetro, um só porta-substratos e não possui *shutter*. O existente na Câmara Limpa do CEMOP, da marca *Pfeiffer Vacuum Classic 500*, possui uma câmara de deposição de maiores dimensões, quatro porta-substratos e três magnetrões, dois de três polegadas e um de duas polegadas de diâmetro, o que permite a realização de *co-sputtering*. De salientar que o substrato pode rodar e que a sua aproximação ao alvo pode ser regulada para 15 cm ou 10 cm de distância.

3.3 -Técnicas de caracterização

3.3.1- Espectroscopia do visível e infravermelho

A espectroscopia do visível e infravermelho é uma técnica não destrutiva muito importante na determinação das propriedades ópticas do material, tais como absorvância, transmitância ou reflectância em função do comprimento de onda da luz incidente [27,36].

Por este método é possível calcular a espessura das películas produzidas (para películas de espessura acima de 200-300 nm, o coeficiente de absorção (α), a energia do hiato óptico do semiconductor (E_{op}) e o seu índice de refração n . O espectro da amostra é obtido por comparação da intensidade de dois feixes que chegam ao sensor, sendo um referente ao feixe que atravessa a amostra (vidro + filme) e outro referente ao feixe de referência, cujo meio de propagação é o ar, podendo ou não, utilizar-se um vidro de referência [27,36].

As medidas das propriedades ópticas dos materiais em estudo foram realizadas num espectrofotómetro da marca *Shimadzu UV-3101PC (UV-VIS-NIR)* (Figura 3.7), situado na Câmara Escura do CEMOP. Neste equipamento, de duplo feixe, um dos feixes é a referência e o outro atravessa a amostra a caracterizar. De modo a garantir que ambos os feixes possuem a mesma intensidade é necessário realizar uma *baseline* antes da primeira medição.



Figura 3.7- Espectrofotómetro *Shimadzu UV-3101PC (UV-VIS-NIR)*.

3.3.2- Condutividade eléctrica em função da temperatura

A medida da condutividade em função da temperatura é uma técnica de caracterização eléctrica que permite determinar a condutividade eléctrica à temperatura ambiente, a energia de activação e o factor pré-exponencial. A energia de activação é a diferença entre o nível de Fermi (E_F) e o limiar da banda de condução ou valência [37].

O valor da condutividade e energia de activação são obtidos através da seguinte expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad \text{eq. (3)}$$

onde σ_0 é um factor pré exponencial, K a constante de Boltzmann e T o valor de temperatura.

A energia de activação obtém-se a partir do declive do traçado de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ [37].

As medições da condutividade eléctrica em função da temperatura foram realizadas num crióstato *DLTS S 4900 Cryo-Control Unit Polaron* (Figura 3.8), que permite controlar a temperatura durante o arrefecimento da amostra, usando para isso azoto líquido, localizado no Laboratório 7 do CENIMAT.

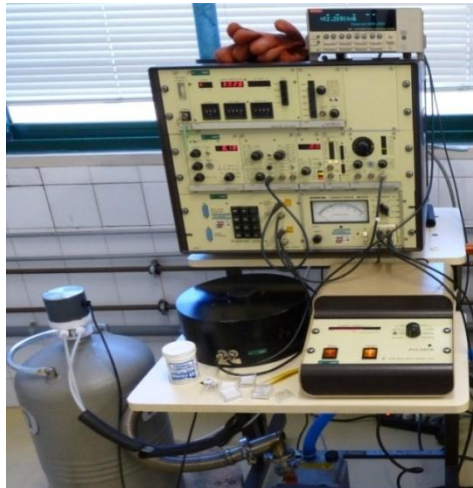


Figura 3.8- Equipamento utilizado para medição da condutividade eléctrica em função da temperatura.

3.3.3 - Difracção de raios-X

A estrutura do material, o tamanho de grão e orientação cristalina pode ser obtida pela técnica de difracção de raios-X [30]. O feixe de raios-X ao incidir no material é refractado e difractado. A radiação refractada pode estar em fase ou desfasada da onda incidente, função do comprimento de onda, do ângulo de incidência, e da distância interplanar. Este efeito é descrito pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{eq. (4)}$$

onde n é a ordem da reflexão, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar e θ o ângulo entre a radiação incidente e a superfície do plano estudado. A contagem do número de fótons reflectidos que atinge o sensor em cada valor de 2θ é traduzida num gráfico de difracção de raios-X [30].

Para a caracterização estrutural das amostras obtidas neste trabalho, recorreu-se a medidas de DRX. Estas medidas foram realizadas num difractómetro de raios-X *PANalytical's X'Pert PRO MRD* (Figura 3.9), localizado no Laboratório 7 do CENIMAT.



Figura 3.9- Equipamento de DRX *PANalytical's X'Pert PRO MRD* utilizado neste trabalho.

3.3.4- Microscopia electrónica de varrimento

Na microscopia electrónica de varrimento (SEM) um feixe de electrões designados de primários, faz o varrimento da superfície da amostra e, ao incidir na superfície, vai provocar a emissão de electrões provenientes da superfície da amostra, electrões secundários. Estes electrões são emitidos em todas as direcções e em maior número e assim, consoante a maior proximidade ao feixe incidente, os pontos mais brilhantes correspondem aos pontos mais altos da superfície, sendo possível ter uma imagem tridimensional da topografia das amostras com am-

pliações até 500000 vezes [38]. Na Figura 3.10 encontra-se um esquema dos constituintes de um microscópio electrónico de varrimento.

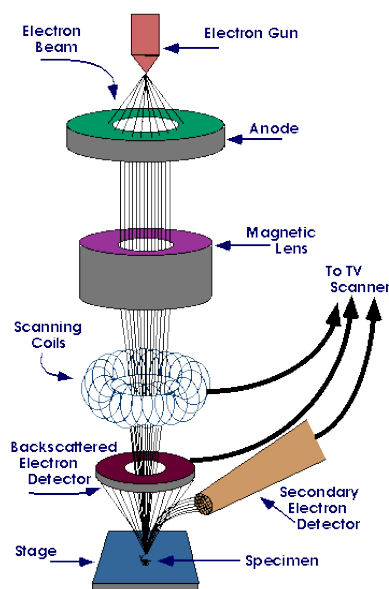


Figura 3.10 - Representação esquemática dos componentes de um microscópio electrónico de varrimento [38].

Esta técnica não necessita de uma preparação de amostras muito elaborada. Para além disso, consegue-se observar com alta resolução numa vasta gama de ampliações, alta profundidade de campo (muito superior à apresentada pelos sistemas ópticos) e existe a possibilidade de acoplamento a um espectrómetro de raios-X, o que permite a análise da composição local [39].

No microscópio electrónico, usam-se electrões em vez de fotões para formar uma imagem. Produz-se um feixe de electrões no topo do microscópio com origem num eléctrodo de tungsténio ou de LaB_6 , que é acelerado pelo ânodo (sujeito a uma diferença de potencial compreendida entre os 5 e os 50kV). O feixe de electrões segue um caminho vertical pela coluna do microscópio. Nesse caminho passa por lentes electromagnéticas que focalizam e dirigem o feixe de electrões para a amostra. Quando este incide na amostra, outros electrões (retro-difundidos ou secundários) são ejectados da amostra, onde detectores os recolhem e se convertem num sinal que é enviado para o ecrã produzindo uma imagem [39].

A análise morfológica das amostras foi realizada num microscópio electrónico de varrimento *CrossBeam Workstation (SEM-FIB)* da *Zeiss-Auriga* (Figura 3.11), situado no Laboratório de Nanofabricação do CENIMAT.

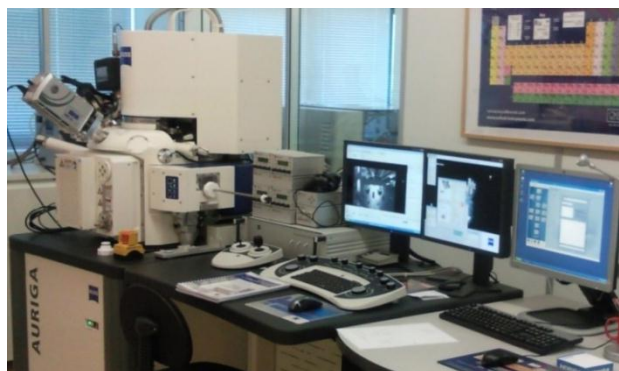


Figura 3.11 - Microscópio electrónico de varrimento (*SEM-FIB*) da *Zeiss-Auriga* situado no CENIMAT.

3.3.5- Perfilometria

Esta técnica permite determinar a espessura dos filmes depositados e baseia-se no varrimento superficial da amostra, efectuado por uma ponta de prova de alta precisão (diamante), capaz de registar elevações e depressões à escala nanométrica, permitindo através do perfil obtido determinar o valor da espessura dos filmes (Figura 3.12) [39].

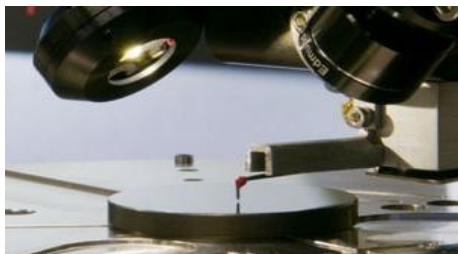


Figura 3.12- Representação do uso da técnica de perfilometria numa amostra [40].

A espessura dos filmes finos foi obtida num perfilómetro *Ambios XP-Plus 200 Stylus* (Figura 3.13), localizado no Laboratório 7 do CENIMAT.



Figura 3.13- Perfilómetro *Ambios XP-Plus 200 Stylus* usado neste trabalho, situado no CENIMAT.

3.3.6- Termografia

Na termografia utiliza-se uma câmara com sensores térmicos que, em tempo real, apresentam num ecrã o mapeamento da temperatura emitida pelos corpos na qual está focada. A câmara termográfica faz uso da faixa de infravermelhos, produzindo uma imagem térmica de infravermelhos, também conhecida por termograma [41].

Para monitorizar a variação da emissividade das amostras com a temperatura foi utilizada uma câmara térmica *FLIR A300*, ligada a um computador com o software *ThermaCAM Researcher PRO* (Figura 3.14).



Figura 3.14- Câmara térmica utilizada na monitorização da imagem térmica das amostras com a temperatura.

Capítulo 4 - Métodos experimentais e materiais utilizados

Ao longo deste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais e diversos parâmetros utilizados na realização das diferentes deposições e caracterização dos filmes finos, bem como os materiais em estudo.

As deposições dos filmes finos foram realizadas nos Laboratórios de Películas Finas do CENIMAT e do DCM da FCT e na Câmara Limpa do CEMOP. Os tratamentos térmicos e ensaios de caracterização dos filmes foram realizados nos Laboratórios 2, 7 e de Nanofabricação do CENIMAT, na Câmara Escura do CEMOP e no Laboratório de Micro e Nanotecnologias do DCM.

4.1 – Procedimento experimental e parâmetros de deposição dos filmes finos

4.1.1 – Evaporação térmica resistiva

Utilizando este método, depositou-se 30 nm de pó de V_2O_5 , sobre três substratos de vidro *corning*, onde anteriormente se obteve nanopartículas de estanho, prata e ouro. Pós de V_2O_5 foram colocados, em quantidade razoável de modo a evitar desperdício de material, no interior de uma barquinha de tungsténio, que posteriormente foi colocada na câmara de deposição entre dois eléctrodos, de modo a se conseguir estabelecer um bom contacto óhmico. Após a verificação da existência de passagem de corrente entre a barquinha e os eléctrodos, colocou-se o porta-substratos também no interior da câmara, onde previamente se colocaram os vidros fixos com fita de *Kapton*, fechou-se a câmara de deposição e iniciou-se o vácuo.

Os parâmetros usados nas três deposições foram: pressão inicial entre $1,2$ e $1,6 \times 10^{-5}$ (mbar); pressão final entre $1,3$ e $1,8 \times 10^{-5}$ (mbar); corrente no cadinho cerca de 100 A; densidade do material $3,4 \text{ g/cm}^3$ e impedância 1.

Este método foi também utilizado para depositar alumínio, de modo a obterem-se contactos metálicos sobre os filmes depositados, para posteriores medições da condutividade eléctrica em função da temperatura.

Os parâmetros utilizados nas deposições de alumínio foram os indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição de alumínio por evaporação térmica resistiva.

Sistema	Pressão inicial (mbar)	Pressão final (mbar)	Corrente cadinho (A)	Densidade (g/cm^3)	Impedância (Z)
DCM	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-5}$	140-150	2,7	1,1
CEMOP	$3,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	130-140	2,7	8,2

4.1.2 – Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

O sistema de evaporação térmica por canhão de electrões foi utilizado para depositar 5 nm de estanho, prata e ouro sobre vidro *corning*, de modo a obter nanopartículas dos materiais. As deposições foram realizadas com o substrato aquecido a uma temperatura de 250°C . A pressão da câmara foi mantida entre $1,3 \times 10^{-5}$ e $1,7 \times 10^{-5}$ mbar e a taxa de evaporação variou entre 0.7 e 1.5 (Å/s), consoante o material.

4.1.3 – Pulverização catódica por RF assistida por magnetron (*RF magnetron sputtering*)

Através desta técnica foram realizadas diversas deposições com diferentes condições, dependendo do equipamento utilizado.

No equipamento de *RF magnetron sputtering* do Laboratório de Películas Finas do CENIMAT, foram utilizados dois tipos de alvo: um alvo de vanádio e outro de tungstênio, ambos com duas polegadas de diâmetro.

Antes de se proceder às deposições nas condições pré-definidas, realizaram-se diversos testes, de modo a se conseguir uma otimização dos resultados, quer utilizando o vanádio quer o tungstênio.

O alvo respectivo foi colocado na câmara de deposição, tendo o cuidado de verificar a não existência de curto-circuito, o que inviabilizaria a deposição. Seguidamente, colocou-se o vidro no porta-substratos, fechou-se a câmara de deposição e iniciou-se o vácuo.

Depois dos testes realizados, procedeu-se às deposições de vanádio e tungstênio em vidro *corning*.

As condições de deposição utilizadas com o alvo de vanádio foram: potência de 100W, distância alvo-substrato de 10cm, fluxo de O₂ a 3,5 ou 10 sccm, fluxo de argon a 45,4 ou 50 sccm, pressão inicial de 1,4x10⁻⁵ mbar e final de 3,2x10⁻⁵ mbar. O tempo de deposição foi de 15, 30 ou 60 min. Relativamente ao alvo de tungstênio a potência utilizada foi de 35W, o tempo de deposição foi de 7, 15, 30 min e todos os outros parâmetros foram iguais aos referidos anteriormente.

No *RF magnetron sputtering* da Câmara Limpa do CEMOP foram utilizados três tipos de alvos: óxido de vanádio (V₂O₅); óxido de tungstênio (WO₃) e óxido de titânio (TiO₂).

Os parâmetros mantidos constantes em todas as deposições foram os indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros de deposições em *RF magnetron sputtering* do CEMOP.

Distância alvo-substrato = 10 cm			
Pressão O ₂ = 2,4x10 ⁻⁴ mbar			
Pressão O ₂ +Ar = 5,6x10 ⁻³ mbar			
Pressão deposição = 5,6x10 ⁻³ mbar			
Tempo de pré-deposição = 10 min			
Tempo de deposição = 15; 30; 60 min			
Alvos	V ₂ O ₅	WO ₃	TiO ₂
Potência (W)	150	60	150
Fluxo O ₂ (sccm)	15,6	13,3	17,3
Fluxo O ₂ +Ar (sccm)	88,3	92,5	89,2

O *co-sputtering* foi realizado com rotação do substrato a 360 rpm, de modo a melhorar a uniformidade dos filmes depositados.

4.2 – Equipamentos, procedimento experimental e parâmetros dos tratamentos térmicos dos filmes finos.

As amostras produzidas foram sujeitas a um recozimento seguindo três metodologias distintas. Os equipamentos utilizados foram o forno *Nabertherm* (Figura 4.1 a)) localizado no Laboratório de Micro e Nanotecnologias do DCM, para um recozimento à pressão atmosférica, e o forno de vácuo (Figura 4.1 b)) situado no Laboratório de Películas Finas do CENIMAT, para recozimentos a vácuo e com gás verde (*Forming gas*), uma mistura de 95% de N₂ com 5% de H₂.

Os parâmetros dos tratamentos térmicos foram: temperaturas de 300, 400 ou 500°C, tempo de recozimento de uma hora e realização à pressão atmosférica (forno *Nabertherm*), em vácuo (pressão entre 10^{-5} e 10^{-6} mbar) e gás verde com pressão entre 10^{-2} e 10^{-3} mbar.



Figura 4.1 - Fornos para recozimento: à pressão atmosférica a) e em vácuo b).

4.3 – Parâmetros de caracterização dos filmes finos

4.3.1 - Espectroscopia do visível e infravermelho próximo

As medições de transmitância foram obtidas num intervalo de comprimento de onda de 300 a 2500 nm. Para as medidas de reflectância a gama de comprimentos de onda foi de 400 a 800 nm. Neste último caso foi necessário utilizar uma esfera integradora *ISR-260*.

4.3.2 - Condutividade eléctrica em função da temperatura

Para estas medidas, foi depositado previamente alumínio nas amostras, de modo a criar contactos metálicos. Seguidamente, colocou-se pasta térmica no vidro das amostras, de modo a criar um bom contacto térmico entre as mesmas e o porta-amostras e colocou-se duas pontas de prova sobre os contactos metálicos. Aplicou-se então uma tensão à amostra, verificando se os contactos eram ou não lineares. Em seguida, fechou-se a câmara de vácuo, bem como a válvula de admissão de ar, e fez-se vácuo primário, com recurso a uma bomba rotatória. Os parâmetros utilizados nas medidas foram os seguintes: gama de temperatura entre 273-400 K; tensão aplicada entre 0.1 e 100V; eléctrodos de Al (4 mm de comprimento e 1 mm de separação); tempo de estabilização de 60 seg; tolerância de temperatura de 5K, e tempo de espera à temperatura final de 300 seg.

