



João Rafael Lourenço dos Santos

Licenciado em Engenharia de Materiais

**Produção e desenvolvimento de
dispositivos baseados em materiais
termoelétricos**

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 Borges
Arguente(s): Prof. Doutor Rodrigo Ferrão de Paiva Martins
Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira



João Rafael Lourenço dos Santos

Licenciado em Engenharia de Materiais

**Produção e desenvolvimento de
dispositivos baseados em materiais
termoeléctricos**

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 Borges
Arguente(s): Prof. Doutor Rodrigo Ferrão de Paiva Martins
Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira



Novembro 2011

Produção e desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais termoelétricos

Copyright © João Rafael Lourenço dos Santos, 2011

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

Este último ano foi sem dúvida o mais interessante e importante da minha vida adulta. Tive a possibilidade de trabalhar num projecto altamente estimulante no qual contactei com várias pessoas que me ajudaram a crescer o suficiente para me sentir pronto para a próxima aventura. Gostaria de aproveitar esta oportunidade para lhes agradecer.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, a Prof. Doutora Isabel Ferreira, pela paciência infinita, motivação e interesse ao longo dos meses em que por tantas vezes me desviei da rota certa, munido do apoio e liberdade totais que me deu. Um muito obrigado.

À Adriana Nogueira pela ajuda que me deu ao longo de todo o meu trabalho, principalmente na fase inicial onde tirou muito do seu tempo para que nada me faltasse. À Ana Baptista e ao Vítor Figueiredo pela amizade que desenvolvi por eles, desde antes do início desta etapa.

Quero também agradecer ao Prof. Doutor Rodrigo Martins e à Prof. Doutora Elvira Fortunato por tornarem possível a realização deste trabalho nas instalações de Excelência do CENIMAT/I3N e CEMOP, com todo o tipo de recursos e com uma equipa sempre disponível e disposta a ajudar.

Gostaria também de agradecer em particular a vários elementos dessa equipa, seja pela ajuda prestada ou pela simples amizade e simpatia: Joana Pereira, Joana Neto, Ricardo Ferreira, Eli Botelho, Salomão Lopes, Elamurugu Elangovan, Gonçalo Gonçalves, Tito Busani, Alexandra Gonçalves e Sónia Pereira.

Não me posso esquecer de agradecer aos meus companheiros de armas, a Raquel Vitorino e o Hugo Fernandes pela relação de mutualismo desenvolvida ao longo de tantos anos. Obrigado e boa sorte!

Tenho que agradecer também aos restantes parceiros que me aturaram durante todos estes anos: Sara Gil, Andreia Alexandrino, Bruno Catela, Hugo Godinho, Luís Santos e Pablo Vigarinho.

Não podia deixar de agradecer ao professor que mais me inspirou a tirar este curso e a querer tornar-me num estudioso do mundo, o Prof. Doutor Guilherme Lavareda.

Por último, gostaria de agradecer aos meus pais, restante família e amigos, em particular à Filipa, que para além de me possibilitarem a realização deste curso ao ritmo que quis, sempre me apoiaram e ajudaram em tudo o que precisei. Obrigado.

Resumo

Neste documento apresenta-se o trabalho desenvolvido no âmbito da “Produção e Desenvolvimento de Dispositivos Baseados em Materiais Termoelétricos”.

O material estudado e utilizado no desenvolvimento destes dispositivos foi o pentóxido de vanádio. Este foi depositado utilizando a técnica de evaporação térmica resistiva.

O estudo deste material consistiu na análise das propriedades eléctricas, termoeléctricas, ópticas, estruturais e morfológicas recorrendo a variadas técnicas de caracterização tais como efeito de Hall, condutividade em função da temperatura, medição do potencial termoeléctrico, espectroscopia do visível e infravermelho próximo, difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento e microscopia de força atómica, respectivamente.