4.3.3 – Difracção de raios-X

Os parâmetros utilizados nestas medidas foram: corrente de 40 mA, tensão de 45kV; temperatura ambiente. Utilizou-se um varrimento entre os $10/15^\circ$ e 70° (2θ). As amostras colocadas no equipamento foram fixas com plasticina.

4.3.4- Microscopia electrónica de varrimento

Para estas medições, foi necessário cortar pequenos pedaços das amostras a estudar, que se fixaram a um suporte com cola de carbono. Posteriormente, de modo a conseguir um bom contacto eléctrico entre o suporte e as amostras e, uma vez que estas não eram condutoras, colocou-se cola de prata nas mesmas. Quando a cola de prata não é suficiente para minimizar o efeito de carga que se pode gerar, recorre-se à deposição de uma fina película de carbono ou ouro sobre a amostra.

4.3.5 - Perfilometria

Para a obtenção destas medições, foi necessário criar um degrau entre o vidro e o filme, permitindo as medições das espessuras das amostras. Esse degrau foi criado com fita *Kapton* colocada nos substratos antes de se depositar os filmes. Durante a realização das medidas, utilizou-se uma velocidade da agulha de 0,05 mm/seg, uma força de 1,0 mg, um comprimento de varrimento de 0,5 mm e um *range* de 100 μm .

4.3.6 - Termografia

Para este tipo de caracterização, as amostras foram aquecidas com uma placa de aquecimento comum, tendo-se observado a imagem térmica das amostras que variou desde a temperatura ambiente até 300°C.

Capítulo 5 – Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diferentes filmes produzidos.

5.1 - V_2O_5 depositado em NPs de Sn, Ag e Au

As nanopartículas foram depositadas em vidro *corning*, por evaporação térmica assistida por canhão de electrões e aquecimento do substrato a 250°C. Posteriormente, depositou-se V_2O_5 sobre as nanopartículas, por evaporação térmica resistiva, utilizando uma barquinha de tungstênio.

Após a deposição dos filmes, as amostras foram recozidas a 300°C, 400°C e 500°C durante 1 h, à pressão atmosférica, em vácuo e vácuo com gás verde. Deste modo obteve-se uma matriz de 9 amostras para cada tipo de NPs (Ag, Au, Sn) mais a amostra de referência, sem recozimento (normal).

5.1.1 - Propriedades electro-ópticas

A Figura 5.1 mostra uma imagem das amostras de V_2O_5 -NPs Sn para cada temperatura de recozimento e para os três recozimentos (ar, vácuo e gás verde). Há uma clara diferença na tonalidade das amostras, de amarelada, sem recozimento, a amarelo claro, recozida a 500°C ao ar, mudando para tons acinzentados com o recozimento em vácuo e gás verde. Os espectros de transmitância e reflectância permitem quantificar essa diferença em termos de ópticos.

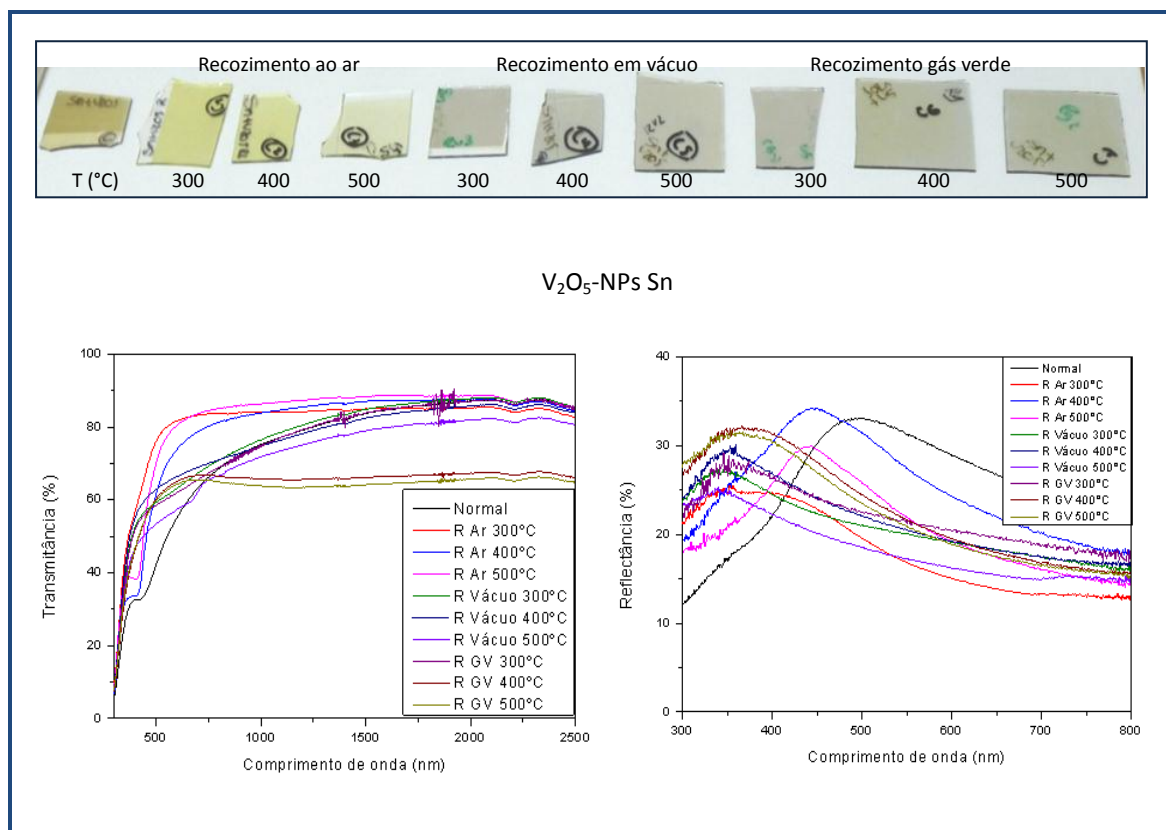


Figura 5.1- Amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Sn. Imagem fotográfica das amostras produzidas e espectro de transmitância e reflectância, para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C.

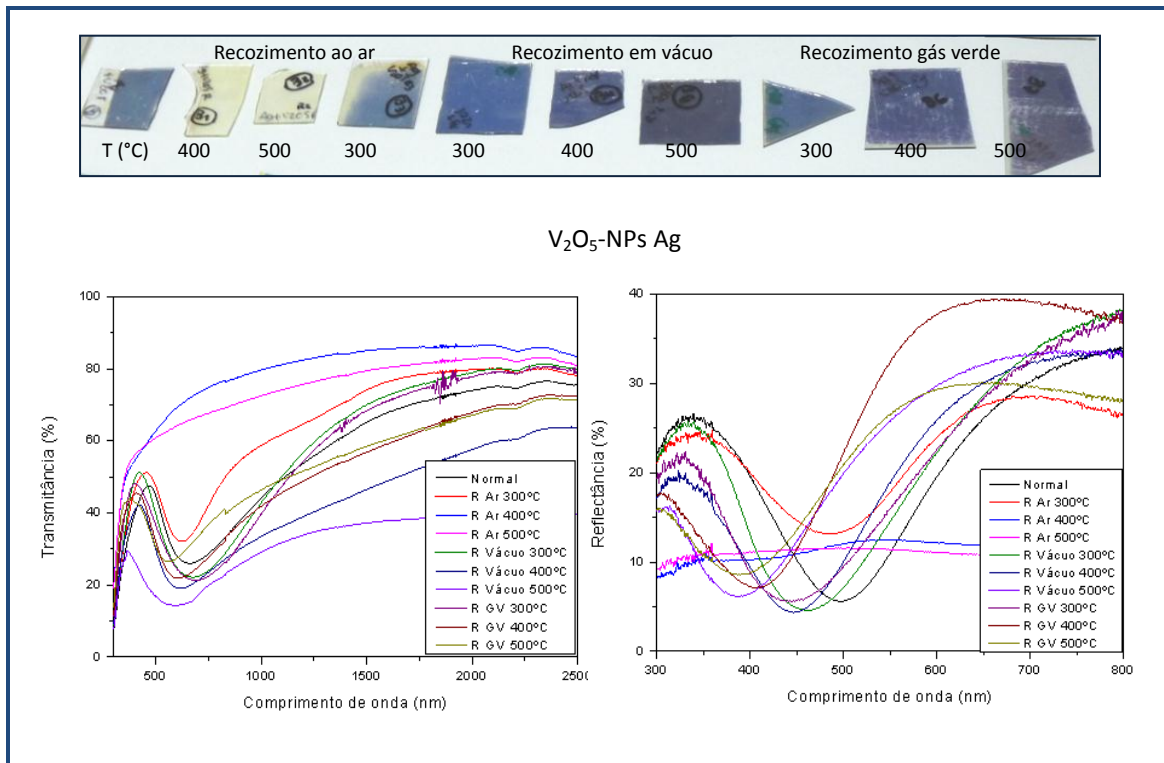


Figura 5.2- Amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Ag. Imagem fotográfica das amostras produzidas e espectro de transmitância e reflectância, para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C.

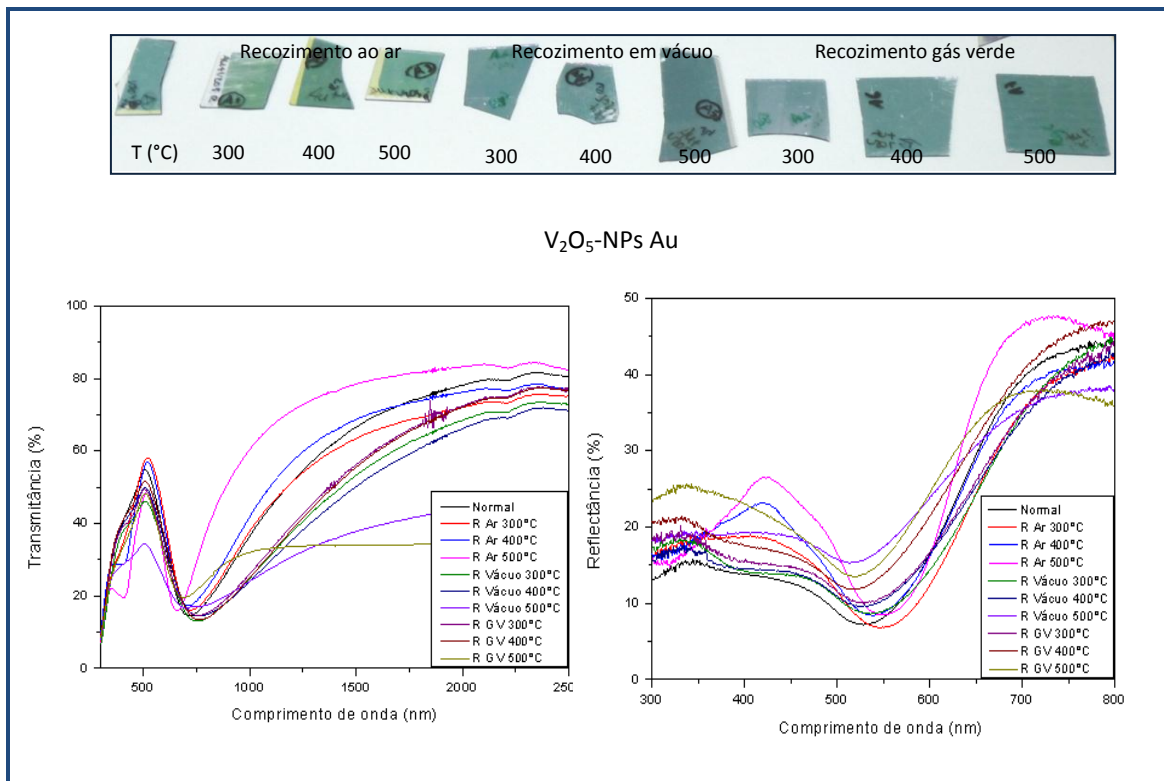


Figura 5.3- Amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Au. Imagem fotográfica das amostras produzidas e espectro de transmitância e reflectância, para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C.

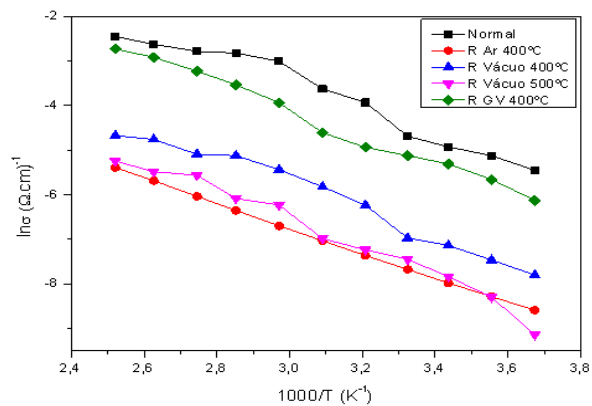
Com o recozimento ao ar as amostras de V_2O_5 -NPs Sn (Figura 5.1) possuem uma transmitância mais elevada, acima de 80%, no entanto, com o aumento da temperatura de recozimento, estas começam a absorver radiação para comprimentos de onda superiores. O recozimento em vácuo ou gás verde provoca uma diminuição na transmitância e o pico da reflectância desloca-se para valores próximos de 400nm. Tendo por base apenas a transmitância das amostras pode especular-se que o recozimento em vácuo ou com gás verde faz reduzir a quantidade de oxigénio no óxido havendo possivelmente uma liga de Sn com V e O, não estequiométrico.

As amostras de V_2O_5 -NPs Ag (Figura 5.2) possuem um comportamento ligeiramente diferente das V_2O_5 -NPs Sn. Os valores médios mais elevados de transmitância verificam-se para as amostras recozidas ao ar a 400°C e 500°C, com transmitâncias médias de 81% e 79%. A amostra não recozida apresenta uma transmitância média de 58%. As amostras que apresentam valores médios de transmitância mais baixos são as amostras recozidas a vácuo 400°C e 500°C, valores esses de 45% e 33%. Todas as amostras, com excepção das duas amostras recozidas ao ar a 400°C e 500°C absorvem para comprimentos de onda entre 300 e 550 nm, apresentando uma forma típica do pico de plasmónica da prata [42]. A reflectância apresenta também um mínimo nessa faixa de comprimentos de onda, levando a concluir que ou a absorção é muito elevada ($T+R+A=1$) ou há uma grande dispersão da luz devido ao efeito plasmónico.

Nas amostras de V_2O_5 -NPs Au (Figura 5.3.), o valor médio de transmitância mais elevado verifica-se para a amostra recozida ao ar a 500°C, com 69%. O valor médio para a amostra não recozida situa-se nos 60%. Também nestas amostras se observa o pico de plasmónica associado às NPs de Au na gama de comprimentos de onda entre 300 e 550 nm. Este pico é também visível nos espectros de reflectância, apresentando valores mínimos nessa gama de comprimentos de onda. As amostras recozidas a 500°C, quer a gás verde quer a vácuo, são as que apresentam valores médios mais baixos, de 32 % e 35% respectivamente.

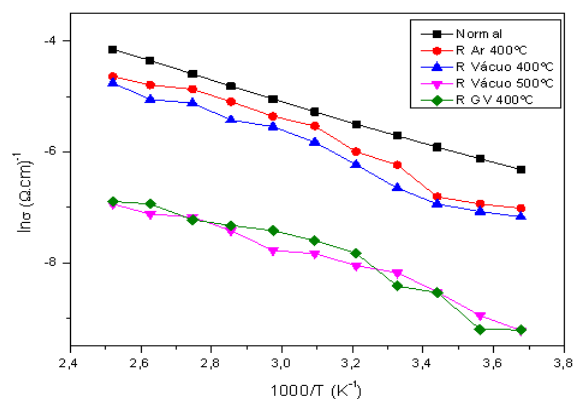
As características eléctricas das amostras foram obtidas a partir das medidas de condutividade em função da temperatura. Os resultados estão apresentados nas tabelas e gráficos da Figura 5.4.

Os resultados mostram que a temperatura e tipo de recozimento têm uma grande influência nas propriedades eléctricas. A condutividade típica do V_2O_5 depositado sobre vidro e sem recozimento é de cerca de $6 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ e a energia de activação é de 0.23 eV. Com recozimento ao ar a 400 °C a condutividade aumenta para de $7 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ e a energia de activação diminui para 0.16 eV [43]. Analisando os resultados obtidos, verifica-se que apenas nas amostras de V_2O_5 depositado sobre NPs de Au a condutividade é superior à do V_2O_5 depositado sobre vidro ($6 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$); todas as outras amostras têm condutividade inferior. As amostras de V_2O_5 em NPs de Sn possuem condutividade entre $1,5 \times 10^{-4}$ e $2,2 \times 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ e energia de activação entre 0,24 e 0,26 eV. Quanto às amostras de V_2O_5 em NPs de Ag estas possuem condutividades entre $1,3 \times 10^{-3}$ e $2,6 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ e energia de activação entre 0,16 e 0,19 eV, sendo o valor mais elevado de condutividade e a energia de activação mais baixa obtidos para amostras recozidas a 500°C em vácuo. As amostras V_2O_5 em NPs de Au têm condutividades entre $2,4 \times 10^{-2}$ e $5 \times 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ e energia de activação entre 0,24 e 0,26 eV.