Os resultados obtidos permitiram retirar conclusões em relação à influência da espessura e de diferentes temperaturas de recozimento nas propriedades do pentóxido de vanádio. Entre os resultados obtidos, e tendo em vista o objectivo deste trabalho, é de destacar a grande influência da temperatura de recozimento no potencial termoeléctrico. Os resultados mais interessantes foram observados nas amostras recozidas a 400°C e 500°C durante uma hora.

Foi também feito um estudo da influência do substrato nas propriedades estruturais do pentóxido de vanádio em filme fino. Para este fim, foram utilizados substratos de vidro *Corning*, quartzo e silício monocristalino nos quais foram realizados ensaios de difracção de raios-X com recozimento *in situ* a diferentes temperaturas. Neste estudo foi também possível determinar a que temperatura se inicia a cristalização dos filmes finos depositados assim como que fases estão presentes a cada temperatura.

Por fim, foi desenhado um protótipo do dispositivo termoeléctrico baseado no pentóxido de vanádio, tendo em conta a optimização das dimensões dos componentes do mesmo.

Abstract

This document presents the work developed in the scope of “Production and Development of Devices based on Thermoelectric Materials”.

The material studied and used in the development of these devices was the vanadium pentoxide which was deposited using resistive thermal evaporation.

The study of this material consisted on the analysis of its electric, thermoelectric, optical, structural and morphological proprieties using various characterization techniques such as Hall effect, conductivity as a function of temperature, thermoelectric potential measurement, visible and near-infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy, respectively.

The results allowed drawing conclusions regarding the influence of different film thickness and annealing temperatures on the properties of vanadium pentoxide. Among the results, and in view of the aim of this paper, it is worth noting the great influence of annealing temperature on the thermoelectric potential. The most interesting results were observed in samples annealed at 400°C and 500°C for a period of one hour.

The influence of the substrate on the structural properties of vanadium pentoxide thin films was also studied. For this, Corning glass, quartz and monocrystalline silicon substrates were used in X-ray diffraction tests carried out using *in situ* annealing at various temperatures. It was also possible to pinpoint at which temperature the crystallization of the deposited thin films begins and which phases are present at each temperature.

Finally, a prototype of a thermoelectric device based on vanadium pentoxide was designed, considering the optimization of the dimensions of its components.

Símbolos e Acrónimos

AFM – *Atomic Force Microscopy*, Microscopia de Força Atómica

CEMOP – Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos

CENIMAT – Centro de Investigação em Materiais

DCM – Departamento de Ciências dos Materiais

DRX – Difracção de Raios-X

SEM – *Scanning Electron Microscopy*, Microscopia Electrónica de Varrimento

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Símbolos e Acrónimos.....	vii
Índice	ix
Índice de Figuras.....	xiii
Objectivos.....	1
Capítulo 1 - Introdução.....	3
1.1 Termoelectricidade	3
1.1.1 Efeito de Peltier	3
1.1.2 Efeito de Seebeck	4
1.2 Dispositivos termoeléctricos convencionais	5
1.2.1 Constituição.....	5
1.2.2 Funcionamento e aplicações.....	6
1.3 Dispositivos termoeléctricos de filme fino.....	7
1.3.1 Materiais termoeléctricos	8
1.3.2 Processos de deposição.....	10
Capítulo 2 - Técnicas de deposição e de caracterização	11
2.1 Técnicas de deposição.....	11
2.1.1 Evaporação térmica resistiva.....	11
2.2 Técnicas de caracterização	12
2.2.1 Perfilometria.....	12