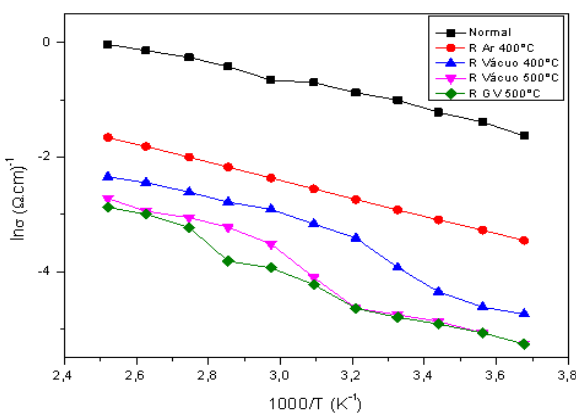
Amostra V ₂ O ₅ – NP's Sn	Espessura (Å)	Energia de Activação (eV)	σ _{25°} ⁻¹ (Ω.cm) ⁻¹
Normal	545	0,2445	1,527x10 ⁻⁴
R Ar 300°C	507	-	-
R Ar 400°	472	0,2404	5,885x10 ⁻⁵
R Ar 500°	451	-	-
R Vácuo 300°	461	-	-
R Vácuo 400°	452	0,2513	6,793x10 ⁻⁵
R Vácuo 500°	421	0,2799	2,155x10 ⁻⁵
R GV 300°	456	-	-
R GV 400°	447	-	-
R GV 500°	413	0,2597	7,924x10 ⁻⁵

a) V₂O₅-NPs Sn



Amostra V ₂ O ₅ – NP's Ag	Espessura (Å)	Energia de Activação (eV)	σ _{25°} ⁻¹ (Ω.cm) ⁻¹
Normal	610	0,1626	5,781x10 ⁻⁴
R Ar 300°C	582	-	-
R Ar 400°	510	0,1971	3,034x10 ⁻⁴
R Ar 500°	482	-	-
R Vácuo 300°	505	-	-
R Vácuo 400°	498	0,1938	2,575x10 ⁻⁴
R Vácuo 500°	473	0,1656	1,729x10 ⁻³
R GV 300°	501	-	-
R GV 400°	492	-	-
R GV 500°	464	0,1833	5,316x10 ⁻⁴

b) V₂O₅-NPs Ag



Amostra V ₂ O ₅ – NP's Au	Espessura (Å)	Energia de Activação (eV)	σ _{25°} ⁻¹ (Ω.cm) ⁻¹
Normal	480	0,1162	2,440x10 ⁻²
R Ar 300°C	448	-	-
R Ar 400°	410	0,1347	7,437x10 ⁻³
Au R Ar 500°	373	-	-
R Vácuo 300°	403	-	-
R Vácuo 400°	398	0,1934	9,520x10 ⁻⁴
R Vácuo 500°	361	0,2078	5,018x10 ⁻⁴
R GV 300°	398	-	-
R GV 400°	386	-	-
R GV 500°	359	0,1883	6,859x10 ⁻⁴

c) V₂O₅-NPs Au

Figura 5.4- Condutividade em função da temperatura das amostras de V₂O₅ depositadas em NPs de: a) Sn; b) Ag; e c) Au. Os valores de energia de activação e condutividade à temperatura ambiente estão indicados nas tabelas anexas às respectivas figuras para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C.

Na Figura 5.4 e respectivas tabelas há algumas amostras em que não foi possível determinar a condutividade por serem muito resistivas. Genericamente, e com a excepção das amostras de V₂O₅ em NPs de Ag cujo valor de condutividade aumenta com o recozimento (em vácuo), em todas as outras amostras a condutividade diminui. Tal deve-se provavelmente a uma influência na estrutura e estequiometria do V₂O₅ ou mesmo à formação de liga com os metais das NPs.

Assim, analisou-se a estrutura e morfologia das amostras por forma a estudar a influência do recozimento.

5.1.2 - Propriedades estruturais e morfológicas

Os difractogramas e as imagens de SEM das amostras estudadas apresentam-se nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7, para as amostras de V_2O_5 depositadas respectivamente em NPs de Sn, de Ag e Au.

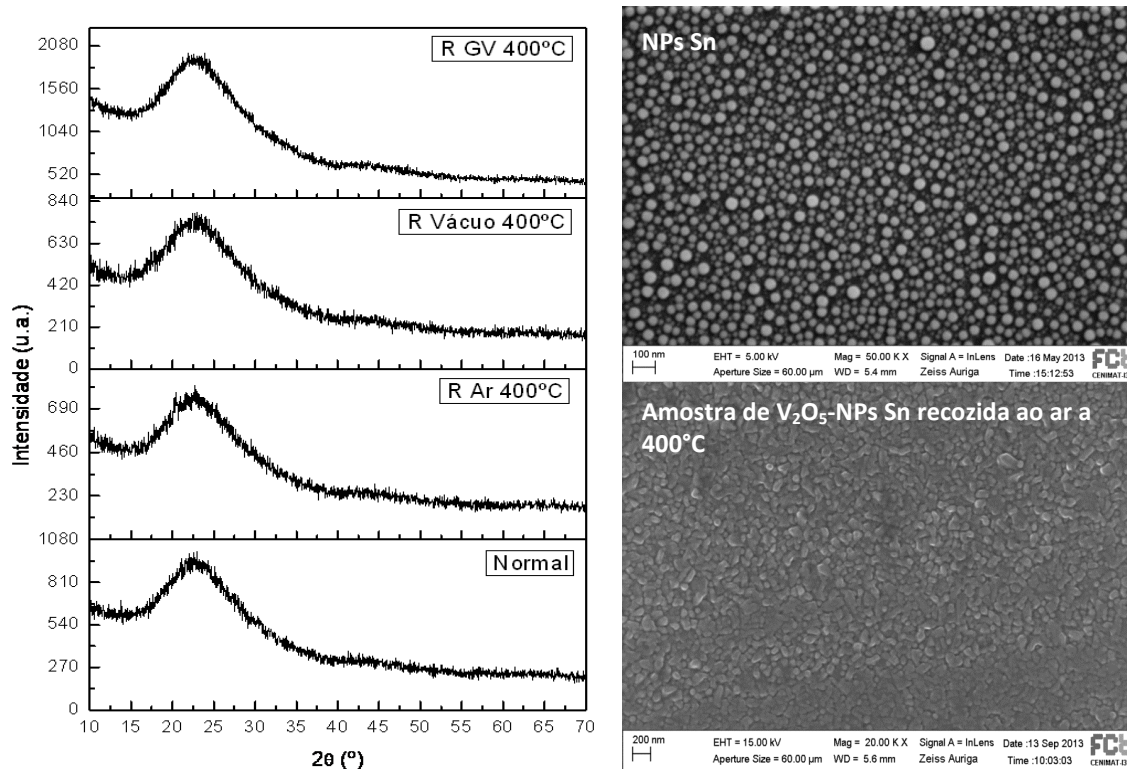


Figura 5.5- Espectro de difração de raios-X das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Sn para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C. Morfologia superficial das nanopartículas de Sn e da amostra de V_2O_5 depositada em NPs de Sn recozida ao ar a 400°C.

Dos resultados obtidos por DRX para as amostras de V_2O_5 -NPs Sn é possível verificar que todas as amostras estudadas são amorfas, uma vez que apresentam apenas uma bossa característica de materiais amorfos, devido ao *background* do vidro.

As amostras de V_2O_5 -NPs Ag apresentam uma estrutura cristalina. Para os filmes não recozidos e recozidos a vácuo e com gás verde verifica-se a presença de picos de difracção a 38° e 44° associados à difracção dos planos (111) e (200) da prata, respectivamente. Nas amostras recozidas ao ar, verifica-se adicionalmente a presença de um pico de difracção a 20° associado à difracção dos planos (001) do V_2O_5 e de um pico a 22° associado ao composto Ag_3VO_4 .

Semelhante estrutura se encontra nas amostras de V_2O_5 -NPs Au, uma vez que nas amostras não recozidas e recozidas a vácuo e com gás verde se verifica a presença de picos de difracção a 38° e 44° associados à difracção dos planos (111) e (022) do ouro.

Nas amostras recozidas ao ar, para além destes picos, existe também a presença de picos de difracção associados à difracção dos planos (001) do V_2O_5 .

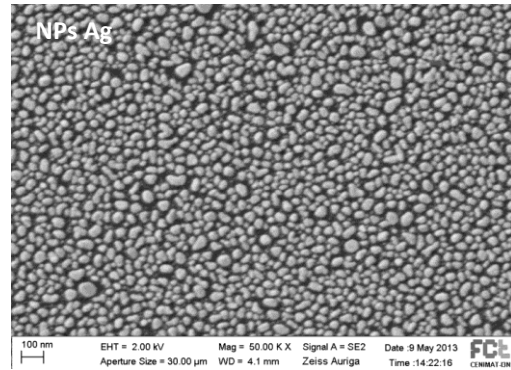
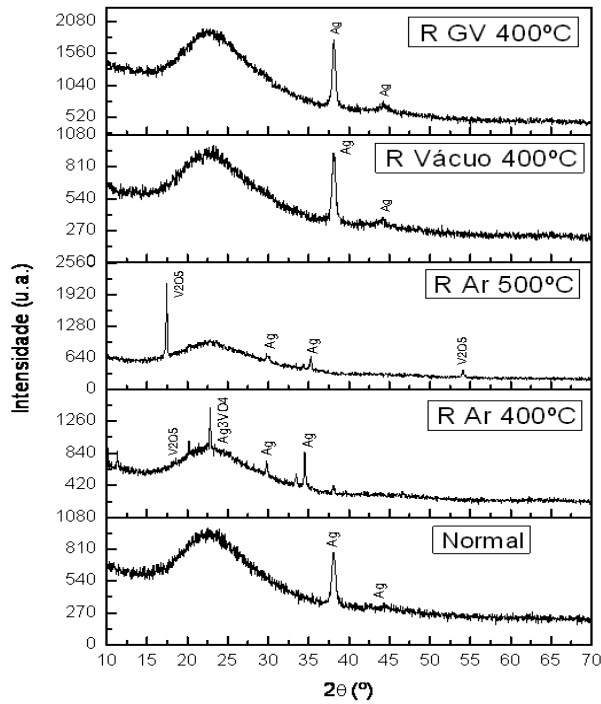


Figura 5.6- Espectro de difração de raios-X das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Ag para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C. Morfologia superficial das nanopartículas de Ag.

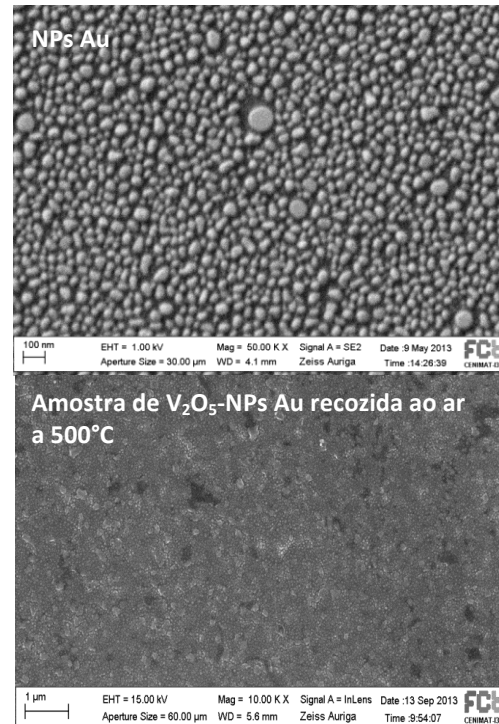
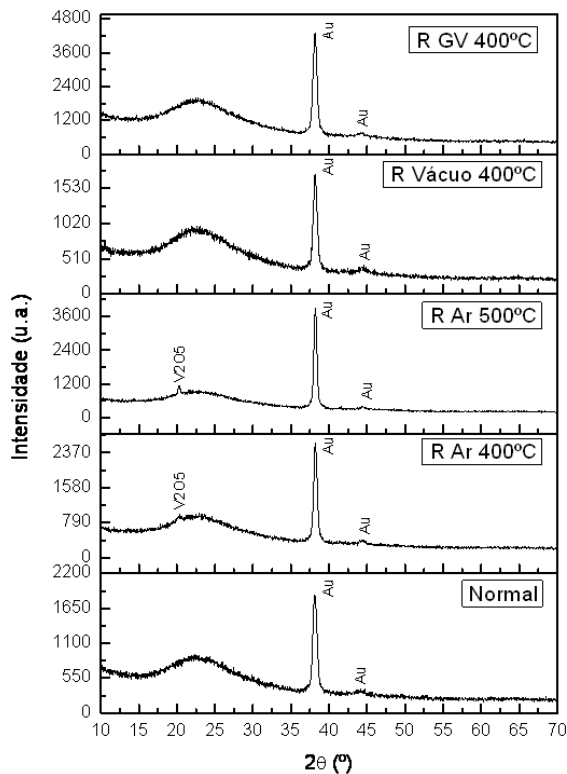


Figura 5.7- Espectro de difração de raios-X das amostras de V_2O_5 depositadas em NPs de Au para os diferentes tipos de recozimento a 300, 400 e 500°C. Morfologia superficial das nanopartículas de Au e da amostra de V_2O_5 depositada em NPs de Au recozida ao ar a 500°C.

As imagens de SEM das NPs mostram que os três diferentes tipos de nanopartículas obtidas possuem uma forma esferóide e um tamanho médio de cerca de 50nm, calculado através da equação de Scherrer [44].

Na morfologia superficial obtida para as amostras de V₂O₅-NPs Sn e de V₂O₅-NPs Au recozidas ao ar a 400 e 500°C, é notório a presença de alguns grãos que se formaram entre as nanopartículas, devido à deposição de V₂O₅ e posterior recozimento.

5.2 - Óxido de vanádio

Para o estudo do óxido de vanádio por pulverização catódica foram depositados filmes finos em vidro *corning*, usando um alvo de vanádio metálico de duas polegadas de diâmetro e utilizando os parâmetros de deposição descritos no capítulo anterior.

Após a deposição dos filmes, as amostras foram recozidas a três diferentes temperaturas (300°C, 400°C e 500°C), de três formas diferentes (à pressão atmosférica, a vácuo e a vácuo usando gás verde).

Foram estudadas as propriedades electro-ópticas de filmes produzidos com diferentes tempos de deposição e diferentes fluxos de oxigénio.

5.2.1 - Propriedades electro-ópticas

A Figura 5.8 ilustra os diferentes tipos de amostras depositadas. Verifica-se uma diferença de coloração entre elas, resultado dos diferentes tempos de deposição utilizados e consequente diferença de espessura (a amostra com uma coloração mais intensa possui maior espessura).

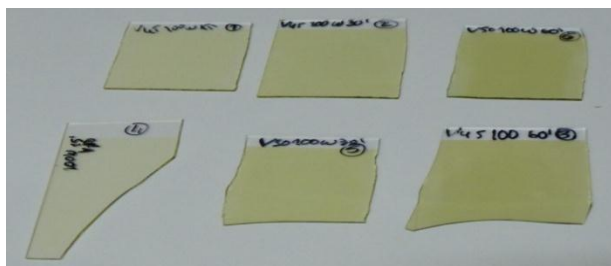


Figura 5.8- Amostras de vanádio depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetrão.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os valores referentes às propriedades eléctricas dos filmes obtidos.

Tabela 5.1 – Propriedades eléctricas dos filmes de V₂O₅ obtidos por pulverização catódica em função do tempo de deposição e do tipo de recozimento. A amostra V45 foi produzida com 3.5 sccm de O₂ e a V50 com 10 sccm de O₂.

Amostra	Tempo deposição (min)	Espessura (Å)	Energia acti-vação (eV)	$\sigma_{25^\circ} (\Omega.cm)^{-1}$
V45 Normal	15	192	0,279	$2,043 \times 10^{-5}$
	30	290	0,272	$2,715 \times 10^{-5}$
	60	621	0,245	$4,047 \times 10^{-5}$
V45 R Ar 300°C	15	<100	0,154	$2,666 \times 10^{-3}$
	30	224	0,166	$8,640 \times 10^{-4}$
	60	496	0,450	$9,346 \times 10^{-9}$
V45 R Ar 400°C	15	<100	0,029	-
	30	214	-	-
	60	472	0,207	$4,241 \times 10^{-4}$

V45 R Ar 500°C	15	<100	0,373	1,026x10 ⁻⁶
	30	180	0,250	9,916x10 ⁻⁵
	60	390	0,212	4,749x10 ⁻⁴
V45 R Vácuo 300°C	15	164	0,382	3,027x10 ⁻⁷
	30	217	-	-
	60	490	-	-
V45 R Vácuo 400°C	15	133	0,301	2,050x10 ⁻⁵
	30	204	0,230	2,682x10 ⁻⁴
	60	455	0,361	5,756x10 ⁻⁷
V45 R Vácuo 500°C	15	102	0,253	1,043x10 ⁻⁴
	30	204	0,244	2,061x10 ⁻⁴
	60	391	-	-
V45 R GV 300°C	15	<100	-	-
	30	221	0,227	2,819x10 ⁻⁴
	60	412	0,223	2,037x10 ⁻⁴
V45 R GV 400°C	15	<100	-	-
	30	219	0,235	2,677x10 ⁻⁴
	60	393	0,316	2,246x10 ⁻⁶
V45 R GV 500°C	15	<100	0,221	3,057x10 ⁻⁴
	30	190	0,315	1,387x10 ⁻⁵
	60	383	-	-
V50 Normal	15	<100	0,323	5,398x10 ⁻⁶
	30	<100	0,296	1,229x10 ⁻⁵
	60	492	0,302	9,856x10 ⁻⁶
V50 R Ar 300°C	15	<100	0,272	2,076x10 ⁻⁵
	30	172	0,336	4,240x10 ⁻⁶
	60	380	-	-
V50 R Ar 400°C	15	<100	0,232	1,589x10 ⁻⁴
	30	165	-	-
	60	351	0,207	2,825x10 ⁻⁴
V50 R Ar 500°C	15	<100	0,305	8,205x10 ⁻⁶
	30	161	0,265	7,763x10 ⁻⁵
	60	314	0,191	1,007x10 ⁻³
V50 R Vácuo 400°C	15	107	0,200	9,609x10 ⁻⁴
	30	241	0,267	4,706x10 ⁻⁵
	60	370	0,346	1,201x10 ⁻⁶
V50 R GV 400°C	15	<100	0,179	2,622x10 ⁻³
	30	207	0,177	2,948x10 ⁻³
	60	342	0,199	1,373x10 ⁻³

Os resultados mostram que a espessura das amostras aumenta com tempo de deposição, como seria de esperar. Por outro lado, com o recozimento, a espessura diminui o que se pode dever uma cristalização do material e/ou a uma maior densificação do filme. Verifica-se que em algumas amostras a condutividade diminui significativamente com o recozimento. É o caso das amostras V45 e V50 depositadas a t = 60 minutos e recozida ao ar a 300°C. Tal poderá estar relacionado com uma oxidação excessiva e cristalização incompleta da amostra, uma vez que as mesmas amostras recozidas a temperaturas superiores apresentam valores de condutividade da ordem de 10⁻⁴ a 10⁻³ (Ωcm)⁻¹. No geral os valores da energia de activação e da condutividade não sofrem uma grande alteração mas pode-se afirmar que o recozimento tende a melhorar a condutividade. Os melhores valores de condutividade foram obtidos para as amostra V50 recozidas a gás verde com uma temperatura de 400°C.