2.2.2	Espectroscopia do visível e infravermelho próximo	12
2.2.3	Difracção de raios-X.....	12
2.2.4	Resistividade e Efeito de Hall	13
2.2.5	Condutividade em função da temperatura.....	13
2.2.6	Ensaio termoelétrico	13
2.2.7	Microscopia electrónica de varrimento	14
2.2.8	Microscopia de força atómica	15
Capítulo 3 - Apresentação e Discussão de Resultados.....		17
3.1	Influência do recozimento.....	17
3.1.1	Propriedades ópticas.....	19
3.1.2	Propriedades eléctricas	22
3.1.3	Propriedades estruturais.....	23
3.1.4	Morfologia	24
3.2	Reprodutibilidade.....	25
3.2.1	Uniformidade da deposição dos filmes finos de V_2O_5	25
3.2.2	Transmitância	26
3.2.3	Condutividade em função da temperatura.....	28
3.2.4	Potencial termoelétrico	32
3.3	Influência do tipo de substrato	33
3.3.1	Vidro <i>Corning</i>	34
3.3.2	Quartzo.....	36
3.3.3	Silício monocristalino	38
Capítulo 4 - Protótipo		41

Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas futuras.....	45
5.1 Conclusões.....	45
5.1.1 Efeito do recozimento	45
5.1.2 Reprodutibilidade.....	46
5.1.3 Influência do tipo de substrato	47
5.2 Perspectivas futuras	48
Referências	49

Índice de Figuras

Figura 1.1 – O efeito de Peltier: a corrente eléctrica provoca o movimento das cargas entre as duas superfícies, arrefecendo um lado e aquecendo o outro. Adaptado de [5].	3
Figura 1.2 - O efeito de Seebeck: o calor na superfície superior é absorvido no emparelhamento de electrões com buracos, sendo posteriormente libertado na superfície inferior. Adaptado de [5].	4
Figura 1.4 – Fotografia de um módulo de Peltier. As placas cerâmicas constituem as superfícies quente e fria do dispositivo.	5
Figura 1.3 – Constituição de um módulo de Peltier. Vários pares de segmentos são ligados electricamente em série por contactos de cobre. Adaptado de [1].	5
Figura 1.5 – Módulo de Peltier com um sistema activo de dissipação do calor da Thermaltake™, para refrigeração de componentes electrónicos como microprocessadores.	6
Figura 1.6 – Esquema de montagem de geradores termoeléctricos no tubo de escape de um automóvel. Adaptado de [12].	7
Figura 1.7 – Dispositivos termoeléctricos de filme fino da empresa Micropelt™ para sistemas de arrefecimento e produção de energia eléctrica, respectivamente.	8
Figura 1.8 – Estrutura cristalográfica em camadas do V_2O_5 a temperaturas inferiores a T_C . As esferas vermelhas representam os átomos de Oxigénio e as cinzentas, os átomos de Vanádio. As ligações entre as camadas são feitas por ligações de van der Waals, que se encontram omitidas nesta figura. [21]	9
Figura 1.9 – Transição semiconductor-metal: variação da condutividade eléctrica do V_2O_5 a temperaturas de substrato próximas dos 530 K. Adaptado de [22].	9
Figura 1.10 – Exemplos de design de termoeléctricos de filme fino: Convencional planar, a), adaptada de [25]; Centrado, b) [16]; e em pente, c) [26].	10
Figura 2.1 – Equipamento de evaporação térmica resistiva do DCM.	11
Figura 2.2 – Montagem experimental para a medição do potencial termoeléctrico	13
Figura 2.3 – Fotografia e termografia de uma das amostras com contactos eléctricos de alumínio. Esta encontra-se em cima de dois módulos de Peltier que geram o gradiente térmico na amostra: um dos contactos é arrefecido (na termografia, à esquerda, sobre a placa cerâmica a azul) e o outro é aquecido (na termografia, à direita, sobre a placa cerâmica a amarelo). É possível ver também as pontas de prova que permitem o controlo da diferença de potencial gerada pelo filme fino de V_2O_5 , entre os dois contactos eléctricos. Em baixo é apresentada uma ampliação da termografia na zona dos contactos, com indicação dos pontos em que é medida a temperatura nestes. O gradiente térmico entre os dois contactos é de cerca de 2 °C.	14
Figura 3.1 – Fotografias das amostras em função da temperatura de recozimento.	18
Figura 3.2 – Imagens obtidas por SEM de: a) uma amostra de V_2O_5 recozida à temperatura de 300 °C, com uma ampliação de 20.000x; b) uma amostra de V_2O_5 recozida a 700 °C, com uma ampliação de 20.000x.	18
Figura 3.3 – Espectro de transmitância das amostras recozidas a diferentes temperaturas.	19
Figura 3.4 – Espectro de reflectância das amostras recozidas a diferentes temperaturas.	20
Figura 3.5 – Ampliação do espectro de transmitância entre os 300 e 600 nm das amostras recozidas a diferentes temperaturas.	20
Figura 3.6 – Variação do coeficiente de absorção com a energia do fotão das amostras recozidas a diferentes temperaturas.	21
Figura 3.7 – Condutividade em função da temperatura em função da temperatura de recozimento.	22
Figura 3.8 – Espectros de difracção de raios-X da evolução da estrutura da amostra em função da temperatura de recozimento.	23
A morfologia superficial de quatro amostras representativas da influência da temperatura de recozimento está indicada nas imagens da Figura 3.9 a), b), c) e d), respectivamente para amostras não recozida, recozida a 300 °C, 600 °C e 700 °C. A escala dos z não é coincidente nas quatro imagens, no entanto a rugosidade média (R_m) obtida e indicada na Tabela 3.3 evidencia claramente um aumento da rugosidade com a temperatura de recozimento.	24
Figura 3.10 – Representação tridimensional dos valores obtidos no canal <i>HeightRetrace</i> do ensaio de AFM às amostras: a) não recozida; b) recozida a 300 °C; c) recozida a 600 °C; d) recozida a 700 °C.	24
Figura 3.11 – Esquema das espessuras obtidas para cada zona do substrato com indicação do local de maior incidência do material durante a deposição e fotografia de uma máscara mecânica que foi utilizada numa deposição realizada no mesmo sistema onde foi feito este estudo.	26
Figura 3.12 – Espectro de transmitância das amostras, recozidas a temperaturas diferentes, pertencentes ao grupo A.	26

Figura 3.13 – Espectro de transmitância das amostras, recozidas a temperaturas diferentes, pertencentes ao grupo B.....	27
Figura 3.14 – Espectro de transmitância das amostras, recozidas a temperaturas diferentes, pertencentes ao grupo C.....	27
Figura 3.15 – Distribuição dos hiatos energéticos em função da temperatura de recozimento, para cada amostra. São apresentados os valores de ambos os hiatos energéticos encontrados, quando aplicável, assim como uma possível recta de tendência dos mesmos.	28
Figura 3.16 – Condutividade em função da temperatura das amostras pertencentes ao Grupo A, em função da temperatura de recozimento.....	29
Figura 3.17 – Condutividade em função da temperatura das amostras pertencentes ao Grupo B, em função da temperatura de recozimento.....	29
Figura 3.18 – Condutividade em função da temperatura das amostras pertencentes ao Grupo C, em função da temperatura de recozimento.....	30
Figura 3.19 – Variação do potencial termoeléctrico das amostras do grupo A ao longo de dezoito dias. As zonas marcadas a cinzento representam a permanência das amostras em vácuo enquanto cada marcador representa uma medição.....	32
Figura 3.20 – Evolução da temperatura nos recozimentos <i>in situ</i> realizados no equipamento de DRX. Cada marcador representa o momento em que foi obtido um novo espectro de DRX.	34
Figura 3.21 – Evolução da estrutura cristalina do filme fino de V_2O_5 depositado em vidro <i>Corning</i> , em função da temperatura de recozimento.....	35
Figura 3.22 – Pormenor da aparente “translação” do pico de difracção máxima à medida que a temperatura de recozimento aumenta.....	36
Figura 3.23 – Evolução da estrutura cristalina do filme fino de V_2O_5 depositado em quartzo, em função da temperatura de recozimento.....	37
Figura 3.24 – Evolução da estrutura cristalina do filme fino de V_2O_5 depositado em silício monocristalino, em função da temperatura de recozimento.....	38
Figura 4.1 – Esquema de teste de um dispositivo termoeléctrico constituído apenas por dois elementos.	41
Figura 4.2 – Desenho e fotografia da máscara mecânica que foi mandada construir para o estudo das dimensões dos pares pn.	42