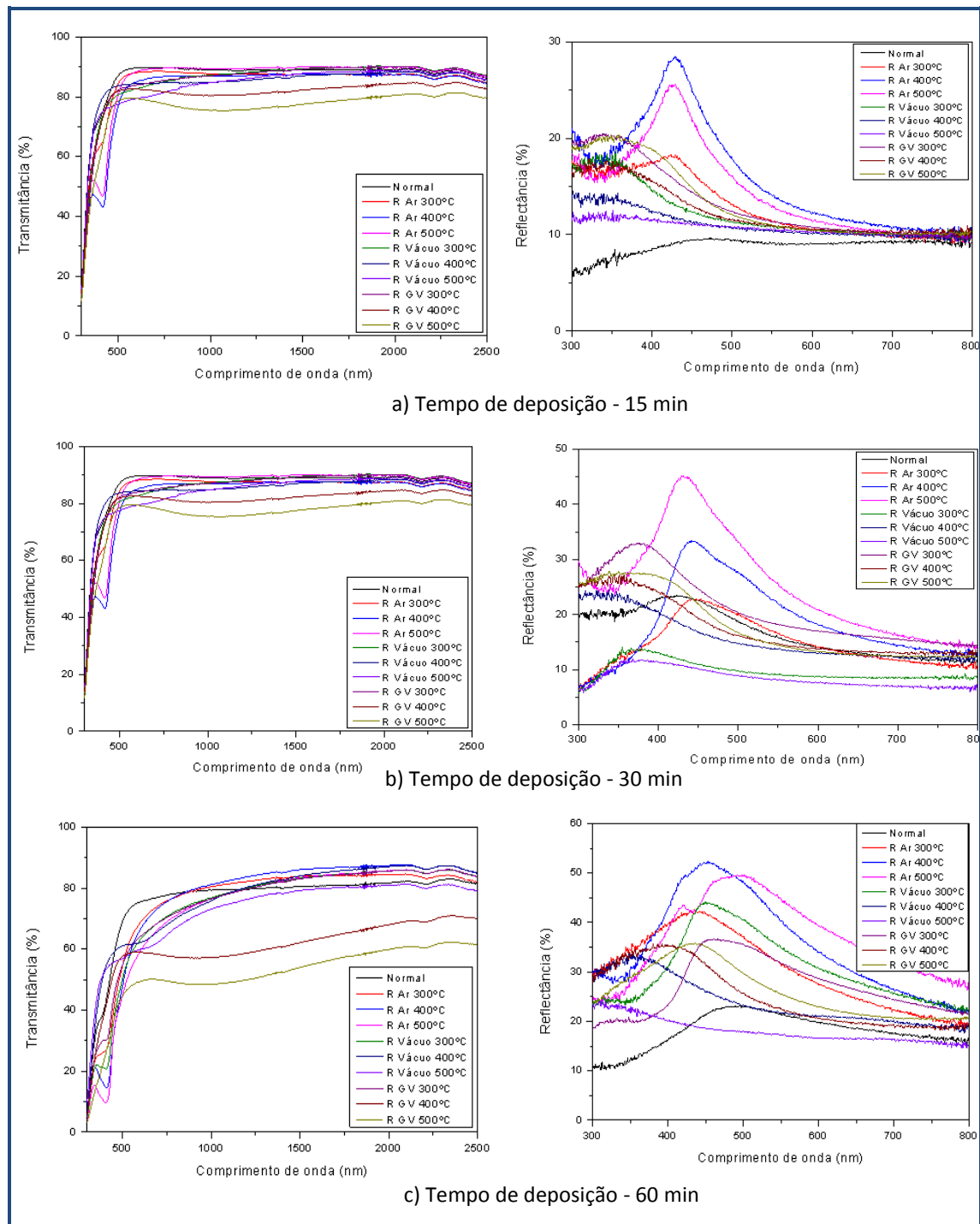


Figura 5.9- Espectros de transmitância e reflectância das amostras V50 depositadas com: 15 min a), 30 min b) e 60 min c), não recozidas e recozidas com os diferentes processos.

Devido ao facto de as melhores amostras em termos de condutividade serem as V50 recozidas a 400°C em gás verde apresenta-se apenas os espectros de transmitância e reflectâncias destas amostras (Figura 5.9) (em anexo A apresentam-se os valores obtidos para as amostras V45). Nas amostras V50 depositadas durante 15 minutos, verifica-se que os valores de transmitância médios para as amostras não recozidas e recozidas ao ar são superiores a 80%, aproximando-se dos valores do vidro. Verifica-se também que nas amostras recozidas ao ar às temperaturas de 400°C e 500°C, estas absorvem em comprimentos de onda de 300-400 nm. As amostras recozidas a vácuo e com gás verde apresentam valores um pouco mais baixos

de transmitância, entre os 70%-80%.

Com o aumento do tempo de deposição verifica-se uma diminuição dos valores médios de transmitância, uma vez que a espessura dos filmes aumenta. Nas amostras de V50 depositadas durante 60 minutos e recozidas com gás verde a 400°C e 500°C é possível observar valores de transmitância médios de 60% e 50% respectivamente.

Nos espectros de reflectância obtidos pode-se verificar que as amostras que apresentem maiores valores de reflectância são as amostras que foram sujeitas a um recozimento à pressão atmosférica. Para deposições de 30 minutos, a amostra recozida ao ar a uma temperatura de 500°C apresenta valores na ordem dos 45%, enquanto que a depositada durante 60 minutos tem um acréscimo de 10% no seu valor médio.

5.2.2 - Propriedades estruturais e morfológicas

A estrutura das amostras V50 com tempo de deposição de 60 min, em função da temperatura de recozimento está representada na Figura 5.10. Mostra-se também a morfologia superficial de uma amostra não recozida e recozida ao ar a 400°C.

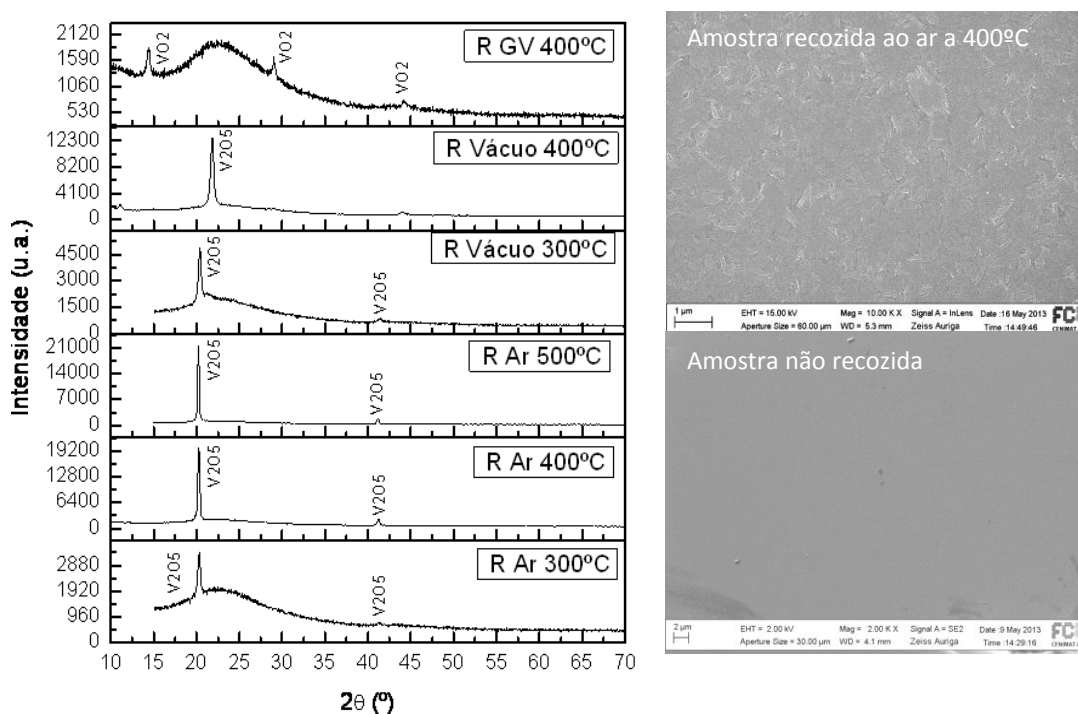


Figura 5.10- Difractogramas da amostra V50 com tempo de deposição de 60 min recozida a diferentes temperaturas e tipos de recozimento. Imagens de SEM da superfície de uma amostra não recozida e recozida ao ar a 400°C.

As amostras V50 recozidas ao ar a 400°C e 500°C e em vácuo, apresentam picos de difracção a 20° e 41° associados à difracção dos planos da família (0k0) do V_2O_5 .

Na amostra V50 recozida a vácuo com gás verde e à temperatura de 400°C, é possível a identificação de picos de difracção a 14°, 29° e 44° pertencentes aos planos da família (00l) do VO_2 .

Quanto à morfologia, as amostras são muito lisas e apenas a amostra recozida a 400°C ao ar tem alguns grãos ainda que muito pequenos e aparentam ter um crescimento paralelo ao substrato, o que está de acordo com os resultados de difracção de raios-X.

5.3 - Óxido de tungsténio

Os filmes de óxido de tungsténio foram depositados em vidro *corning*, usando um alvo de tungsténio de duas polegadas de diâmetro e utilizando os parâmetros de deposição descritos no capítulo anterior.

As amostras foram recozidas a 300°C, 400°C e 500°C à pressão atmosférica, em vácuo e vácuo com gás verde. Na Figura 5.11 mostra-se uma fotografia das amostras produzidas.

Verifica-se uma diferença de coloração entre elas, resultado dos diferentes tempos de deposição utilizados e conseqüente diferença de espessura (a amostra com uma coloração mais azulada possui maior espessura).



Figura 5.11- Amostras de óxido de tungsténio depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetron com espessuras diferentes.

5.3.1 - Propriedades electro-ópticas

A influência da espessura, temperatura e processo de recozimento nas propriedades eléctricas (condutividade e energia de activação) dos filmes produzidos está indicada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Dados referentes às propriedades eléctricas dos filmes obtidos por pulverização catódica por RF assistida por magnetron (*RF magnetron sputtering*) – Alvo de Tungsténio.

Amostra	Tempo deposição (min)	Espessura (Å)	Energia activação (eV)	$\sigma_{25^\circ} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
W Normal	7	300	0,344	$3,918 \times 10^{-6}$
	15	550	0,379	$1,088 \times 10^{-6}$
	30	1145	0,385	$8,442 \times 10^{-7}$
W R Ar 300°C	7	270	-	-
	15	517	-	-
	30	1090	-	-
W R Ar 400°C	7	261	0,420	$5,375 \times 10^{-8}$
	15	498	0,388	$1,463 \times 10^{-7}$
	30	1010	0,373	$4,897 \times 10^{-7}$
W R Ar 500°C	7	234	0,339	$1,657 \times 10^{-6}$
	15	463	0,360	$1,172 \times 10^{-6}$
	30	957	0,343	$2,578 \times 10^{-6}$
W R Vácuo 300°C	7	248	-	-
	15	474	-	-
	30	995	-	-
W R Vácuo 400°C	7	224	0,339	$3,368 \times 10^{-6}$
	15	453	0,372	$1,142 \times 10^{-6}$
	30	988	0,374	$1,088 \times 10^{-6}$
W R Vácuo 500°C	7	197	0,284	$2,209 \times 10^{-5}$
	15	448	0,350	$1,830 \times 10^{-6}$
	30	964	0,356	$1,375 \times 10^{-6}$
W R GV 300°C	7	239	-	-
	15	470	-	-
	30	983	-	-

W R GV 400°C	7	220	-	-
	15	451	-	-
	30	972	-	-
W R GV 500°C	7	186	0,289	$1,132 \times 10^{-5}$
	15	429	0,382	$5,339 \times 10^{-7}$
	30	948	0,379	$6,481 \times 10^{-7}$

Os resultados mostram que a espessura dos filmes aumenta com o tempo de deposição como previsível, e que esta tem influência nos valores de condutividade. Com o aumento da temperatura de recozimento a espessura dos filmes diminui, como se verificou também para os filmes de óxido de vanádio, sendo a explicação similar, isto é, provavelmente devido a uma cristalização e/ou densificação do filme.

As amostras recozidas a 300°C ao ar, em vácuo e gás verde, são muito resistivas não tendo sido possível determinar o seu valor de condutividade e energia de activação. Observa-se ainda que em termos de condutividade nenhum dos recozimentos contribuiu para aumentar a condutividade das amostras, apenas nas amostras mais finas. No entanto, nestas amostras, a incerteza na medida do valor de espessura é muito grande pelo que a variação pode estar relacionada com esse erro. Também o valor da energia de activação se mantém sensivelmente o mesmo.

A influência do recozimento na transmitância e reflectância está indicada na Figura 5.12, no caso da amostra mais espessa; para as amostras mais finas (7 e 15 min) pode ser visualizada no anexo B.

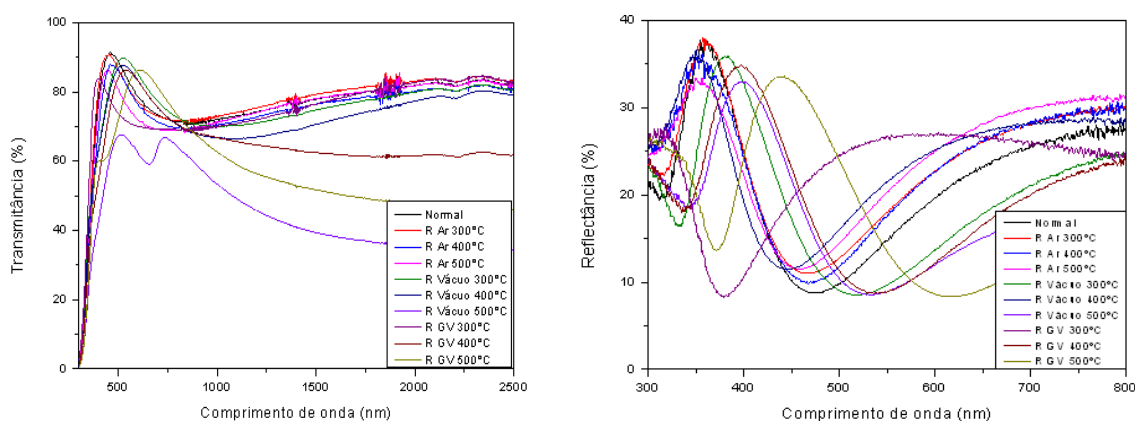


Figura 5.12- Espectros de transmitância e reflectância das amostras de óxido de tungsténio com tempo de deposição de 30 min, não recozidas e recozidas.

A transmitância das amostras é em geral elevada, sobretudo nas amostras mais finas (ver anexo B) superior a 80%. No caso das amostras recozidas com gás verde e da amostra recozida a vácuo a 500°C, a transmitância média diminui para valores de cerca de 60%.

Para as amostras mais espessas é visível o aparecimento das franjas de interferência, devido à espessura, quer na transmitância quer na reflectância.

5.3.2 - Propriedades estruturais e morfológicas

Os resultados obtidos por DRX para as amostras de tungsténio encontram-se representados na Figura 5.13.

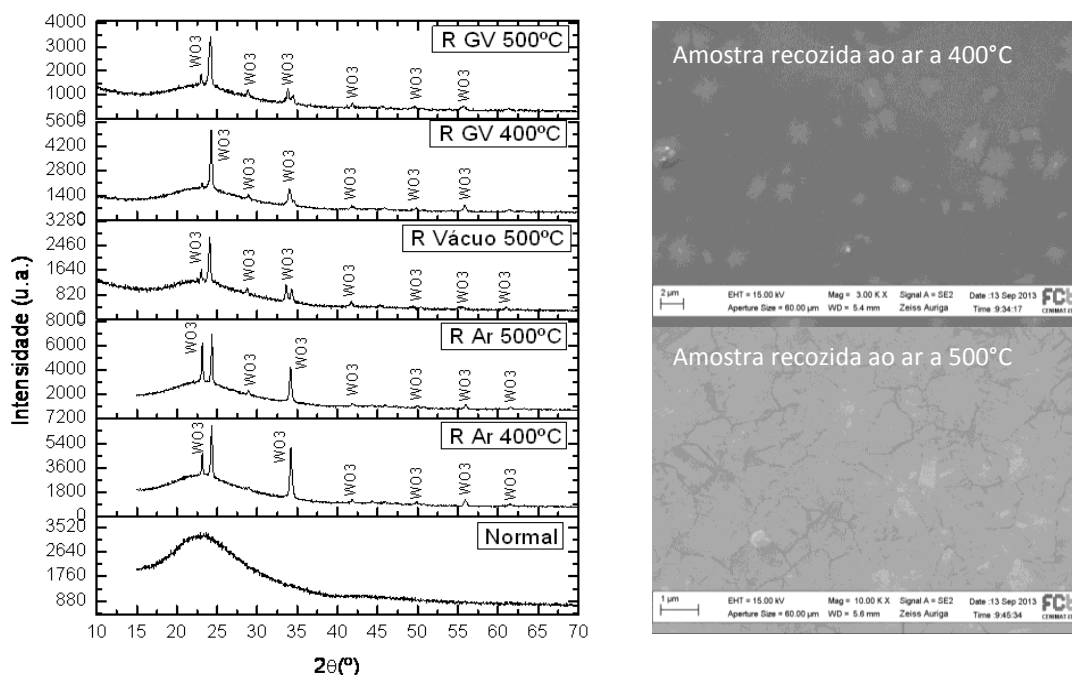


Figura 5.13- Análise de DRX para amostras de óxido de tungstênio com tempo de deposição de 30 min, não recozidas e recozidas. Imagens obtidas por SEM da morfologia superficial de amostras recozidas ao ar a 400°C e 500°C.

Nas amostras referentes à deposição do tungstênio durante sete minutos, verifica-se que estas não apresentam uma estrutura cristalina, com exceção para a amostra recozida ao ar a 500°C, onde se identifica picos de difracção a 23°, 24°, 34° e 51° pertencentes a uma estrutura típica de WO₃, onde se inclui os planos (110) e (020) (ver anexo C).