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Tabela resumo dos valores de espessura e hiatos energéticos calculados para cada uma das temperaturas de recozimento.	21
Tabela 3.2 – Tabela de resumo de alguns dos parâmetros obtidos na caracterização eléctrica das amostras....	22
Tabela 3.3 – Valores de rugosidade média em função da temperatura de recozimento.	24
Tabela 3.4 – Comparação das propriedades obtidas nas amostras A, B, C e Q. N.R.= Não Recozido.....	31
Tabela 3.5 – Valores de potencial termoeléctrico obtidos para cada grupo de amostras.	33
Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 4.1. De realçar que devido à espessura da máscara e ao que foi anteriormente referido para a desuniformidade do filme em grandes áreas os resultados podem estar mascarados tanto pelo efeito sombra associado à espessura da máscara como pela desuniformidade do filme.	42

Objectivos

Este trabalho teve como objectivo principal - o desenvolvimento de dispositivos termoeléctricos em filme fino, produzidos por evaporação térmica resistiva.

Para a prossecução do objectivo principal foram estudados filmes finos de óxido de vanádio depositados a partir de pós de V_2O_5 . Assim, pretendeu-se estudar as propriedades dos filmes em função do recozimento, da espessura e do tipo de substrato, para avaliar o seu desempenho como material termoeléctrico.

As propriedades dos filmes finos produzidos foram estudadas recorrendo às seguintes técnicas de caracterização: perfilometria, espectroscopia do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, difracção de raios-X, efeito de Hall, medição do potencial termoeléctrico, condutividade em função da temperatura, microscopia electrónica de varrimento e microscopia de força atómica.

Para demonstrar a aplicabilidade dos filmes estudados projectou-se um pequeno protótipo demonstrativo da viabilidade de utilização e de continuação do desenvolvimento dos filmes de V_2O_5 .

Capítulo 1 - Introdução

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 dos dispositivos termoeléctricos, assim como a descrição dos princípios físicos em que estes dispositivos se baseiam.

1.1 Termoelectricidade

O efeito termoeléctrico é normalmente descrito como um processo com dois sentidos: o aquecimento/arrefecimento de duas junções através da passagem de uma corrente eléctrica – efeito de Peltier – e a geração de uma corrente eléctrica devido a um gradiente de temperaturas – efeito de Seebeck.

1.1.1 Efeito de Peltier

O efeito de Peltier (descoberto em 1834 por Jean Charles Athanase Peltier) consiste na criação de um gradiente de temperatura entre duas junções de materiais semicondutores dissimilares (tipo-p e tipo-n) quando é mantida uma corrente eléctrica num circuito fechado criado por estes. A corrente eléctrica é gerada por electrões em materiais tipo-n e por buracos (que se deslocam no sentido contrário ao dos electrões) em materiais tipo-p [2,3].

Quando é aplicada uma diferença de potencial no dispositivo, os electrões movem-se para posições livres, como por exemplo no semicondutor tipo-p. Para que os electrões passem depois do semicondutor para o metal dos contactos é necessário que o seu nível de energia seja mais elevado, de forma a igualarem o dos electrões que já se encontram no metal. A energia extra é obtida na junção, absorvendo calor desta e, conseqüentemente, arrefecendo-a. Os buracos formados viajam então para o metal na junção quente onde recebem electrões com um nível de energia mais elevado. Nesta recombinação de cargas, os electrões libertam energia, aquecendo a junção [4].

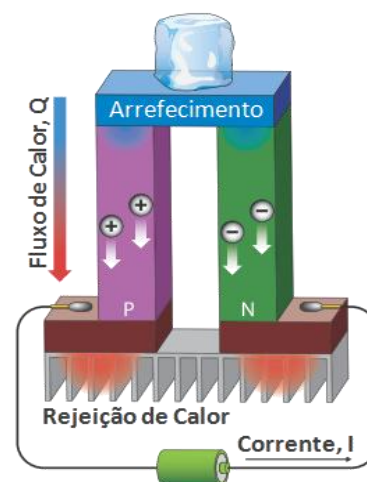


Figura 1.1 – O efeito de Peltier: a corrente eléctrica provoca o movimento das cargas entre as duas superfícies, arrefecendo um lado e aquecendo o outro. Adaptado de [5].

1.1.2 Efeito de Seebeck

Em 1821 Thomas Johann Seebeck descobriu o efeito de Seebeck que consiste na criação de uma força electromotriz, e conseqüentemente uma corrente eléctrica, num circuito fechado constituído por dois materiais condutores dissimilares – metais ou semicondutores –, quando duas junções destes são mantidas a temperaturas diferentes.

Como é esquematizado na Figura 2, na superfície aquecida (em cima) o calor fornecido às cargas provoca a difusão destas através do semicondutor, deixando os átomos a que pertenciam no lado quente do semicondutor, com uma carga contrária à sua, criando assim uma diferença de potencial que provoca o movimento de mais cargas. O equilíbrio é atingido quando o número de cargas que difundem devido à diferença de temperatura é igual às que difundem devido ao potencial eléctrico. [6]

Este movimento de cargas gera uma corrente eléctrica que pode ser utilizada para alimentar aparelhos eléctricos, constituindo assim a geração de energia pelo efeito de Seebeck [3,7]. O efeito de Seebeck relaciona portanto uma tensão eléctrica com um gradiente térmico através da expressão $V = \alpha \Delta T$, em que α é o coeficiente de Seebeck, característico de cada material.

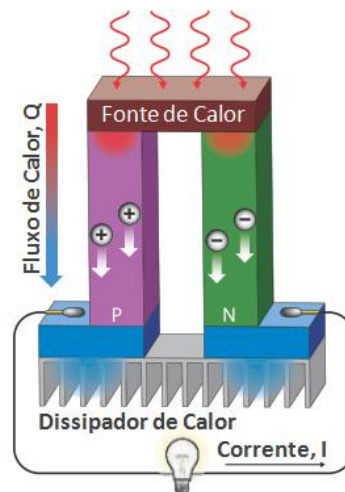


Figura 1.2 - O efeito de Seebeck: o calor na superfície superior é absorvido no emparelhamento de electrões com buracos, sendo posteriormente libertado na superfície inferior. Adaptado de [5].

1.2 Dispositivos termoelétricos convencionais

1.2.1 Constituição

Estes tipos de dispositivos baseiam-se nos efeitos de Peltier e de Seebeck – também conhecidos como efeito de Peltier-Seebeck, por serem complementares – para o seu funcionamento, dando origem a geradores eléctricos ou a sistemas de aquecimento/arrefecimento de estado sólido. O design dos dispositivos termoelétricos para aquecimento/arrefecimento ou para geração de energia eléctrica é

conceptualmente o mesmo, consistindo na disposição de várias dezenas de pares de segmentos termoelétricos ligados electricamente em série e termicamente em paralelo e organizados numa matriz,

como é mostrado na Figura 1.3. Os módulos são fechados por placas cerâmicas – na maior parte dos casos de óxido de Alumínio (Al_2O_3), devido ao seu baixo custo mas também são utilizados o nitreto de Alumínio (AlN) e o óxido de Berílio (BeO), que têm uma condutividade térmica muito maior que a do Al_2O_3 , no entanto são muito caros [8] – que permitem a transferência do calor ao mesmo tempo que funcionam como isolantes eléctricos (ver Figura 1.4).