Para as amostras com tempos de deposição superiores, verifica-se o aparecimento de uma estrutura cristalina para as amostras recozidas ao ar, a vácuo e com gás verde. É possível identificar mais picos de difracção a 29°, 42°, 46°, 55° e 62° compatíveis com WO₃.

As imagens obtidas por SEM representadas na figura 5.13 são das amostras de tungstênio depositadas durante 30 minutos e recozidas ao ar a 400°C e 500°C respectivamente.

Na imagem da amostra recozida a 400°C é possível identificar o aparecimento de alguns cristais, embora a estrutura não esteja completamente cristalina. Na imagem da amostra recozida a 500°C visualiza-se uma estrutura mais cristalina, onde se identifica perfeitamente os grãos existentes.

5.4 - V₂O₅ e WO₃ multi-camada e *co-sputtering*

O estudo de ligas de óxido de tungstênio e vanádio consistiu em depositar filmes de óxido de vanádio e óxido de tungstênio em camadas: V₂O₅ sobre WO₃ e WO₃ sobre V₂O₅ e ainda na co-evaporação dos dois materiais, utilizando em simultâneo os alvos de tungstênio e vanádio nas condições definidas anteriormente. Neste estudo voltou-se a recozer as amostras a 300, 400 e 500°C e os recozimentos foram também realizados ao ar, gás verde e vácuo.

A Figura 5.14 mostra as diferentes amostras produzidas. Verifica-se uma diferença de coloração entre elas, resultado dos diferentes tempos de deposição utilizados e consequente diferença de espessura (a amostra com uma tonalidade mais amarela possui maior espessura).

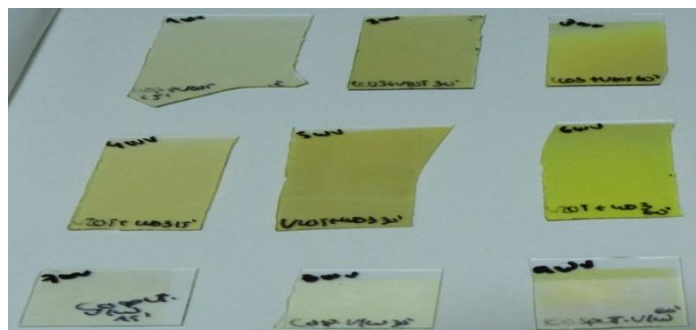


Figura 5.14- Amostras de V_2O_5 e WO_3 depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetron.

5.4.1 - Propriedades electro-ópticas

Os valores de condutividade obtidos nas diferentes amostras de V_2O_5 depositado sobre WO_3 e WO_3 depositados sobre V_2O_5 e as obtidas por *co-sputtering* estão indicadas na Tabela 5.3. Aí está também indicado o tipo e temperatura de recozimento efectuado e as espessuras obtidas para os diferentes tempos de deposição utilizados. Com alguns recozimentos obtiveram-se amostras muito isolantes pelo que não estão representadas na tabela.

Tabela 5.3 –Propriedades eléctricas dos filmes de V_2O_5 e WO_3 de multicamada e *co-sputtering*.

Amostra	Tempo deposição (min)	Espessura (Å)	Energia activação (eV) (dep.30 min)	σ_{25}° ($\Omega.cm$) ⁻¹ (dep.30 min)
VW Normal	15;30;60	328;610;1133	0,361	$4,23 \times 10^{-7}$
VW R Ar 500°C	15;30;60	232;497;961	0,275	$1,24 \times 10^{-5}$
VW R Vácuo 400°C	15;30;60	248;517;963	0,320	$5,13 \times 10^{-6}$
VW R GV 500°C	15;30;60	227;472;928	0,283	$2,12 \times 10^{-5}$
WV Normal	15;30;60	320;625;1176	0,224	$1,36 \times 10^{-4}$
WV R Ar 400°C	15;30;60	247;522;973	0,274	$1,47 \times 10^{-5}$
WV R Ar 500°C	15;30;60	204;508;942	0,276	$8,88 \times 10^{-6}$
WV R Vácuo 400°C	15;30;60	232;519;943	0,312	$7,86 \times 10^{-6}$
WV R GV 500°C	15;30;60	185;483;90	0,307	$8,69 \times 10^{-6}$
Co-Sp. VW Normal	15;30;60	335;600;955	0,364	$1,72 \times 10^{-7}$
Co-Sp. VW R Ar 400°C	15;30;60	252;482;862	0,297	$4,50 \times 10^{-6}$
Co-Sp. VW R Ar 500°C	15;30;60	224;452;831	0,336	$1,08 \times 10^{-6}$
Co-Sp. VW R Vácuo 400°C	15;30;60	233;470;841	0,314	$4,03 \times 10^{-6}$
Co-Sp. VW R GV 500°C	15;30;60	212;419;803	0,366	$1,01 \times 10^{-6}$

Nas amostras multicamada de V_2O_5 sobre WO_3 e nas amostras de *co-sputtering* verifica-se que a amostra não recozida possui o valor mais baixo de condutividade, e que este aumenta de 10^{-7} para 10^{-5} ou 10^{-6} (Ωcm)⁻¹ com a temperatura de recozimento de 500°C ao ar ou em gás verde. Pelo contrário, nas amostras multicamada de WO_3 e V_2O_5 , é a amostra não recozida que possui o maior valor de condutividade, o qual diminui com o recozimento a que as amostras são sujeitas.

No geral os melhores resultados de condutividade foram obtidos nas amostras de multicamada de WO_3 e V_2O_5 não recozida.

A Figura 5.15 mostra a evolução da transmitância e reflectância com o tipo e temperatura de recozimento.

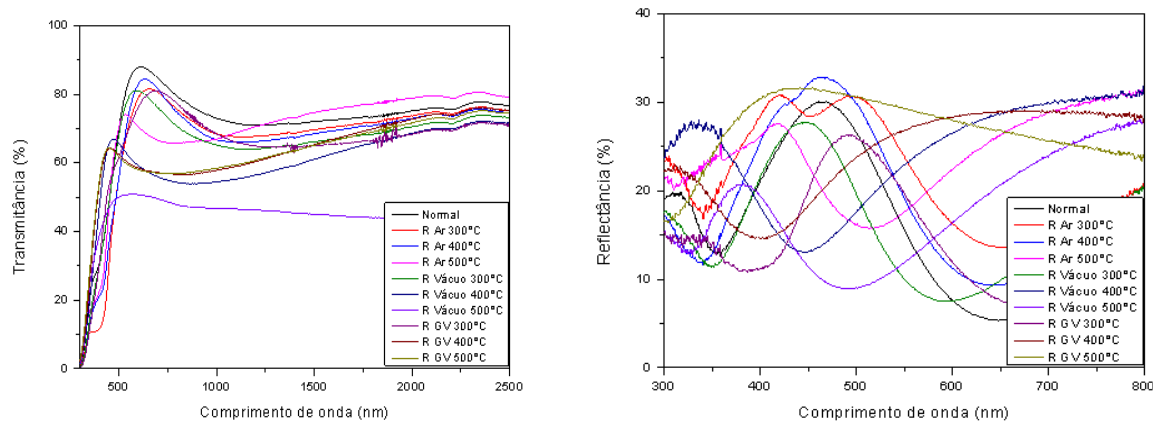


Figura 5.15- Espectros de transmitância e reflectância das amostras de *multicamada* de WO_3 e V_2O_5 depositadas durante 60 min e recozidas a diferentes temperaturas em ar, vácuo e gás verde.

De acordo com os resultados de condutividade em que a amostra sem recozimento é a que apresenta melhor valor, também em termos de transmitância essa é a amostra com maior transmitância. Com o recozimento a transmitância diminui e a reflectância aumenta.

5.4.2 - Propriedades estruturais e morfológicas

Os melhores resultados obtidos por DRX das amostras estudadas encontram-se apresentados na Figura 5.16.

Fazendo uma análise aos espectros obtidos é possível identificar picos de difracção associados ao V_2O_5 e ao WO_3 . Os picos a 15° , 20° , 34° , 41° , 54° e 60° pertencem ao óxido de vanádio, enquanto que picos a 23° , 24° , 34° , 41° , 49° e 55° se associam ao WO_3 . De notar que os picos de difracção possuem uma maior intensidade nos recozimentos realizados a vácuo ou com gás verde.

Pela análise das imagens de SEM é possível distinguir claramente a formação de cristais. As amostras apresentam uma superfície muito lisa.

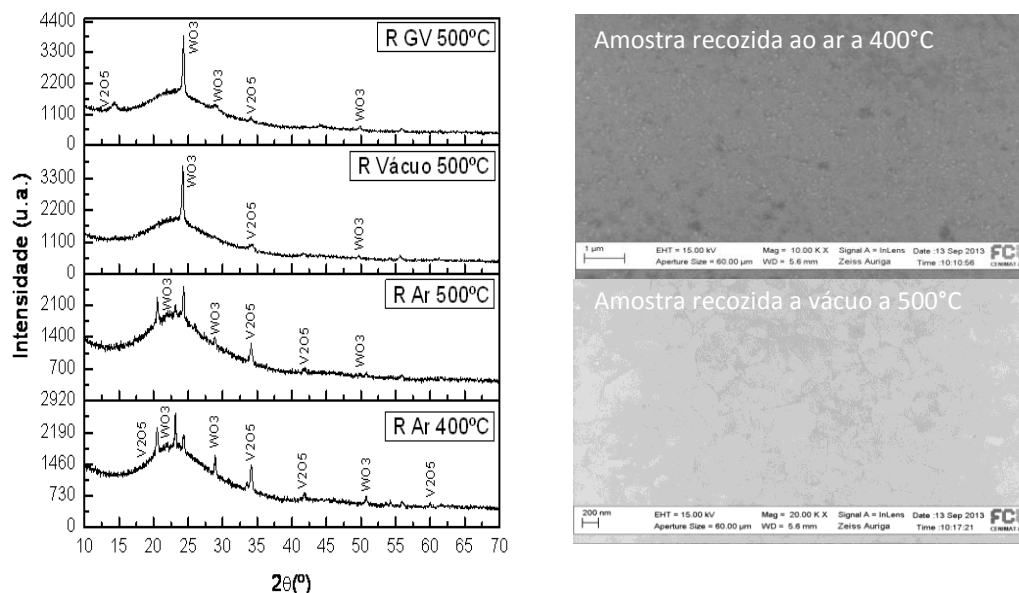


Figura 5.16- Difractograma de raios-X para amostras *multicamada* de WO_3 e V_2O_5 depositadas durante 60 minutos com diferentes recozimentos. Imagens de SEM das amostras recozidas ao ar a $400^\circ C$ e em vácuo a $500^\circ C$.

5.5 - V₂O₅ e TiO₂ multicamada e *co-sputtering*

Similarmente ao estudo anterior foram depositados filmes finos de óxido de vanádio e óxido de titânio em multicamada ou por *co-sputtering*, em vidro *corning*, tendo-se usado para isso dois alvos: um de TiO₂ e outro de V₂O₅, ambos de três polegadas de diâmetro e utilizando os parâmetros de deposição descritos no capítulo anterior.

As amostras foram recozidas a 300°C, 400°C e 500°C, à pressão atmosférica, em vácuo e em vácuo usando gás verde.

A Figura 5.17 mostra exemplos das amostras obtidas. Verifica-se uma diferença de coloração entre elas, resultado dos diferentes tempos de deposição utilizados e consequente diferença de espessura (a amostra com uma coloração mais intensa possui maior espessura).

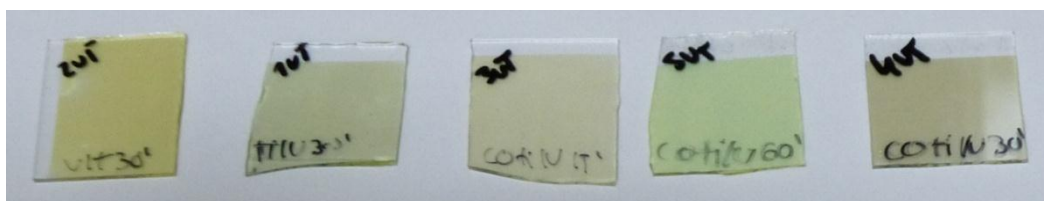


Figura 5.17- Amostras de V₂O₅ e TiO₂ depositadas por pulverização catódica por RF assistida por magnetrão.

5.5.1 - Propriedades electro-ópticas

Na Tabela 5.4 encontram-se referenciados valores referentes às propriedades eléctricas dos filmes obtidos por pulverização catódica por RF assistida por magnetrão (*RF magnetron sputtering*) – Alvos de V₂O₅ e TiO₂

Tabela 5.4 – Propriedades eléctricas dos filmes de V₂O₅ em TiO₂, TiO₂ em V₂O₅ e *co-sputtering*.

Amostra	Espessura (Å)	Energia de Activação (eV)	σ_{25° ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
VTi Normal	660	0,360	$9,577 \times 10^{-9}$
VTi R Ar 400°C	552	0,312	$3,884 \times 10^{-6}$
VTi R Ar 500°C	520	0,334	$1,572 \times 10^{-6}$
VTi R Vácuo 400°C	525	0,237	$6,152 \times 10^{-5}$
VTi R GV 500°C	494	0,290	$9,99 \times 10^{-6}$
TiV Normal	677	0,229	$4,019 \times 10^{-5}$
TiV R Ar 400°C	584	0,364	$7,52 \times 10^{-7}$
TiV R Ar 500°C	549	0,365	$5,732 \times 10^{-7}$
TiV R Vácuo 400°C	568	0,301	$5,725 \times 10^{-6}$
TiV R GV 500°C	530	0,279	$1,423 \times 10^{-5}$
Co-Sp. VTi Normal	450	0,432	$8,396 \times 10^{-10}$
Co-Sp. VTi R Ar 400°C	377	0,295	$6,637 \times 10^{-6}$
Co-Sp. VTi R Ar 500°C	338	0,313	$3,257 \times 10^{-6}$
Co-Sp. VTi R Vácuo 400°C	351	0,257	$1,632 \times 10^{-5}$
Co-Sp. VTi R GV 500°C	311	0,272	$3,144 \times 10^{-6}$

A análise destes dados é semelhante aos dados obtidos anteriormente entre o WO₃ e o V₂O₅. Verifica-se que para as amostras multicamada de TiO₂ e V₂O₅ o valor da condutividade tem tendência a aumentar com o recozimento, principalmente nos recozimentos ao ar e em vácuo. Nas restantes amostras multicamada de V₂O₅ e TiO₂ e *co-sputtering* de V₂O₅ e TiO₂, mais uma vez, o valor mais elevado de energia de activação pertence às amostras não recozi-

das e os valores da condutividade tendem a aumentar com o recozimento ao ar e a vácuo.

Similarmente as amostras com melhor valor de condutividade são as obtidas com multicamada de TiO_2 e V_2O_5 , com valor de condutividade de $4 \times 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. No gráfico da Figura 5.18 mostra-se a transmitância e reflectância destas amostras.

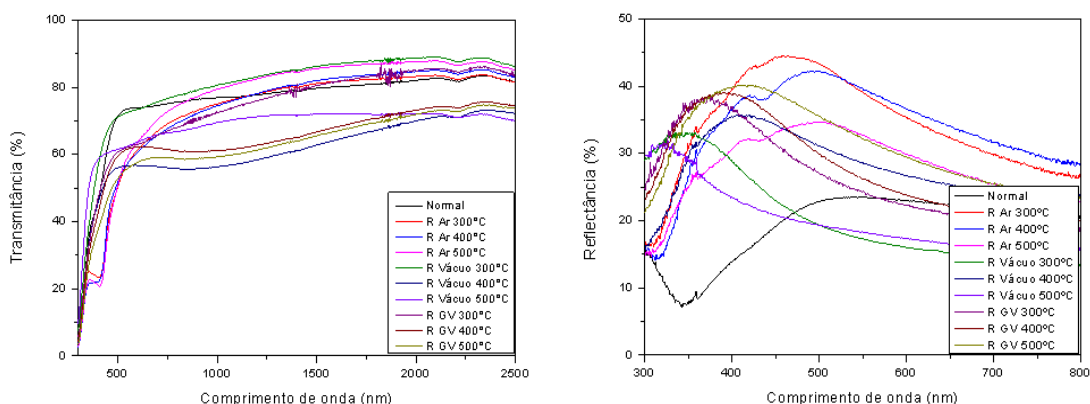


Figura 5.18- Espectros de transmitância e reflectância das amostras de multicamada de TiO_2 e V_2O_5 recozidas a 300, 400 e 500°C ao ar, vácuo e gás verde.

Da análise dos espectros de transmitância e reflectância da Figura 5.18, denota-se uma diminuição dos valores de transmitância para cerca de 60% nas amostras recozidas a vácuo e com gás verde, a temperaturas de 400°C e 500°C. Nesta série de amostras as não recozidas, para além de apresentarem a melhor condutividade, apresentam também a menor reflectância e maior transmitância na gama de comprimentos de onda estudada.

5.5.2 - Propriedades estruturais e morfológicas

Os melhores resultados obtidos por DRX das amostras estudadas encontram-se apresentados na figura abaixo.

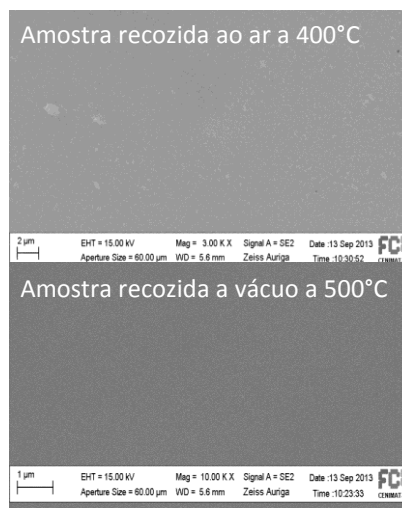
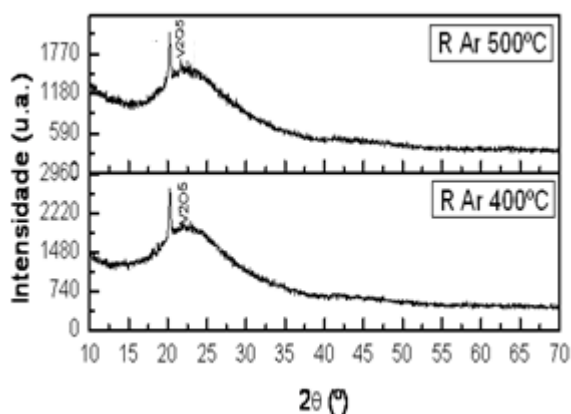


Figura 5.19- Análise de DRX para amostras multicamada de TiO_2 e V_2O_5 . Imagens obtidas por SEM da morfologia superficial de amostras recozidas ao ar a 400°C e recozidas em vácuo a 500°C.

Os espectros de DRX evidenciam um pico de difracção a $2\theta = 20^\circ$ relacionado com os planos (010) do V_2O_5 , que não apresenta variação significativa para os recozimentos ao ar a 400 ou 500°C. Considerando que o TiO_2 não é observado no espectro de DRX, assume-se que este se encontra numa fase amorfa para recozimentos ao ar até 500°C.

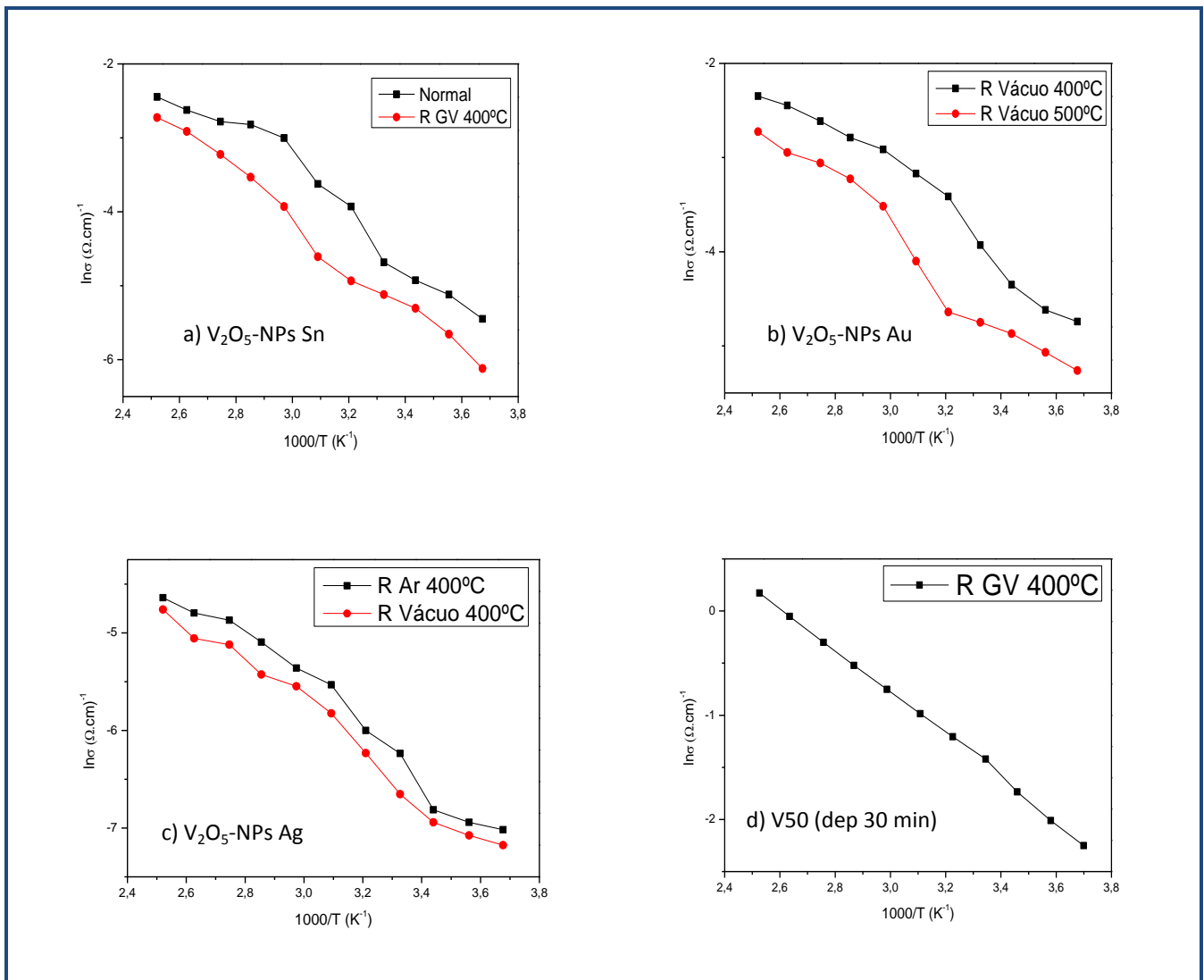
A partir das imagens obtidas por SEM, observa-se que as amostras possuem uma mor-

fologia muito lisa, o que está de acordo com os resultados de DRX pois a fase cristalina do V_2O_5 cresce paralelamente ao substrato.

5.6 – Transição das propriedades electro-ópticas com a temperatura

5.6.1- Análise da condutividade em função da temperatura

Na Figura 5.20 mostram-se os gráficos das amostras que apresentam uma variação menos linear com a temperatura (os restantes encontram-se no anexo D). Essa variação não linear pode dar uma indicação de possíveis transições eléctricas devido a rearranjo na estrutura e podem estar também associadas a transições ópticas.



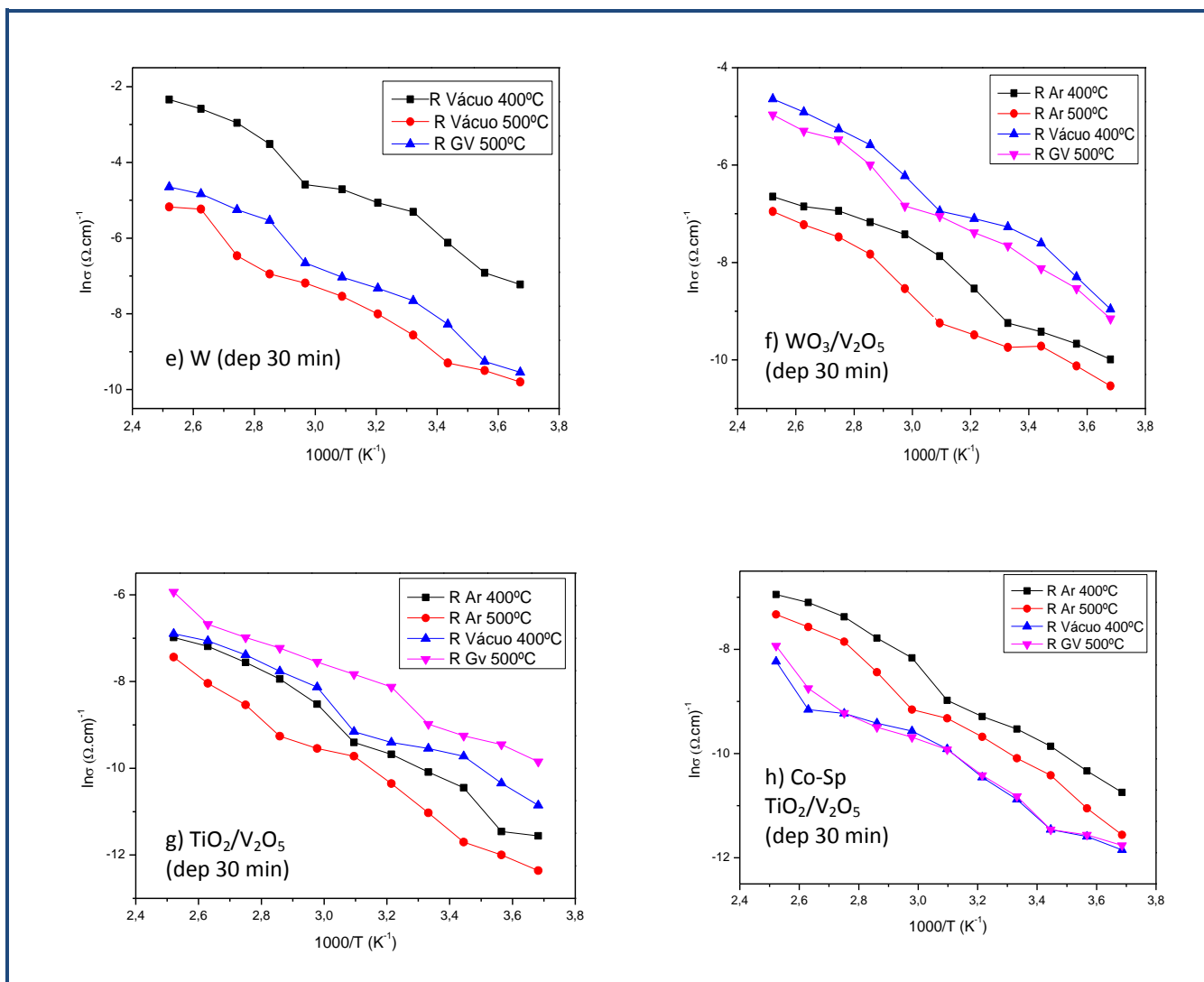


Figura 5.20- Gráficos de condutividade em função da temperatura para amostras de: a) V₂O₅/NPs Sn; b) V₂O₅/NPs Au; c) V₂O₅/NPs Ag; d) V50 (dep 30 min); e) W (dep 30 min); f) WO₃/V₂O₅ (dep 30 min); g) TiO₂/V₂O₅ (dep 30 min) e h) Co-Sp TiO₂/V₂O₅ (dep 30 min).

Por análise dos gráficos da Figura 5.25 verifica-se que enquanto nas amostras de V₂O₅ depositado sobre vidro o traçado de Arrhenius ($\ln(\sigma)$ vs $1000/T$) tem uma variação linear (Figura 5.20 d)), quando depositada sobre as NPs há uma variação no declive da curva. Essa variação está relacionada com a influência da temperatura na condutividade do material que pode reflectir uma transição de fase ou variação no mecanismo de condução. Essa inflexão na curva é diferente para as diferentes NPs utilizadas. No caso das NPs de Sn a inflexão verifica-se nas amostras não recozidas e nas recozidas a 400°C em gás verde. A temperatura a que se dá a inflexão aumenta com o recozimento (cerca de 30°C nas amostra não recozidas e 50°C nas recozidas). Nas NPs de Au a inflexão só está presente nas amostras recozidas em vácuo a 400 e 500°C. Também nestas amostras a temperatura a que se dá a inflexão aumenta com a temperatura do recozimento (cerca de 21°C para 400°C e 40°C para 500°C). Nas amostras depositadas sobre Ag a inflexão da curva não é tão acentuada e a pequena inflexão existente acontece à mesma temperatura (cerca de 21°C) independentemente do recozimento.

Para as amostras de tungstênio, há uma diferença nos declives das rectas e assim, poderá existir uma transição do material a cerca de 78°C na amostra recozida a 400°C em vácuo e com gás verde a 500°C, e a 108°C na amostra recozida em vácuo a 500°C.

Nas amostras multicamada de WO₃ e V₂O₅ depositadas durante 30 minutos, verifica-

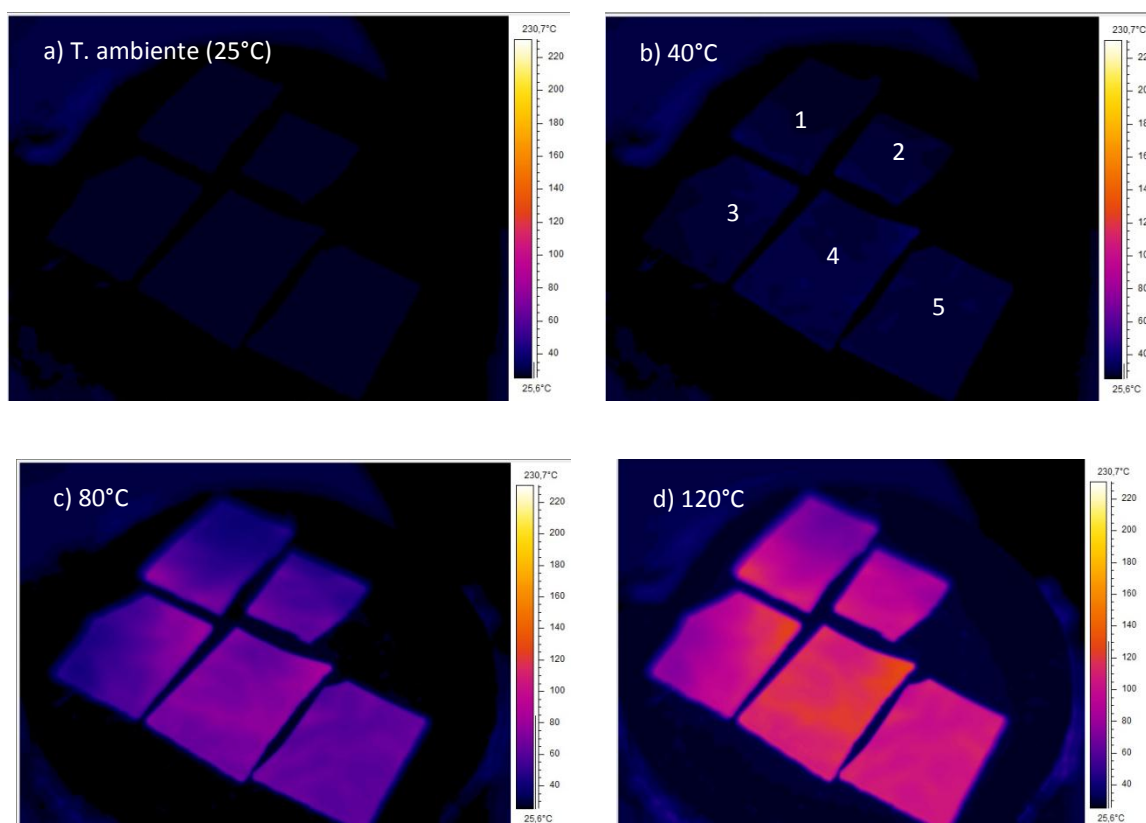
se uma diferença no declive correspondente a uma possível transição a cerca de 50°C, enquanto que nas amostras multicamada de TiO_2 e V_2O_5 , recozidas ao ar e no *co-sputtering* destes dois materiais, poderá ocorrer a 64°C ou a 90°C para as restantes amostras.

Assim, embora não tenha sido possível explorar estas transições por falta de tempo no decorrer deste trabalho, é algo que deve ser explorado em trabalhos futuros. Devem também ser realizadas medidas com um maior número de pontos e repetidas, de forma a confirmar estes resultados.

5.6.2 - Análise por termografia

Devido à impossibilidade de realizar medidas de transmitância e reflectância variando a temperatura, de modo a verificar se as amostras apresentavam uma transição óptica, foi realizado um estudo exploratório com uma câmara térmica que consistiu em observar as amostras enquanto estas eram aquecidas, com um prato de aquecimento. A monitorização da temperatura foi feita em tempo real pela câmara térmica e variou-se a temperatura entre 25°C (temperatura ambiente) e 250°C. De realçar que este teste é muito diferente do pretendido, porque devido à gama de detecção da câmara (7,5 -13µm) poder-se-á detectar alguma variação apenas se ela acontecer para este intervalo de comprimentos de onda.

Os resultados obtidos num exemplar de cada um dos diferentes tipos de amostras produzidas (1- V_2O_5 -NPs Ag; 2-V50 (dep. 30min); 3-W (dep. 30min); 4- $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (dep.30min); 5- $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ (dep. 30min) estão ilustrados nas imagens térmicas obtidas para as diferentes temperaturas na Figura 5.21.



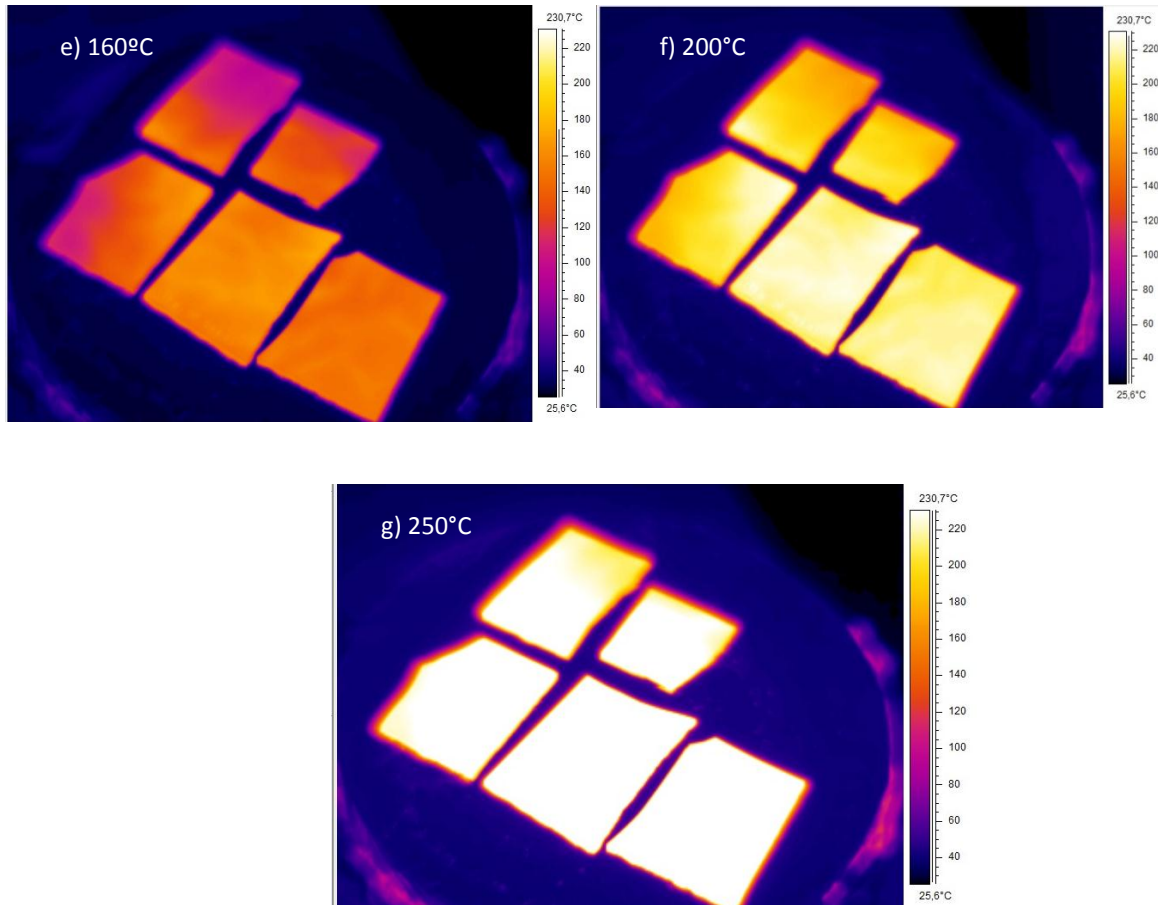


Figura 5.21- Amostras visualizadas por termografia a diferentes temperaturas: a) temperatura ambiente (25°C), b) 40°C, c) 80°C, d) 120°C, e) 160°C, f) 200°C e g) 250°C.

Como se pode verificar pelas imagens nesta gama de temperaturas as amostras testadas não apresentam qualquer variação na emissividade, o que significa que nesta gama de comprimentos de onda não existe nenhuma transição.

Portanto é importante nos trabalhos futuros realizar as medidas de espectroscopia do VIS-NIR com aquecimento da amostra por forma a determinar se amostras apresentam alguma transição óptica com a temperatura.

Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Na realização deste trabalho foi possível obter um conjunto de diversas amostras de óxido de vanádio dopado com elementos metálicos, tais como NPs de Sn, Ag e Au, depositadas por evaporação térmica resistiva e assistida por canhão de electrões, ou por liga com outros óxidos como WO_3 e TiO_2 , quer na forma de multicamada quer na forma de *co-sputtering*.

Devido à necessidade de realizar um estudo mais abrangente das amostras obtidas, foram analisadas as suas propriedades electro-ópticas, morfológicas e estruturais.

6.1 - Conclusões

Nas amostras de V_2O_5 depositado em NPs de Sn, verificou-se a influência do recozimento no comportamento das propriedades ópticas das amostras, uma vez que o recozimento em vácuo e com gás verde provocou uma diminuição na transmitância e uma deslocação do pico da reflectância, sendo passível de se especular que o recozimento reduz a quantidade de oxigénio no óxido. As amostras de V_2O_5 -NPs Ag possuem um comportamento ligeiramente distinto das anteriores, uma vez que praticamente todas amostras absorvem para comprimentos de onda entre 300 e 550 nm e apresentam uma forma típica do pico de plasmónica da prata. Também nas amostras de V_2O_5 -NPs Au se observa o pico de plasmónica associado às NPs de Au na gama de comprimentos de onda entre 300 e 550 nm.

Os resultados obtidos mostram também que a temperatura e tipo de recozimento têm uma grande influência nas propriedades eléctricas, já que se verifica que apenas nas amostras de V_2O_5 depositado sobre NPs de Au, a condutividade é superior à do V_2O_5 depositado sobre vidro, todas as outras amostras possuem condutividade inferior.

Relativamente às propriedades estruturais, no caso do V_2O_5 -NPs Sn os difractogramas indicam a presença de uma estrutura amorfa enquanto que nas amostras de V_2O_5 -NPs Au e Ag há a presença de fases cristalinas do Au/Ag e do V_2O_5 .

Nas amostras de óxido de vanádio produzidas por pulverização catódica, é visível a influência do tempo de deposição e do recozimento na espessura das amostras, sendo que a espessura das amostras aumenta com tempo de deposição e com o recozimento a espessura diminui. O recozimento influencia também os valores de condutividade, já que em algumas amostras se verifica uma diminuição da mesma com o recozimento, obtendo-se os melhores valores de condutividade para as amostras V50 recozidas a gás verde com uma temperatura de 400°C.

De salientar que nestas amostras o recozimento em vácuo e em vácuo com gás verde a 400 e 500°C consegue alterar as propriedades estruturais do material. A estrutura passa de V_2O_5 para VO_2 .

Do mesmo modo, nas amostras de óxido de tungsténio se verificou a influência do tempo de deposição e da temperatura de recozimento na espessura e morfologia dos filmes. Nestas amostras nenhum dos tipos de recozimento contribuiu para um aumento de condutividade.

Nas amostras multicamada de V_2O_5 e WO_3 , a amostra sem recozimento é a que apresenta melhor valor de condutividade, e também em termos de transmitância essa é a amostra com maior transmitância. Com o recozimento a transmitância diminui e a reflectância aumenta e o material torna-se mais cristalino aparecendo também mais fases cristalinas.

Em termos de possíveis transições de fase do material, foram realizadas as medidas de condutividade em função da temperatura de grande parte das amostras e embora não se tendo verificado nenhuma transição de temperatura abrupta, verifica-se certas mudanças nos declives das rectas, que poderão estar associados a possíveis transições de fase.

De salientar também que não se verificou qualquer alteração na emissividade das amostras estudadas numa gama de comprimentos de onda de 7,5-13 μm .

6.2 - Perspectivas de trabalho futuro

Com este estudo pretendeu-se abordar uma nova perspectiva para aplicação de óxidos baseados no óxido de vanádio. Os resultados obtidos demonstram a versatilidade do óxido de vanádio e a influência de processos como o recozimento a diferentes temperaturas e com diferentes metodologias nas suas propriedades electro-ópticas, morfológicas e estruturais.

Apesar de algumas limitações, este trabalho irá permitir a continuação de novas investigações no campo dos óxidos semicondutores, e para isso é necessário um estudo mais pormenorizado das propriedades termocrómicas das amostras, através da medição das propriedades ópticas do material com recurso à adaptação de uma célula de aquecimento no espectrofotómetro.

Seria também interessante utilizar pós de VO_2 em vez de pós de V_2O_5 na deposição de amostras, uma vez que o VO_2 apresenta melhores propriedades termocrómicas, para a formação de ligas com outros óxidos metálicos, diferentes dos estudados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Bamfield P., Hutchings M.G., *“Chromic phenomena - technological applications of colour chemistry”*. RSC Publishing UK, 2nd Edition. 2010, p. 1
- [2] Hwang, Hone-Ene, *“Optical color image encryption based on the wavelength multiplexing using cascaded phase-only masks in Fresnel transform domain”*. Optics Communications. Vol. 285, Issue 5 (2012), p. 567–573
- [3] Y. Sirisathitkul et al. *“Color image quantization using distances between adjacent colors along the color axis with highest color variance”*. Pattern Recognition Letters, Vol. 25, Issue 9 (2004), p. 1025–1043
- [4] Gouiffès M, Zavidovique B., *“Body color sets: A compact and reliable representation of images”*. Journal of Visual Communication and Image Representation, Vol.22, Issue 1(2011), p. 48–60
- [5] Granqvist C. et al., *“Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermo-chromic material and devices”*. Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 93 (2009), p.2032-2039
- [6] Takagi H. D. et al., *“Piezochromism and related phenomena exhibited by palladium complexes”*. Platinum Metals Rev., 2004, 48, (3), p. 117-124
- [7] Feature, *“The smart and colourful world of “chromic phenomena”*. Smart Materials Bulletin, Vol. 2002, Issue 10 (2002), p. 11-12
- [8] Wang S. et al., *“Ionochromism of crystal violet lactone triggered by metal cations”*. Fibers and Polymers, Vol.11, No.8 (2010), p. 1198-1200
- [9] Piccirillo, C. *“Deposição química em fase de vapor de filmes finos de VO₂ termocrômicos”*. Tese de Doutorado. Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. 2012
- [10] Cui H.N., *“Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering”*. Thin Solid Films 516 (2008), p.1484–1488
- [11] Ashby M.F, Ferreira, P.J., Schodek D.L. *“Chapter 9 – Design Environments and Systems”*. Nanomaterials, Nanotechnologies and Design, Boston, 2009, p. 291–402
- [12] *“Future of Colour”*, disponível em <http://www.creatingacolourfullife.co.uk/future.html>, consultado a 20-01-2013
- [13] Miodownik M. *“The Time For Thermochromics”*. Materials Today, Vol. 11, Issue 11 (2008), p.6
- [14] Kumar, A., Singh, P., Kulkarni, N., et al., *“Structural and optical studies of nanocrystalline V₂O₅ thin films”*, Thin Solid Films (2008), Vol. 516 (6), p. 912-918
- [15] Beke, S., *“A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010”*. Thin Solid Films (2011), v. 519 (6), p. 1761-1771

- [16] Ramana, C. V. et al., "Growth and structure of electron beam evaporated V_2O_5 thin films". Materials Chemistry and Physics (1997), v. 50, p. 195-199
- [17] Lee J.W. et al., "Metal-Insulator Transitions in Polycrystalline VO_x Thin Films". Integrated Ferroelectrics, Vol. 80 (2006), p. 181-188
- [18] Akl A.A., "Crystallization and electrical properties of V_2O_5 thin films prepared by rf sputtering". Applied Surface Science, Vol. 253 (2007), p. 7094-7099
- [19] "Thermochromic windows", disponível em <http://agreenliving.org/tag/thermochromic-window/>, consultado a 20-01-2013
- [20] Lee E.S., et al. "An empirical study of a full-scale polymer thermochromic window and its implications on material science development objectives". Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 116, (2013), p. 14–26
- [21] Parkin I. et al., "Intelligent Thermochromic Windows". Journal of Chemical Education, vol. 83 (2006), p. 393-396
- [22] Binions R. et al., "Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties". Journal of Materials Chemistry, 2007, 17, p. 4652-4660
- [23] "Tungsten doped vanadium oxide thin films by atmospheric pressure CVD" disponível em <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2153.pdf>, consultado a 20-01-2013
- [24] Kiri P. et al., "Solid state thermochromic materials". Adv. Mat. Lett. (2010) 1(2), p. 86-105
- [25] Zhang Q. et al., "Study on preparation and electrical properties of Mo-doped vanadium oxide thin films by organig sol-gel". Proc.of SPIE (2009) Vol. 7513 751314-1
- [26] Guinneton F. et al., "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure". Thin Solid Films 446 (2004) p. 287–295
- [27] Swart, J.W. "Oficina de Microfabricação: Projecto e construção de $Cl's$ MOS". Centro de Componentes Semicondutores, UNICAMP, 2006, Cap.11
- [28] Plummer, J.D. et al. "Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling". Prentice Hall PTR, Chapter 9, 2000, p.536
- [29] Kumar, R. T. R., Karunagaran, B., Venkatachalam, S., et al., "Influence of deposition temperature on the growth of vacuum evaporated V_2O_5 thin films", Materials Letters (2003), Vol. 57 (24-25), p. 3820-3825
- [30] Barros, R. "Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino". Tese de Mestrado. FCT-UNL. Departamento de Ciências dos Materiais. 2009
- [31] Guiões das aulas práticas de Tecnologia dos Materiais II, fornecidos pelo Prof. Hugo Águas. FCT-UNL. 2010-2011

- [32] "Electron beam evaporation tips", disponível em <http://www.tungsten.com/tipsbeam.pdf>, consultado a 21-01-13
- [33] Alves, C. "Estudo de multicamadas finas com propriedades multiferróicas". Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro. Departamento de Engenharia Física. 2010
- [34] "Microscopia de força atômica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG", disponível em http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_094_057_09.pdf, consultado a 22-01-2013
- [35] Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., et al., "Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V_2O_5 thin films", Vacuum (2010), Vol. 85 (2), p. 145-150
- [36] Gomes, L. I. P. d., "Células solares semi-transparentes de silício amorfo micro/nanocristalino". Tese de mestrado. FCT-UNL. Departamento de Ciências dos Materiais. 2009
- [37] Basun, S.A. et al. "Direct temperature dependence measurements of dark conductivity and two-beam coupling in $LiNbO_3:Fe$ ". Opt Express (2008), 16(6), p. 3993-4000
- [38] "Scanning Electron Microscope", disponível em <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>, consultado a 21-01-2013
- [39] Andrade, M.F. "Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAl-SiN efectuados por PVD". Tese de Mestrado. FEUP. 2008
- [40] Profilometry, disponível em http://www.ist.fraunhofer.de/en/services/analysis_and_quality_assurance/microscopic_imaging_and_measurement/profilometry.html, consultado a 21-01-2013
- [41] Paone, A. et al. "Thermochromic films of $VO_2:W$ for smart solar energy applications", Proc. SPIE 7410, Optical Modeling and Measurements for Solar Energy Systems III, 74100F, 2009
- [42] Lee et al. "Microstructural and nonlinear optical properties of thin silver films near the optical percolation threshold". Journal of the Korean Physical Society, Vol. 51, No. 4, 2007, p. 1555-1559
- [43] Santos R. et al., "Thermoelectric properties of V_2O_5 thin films deposited by thermal evaporation", Applied Surface Science 282 (2013), p.590– 594
- [44] Monshi et al., "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD". World Journal of Nano Science and Engineering, 2012, 2, p. 154-160

Anexos

Anexo A

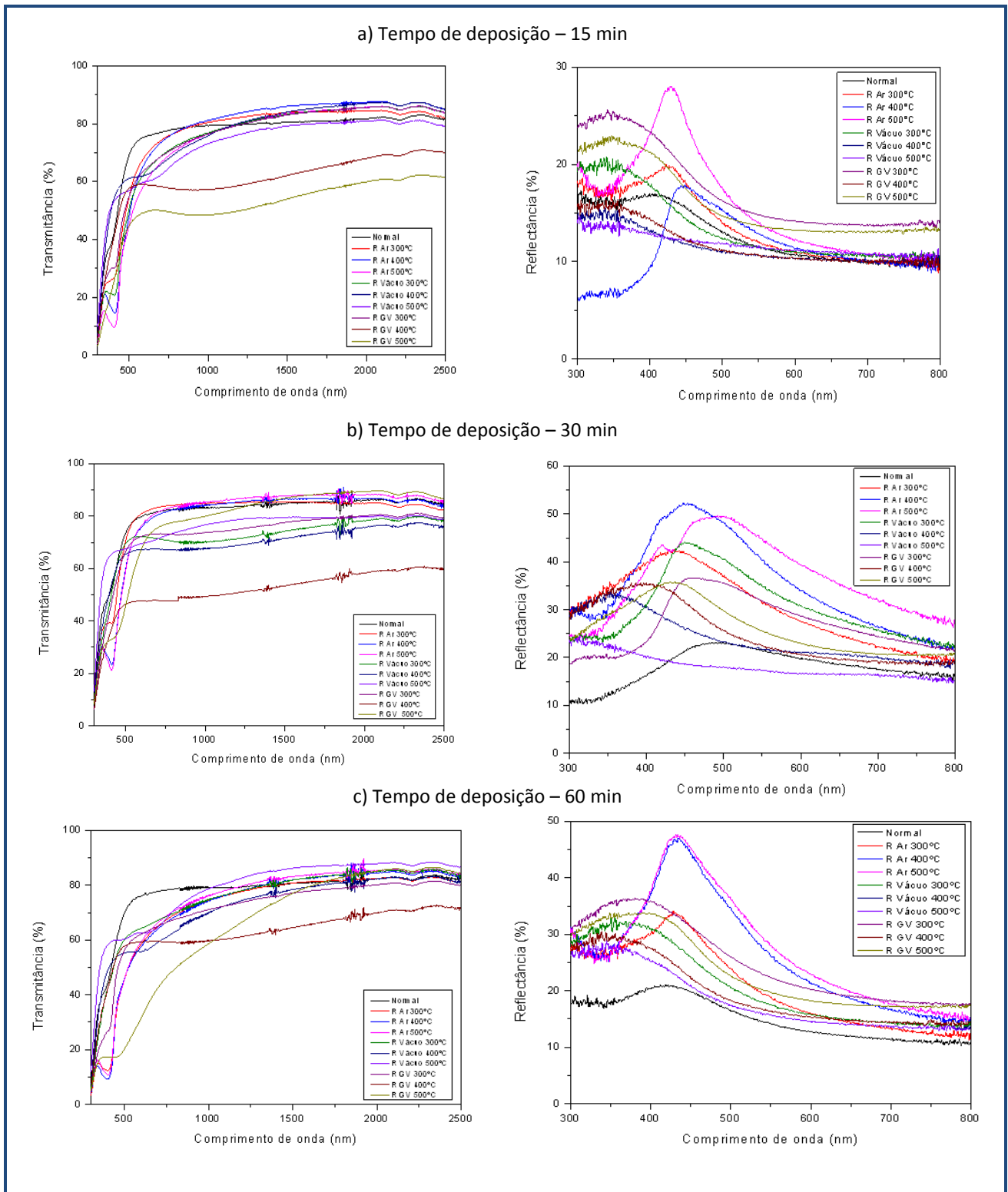


Figura A.1 - Espectros de transmitância e reflectância das amostras V45 depositadas com 15 min a), 30 min b) e 60 min c) não recozidas e recozidas

Anexo B

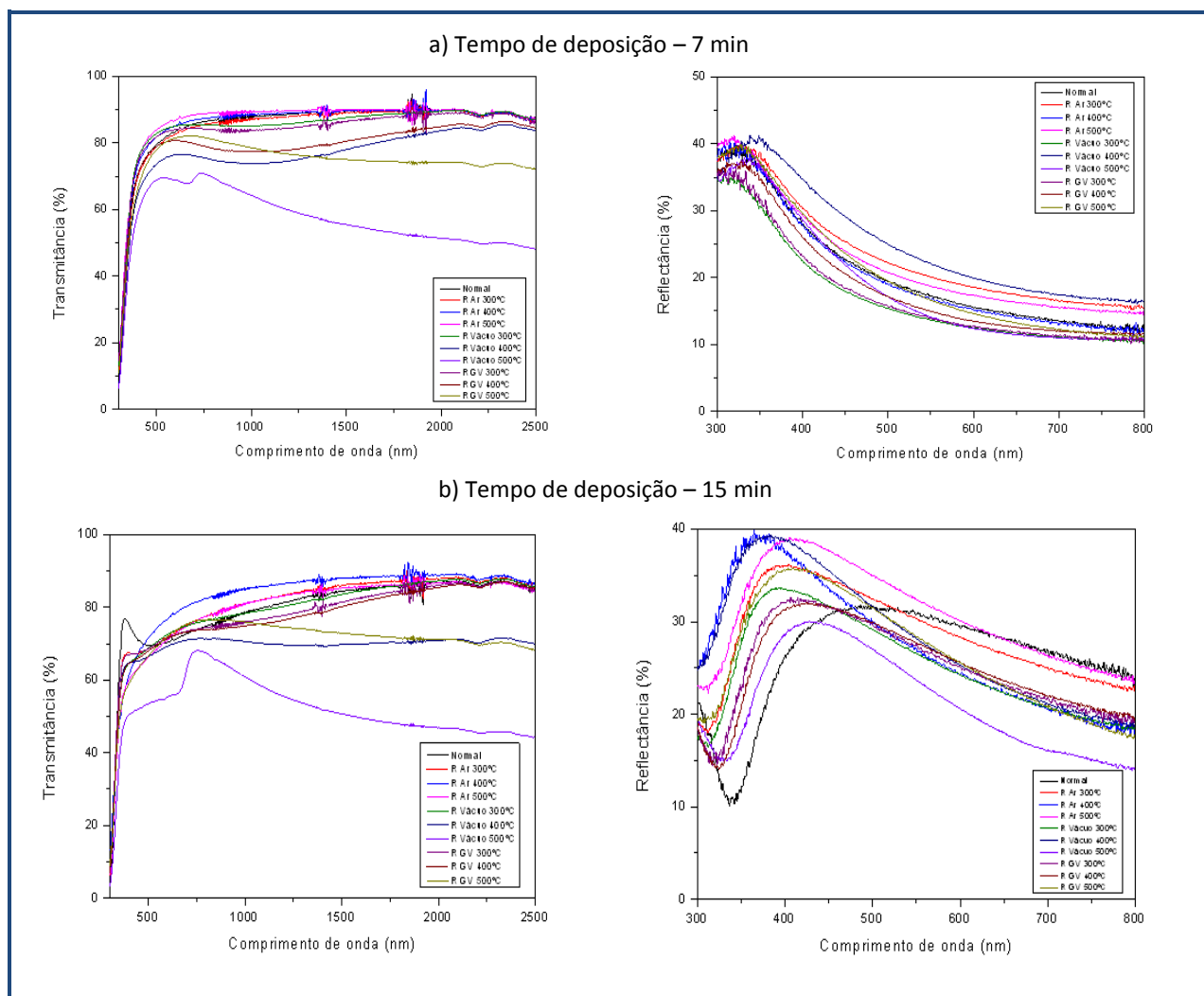


Figura A.2 - Espectros de transmitância e reflectância das amostras de óxido de tungstênio com tempo de deposição de 7 min a) e 15 min b), não recozidas e recozidas.

Anexo C

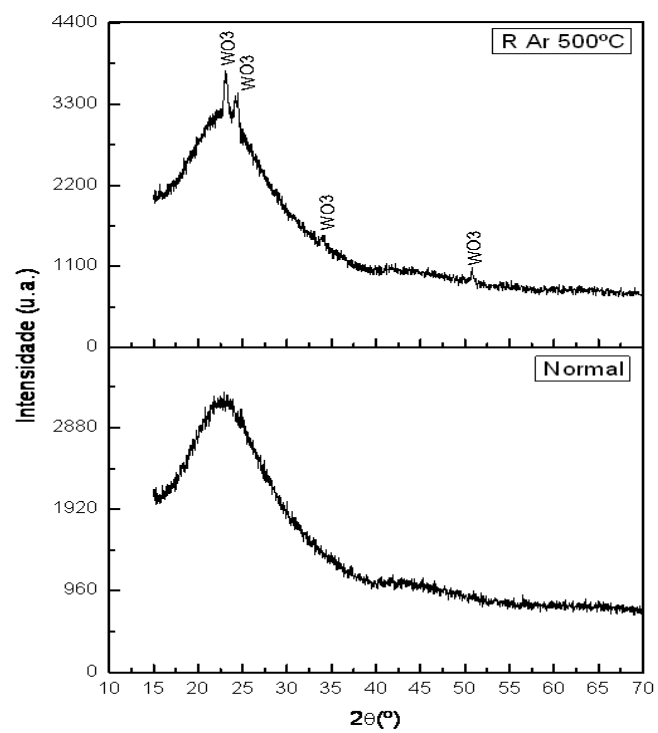
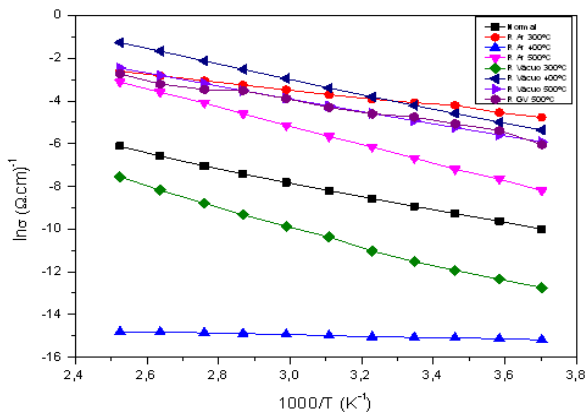
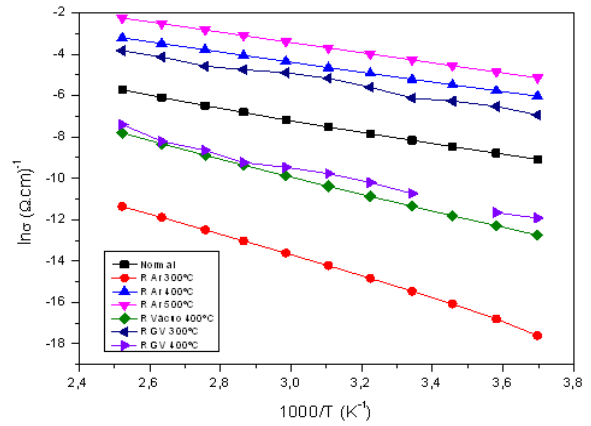


Figura A.3 - Análise de DRX para amostras de óxido de tungstênio com tempo de deposição de 7 min, não recozida e recozida ao ar a 500°C.

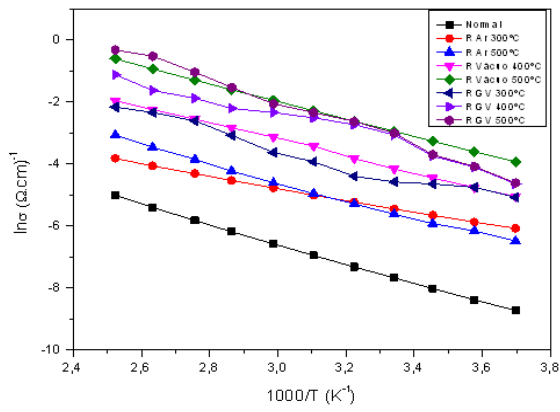
Anexo D



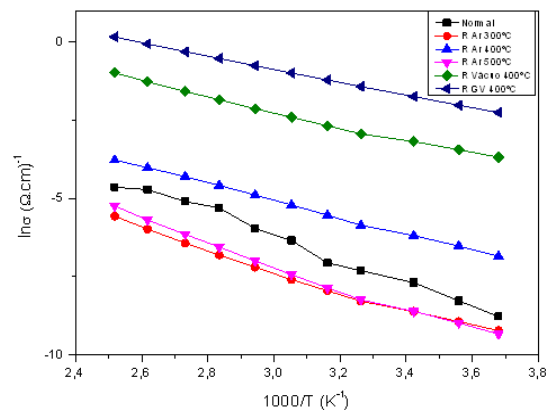
a) V45 (dep. 15 min)



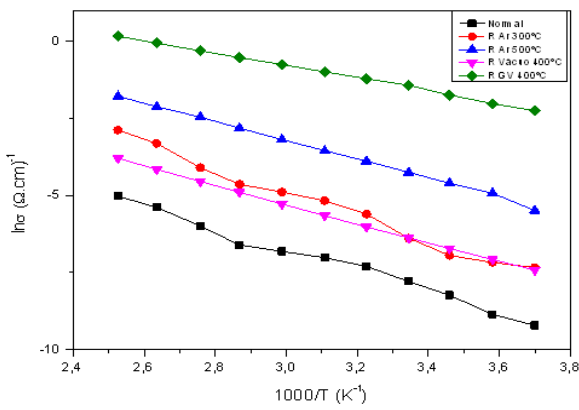
b) V45 (dep. 30 min)



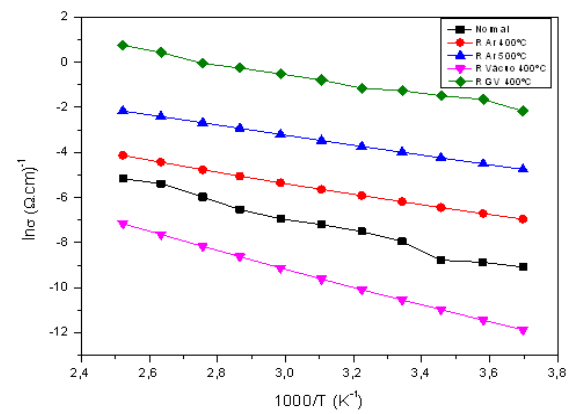
c) V45 (dep. 60 min)



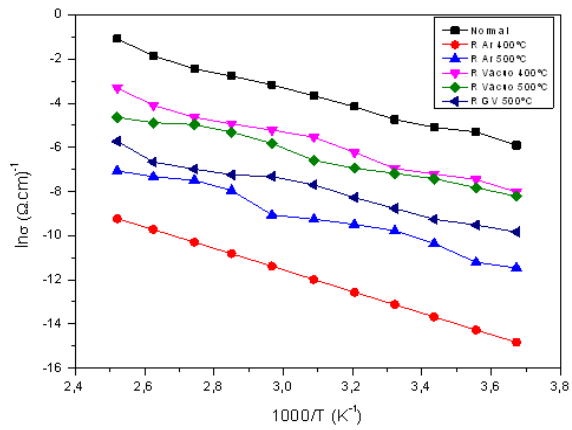
d) V50 (dep. 15 min)



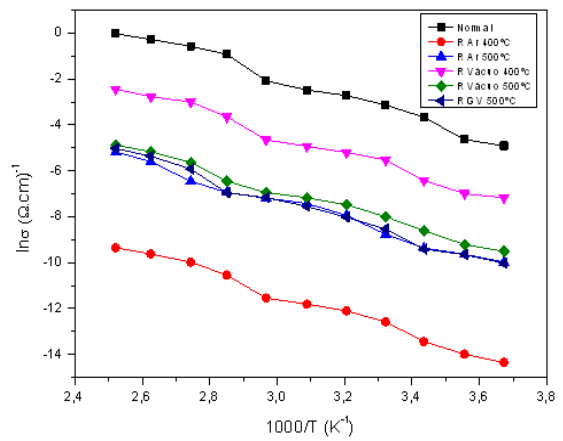
e) V50 (dep. 30 min)



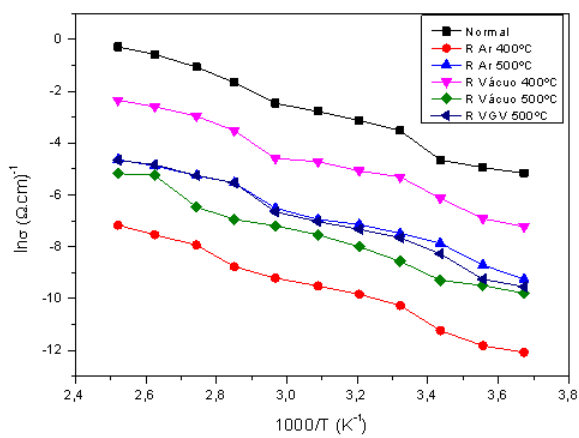
f) V50 (dep. 60 min)



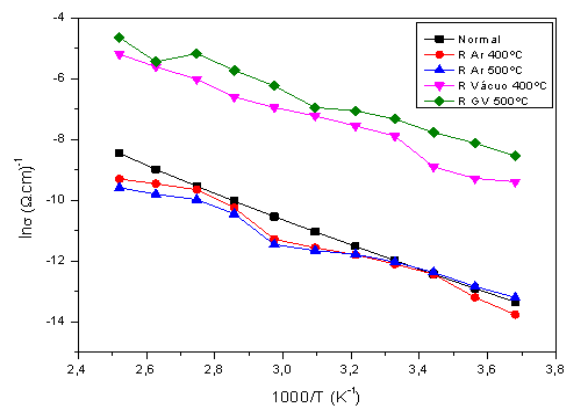
g) W (dep. 7 min)



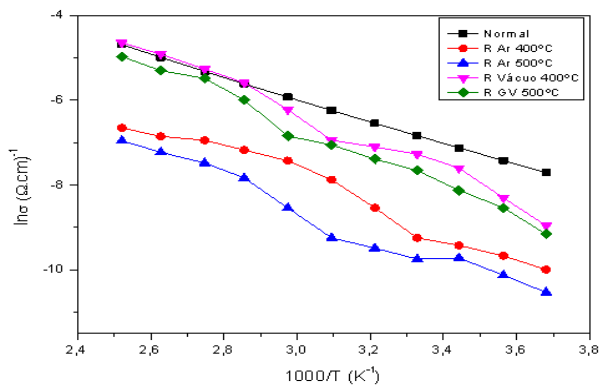
h) W (dep. 15 min)



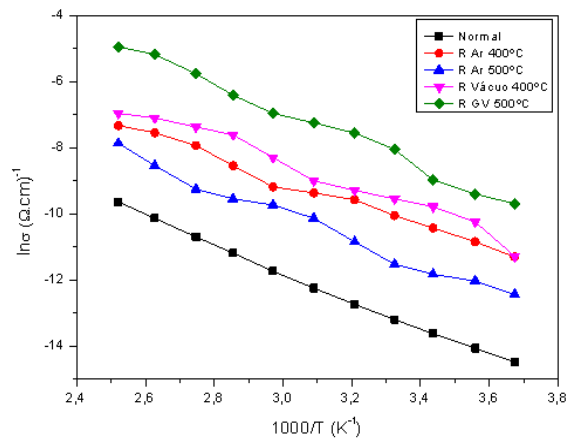
i) W (dep. 30 min)



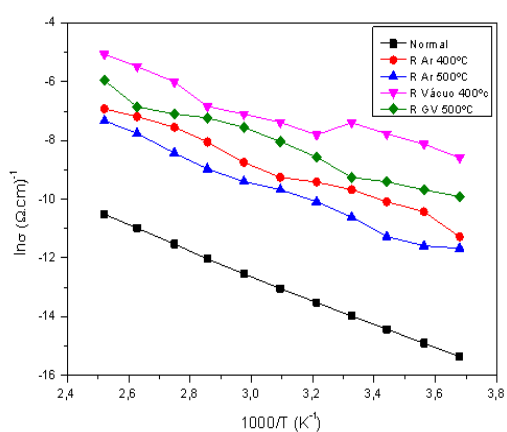
j) V₂O₅/WO₃ (dep. 30 min)



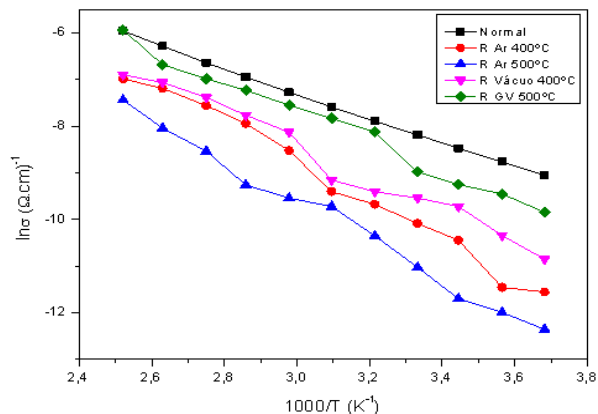
k) WO₃/V₂O₅ (dep. 30 min)



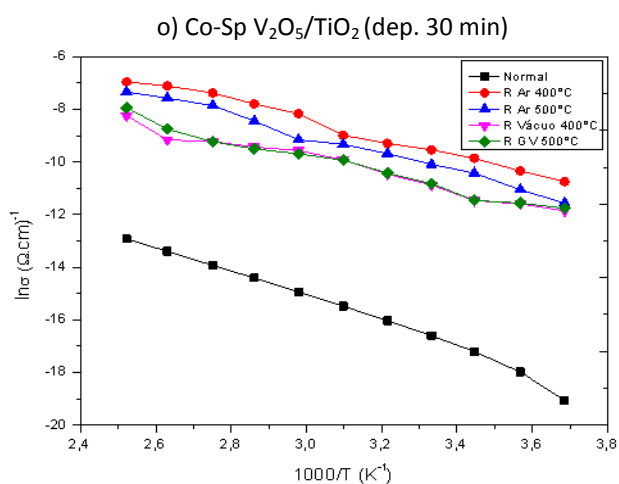
l) Co-Sp V₂O₅/WO₃ (dep. 30 min)



m) V_2O_5/TiO_2 (dep. 30 min)



n) TiO_2/V_2O_5 (dep. 30 min)



o) Co-Sp V_2O_5/TiO_2 (dep. 30 min)

Figura A.4 - Gráficos de condutividade em função da temperatura das amostras de: a) V45 (dep. 15 min), b) V45 (dep. 30 min), c) V45 (dep. 60 min), d) V50 (dep. 15 min), e) V50 (dep. 30 min), f) V50 (dep. 60 min), g) W (dep. 7 min), h) W (dep. 15 min), i) W (dep. 30 min), j) V_2O_5/WO_3 (dep. 30 min), k) WO_3/V_2O_5 (dep. 30 min), l) Co-Sp V_2O_5/WO_3 (dep. 30 min), m) V_2O_5/TiO_2 (dep. 30 min), n) TiO_2/V_2O_5 (dep. 30 min) e o) Co-Sp V_2O_5/TiO_2 (dep. 30 min)