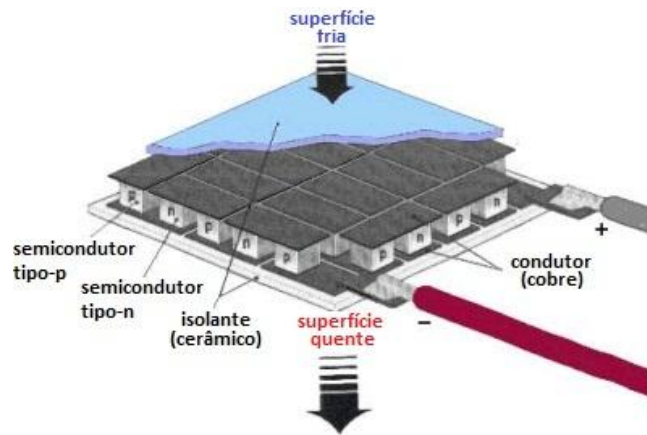


Figura 1.3 – Constituição de um módulo de Peltier. Vários pares de segmentos são ligados electricamente em série por contactos de cobre. Adaptado de [1].



Figura 1.4 – Fotografia de um módulo de Peltier. As placas cerâmicas constituem as superfícies quente e fria do dispositivo.

1.2.2 Funcionamento e aplicações

A principal área de aplicação destes dispositivos é como refrigeradores eléctricos e, através do efeito de Peltier, gerar um gradiente térmico entre as duas faces do dispositivo, estando a face fria acoplada ao sistema que se pretende refrigerar e a face quente acoplada a um dissipador e, se possível, a uma ventoinha de extracção de ar (ver Figura 1.5). A utilização de um dissipador na face quente é de elevada importância pois permite diminuir a temperatura global do dispositivo, aumentando a eficiência do mesmo como refrigerador.

Esta eficiência é normalmente utilizada na classificação de refrigeradores e indicada através de uma figura de mérito adimensional, ZT , que é definida como $ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda$, onde α é o coeficiente de Seebeck, T a temperatura absoluta, ρ a resistividade eléctrica e λ a condutividade térmica [9]. De forma a serem competitivos face aos refrigeradores convencionais de grande dimensão, é necessário que os dispositivos termoeléctricos atinjam um ZT de aproximadamente 3. Actualmente, os termoeléctricos convencionais atingem valores próximos de 1 e já existem termoeléctricos de filme fino baseados em telureto de Antimónio (Sb_2Te_3) e telureto de Bismuto (Bi_2Te_3) que atingem valores de ZT de aproximadamente 2,5 [10]. Outra forma quantitativa de classificação dos dispositivos termoeléctricos é o Factor de Potência-FP, definido por $FP = \alpha^2 / \rho$, que indica a potência eléctrica por secção de área transversal a um gradiente de temperatura conhecido [9]. A caracterização comercial dos dispositivos termoeléctricos é normalmente indicada pelos parâmetros corrente, tensão, potência e gradiente de temperatura máximos.



Figura 1.5 – Módulo de Peltier com um sistema activo de dissipação do calor da Thermaltake™, para refrigeração de componentes electrónicos como microprocessadores.

A utilização de dispositivos termoeléctricos aumenta a versatilidade de um sistema de arrefecimento/aquecimento ao permitir que, por simples inversão do sentido da corrente injectada no dispositivo, seja possível aquecer uma área que era previamente arrefecida (ou vice-versa) sem que seja necessário mudar a posição do mesmo.

Uma das possibilidades mais atractivas da utilização de dispositivos termoeléctricos é na geração de energia, mais especificamente para auto-alimentação de microsistemas [11]. Existem estudos de utilização de dispositivos termoeléctricos para aproveitamento de calor em algumas aplicações como por exemplo em automóveis, com o objectivo de recuperar energia perdida sob a forma de calor através do escape, para alimentar componentes electrónicos do carro. Um dos problemas

mencionados neste estudo diz respeito à forma dos geradores termoelétricos, que são obrigatoriamente planos e com alguma espessura que impossibilita uma melhor adaptação ao tubo de escape (ver Figura 1.6) [12]. Uma conclusão directa deste estudo é a necessidade de desenvolver as dimensões e formatos dos dispositivos termoelétricos, justificando assim a aposta no desenvolvimento destes dispositivos sob a forma de filmes finos.

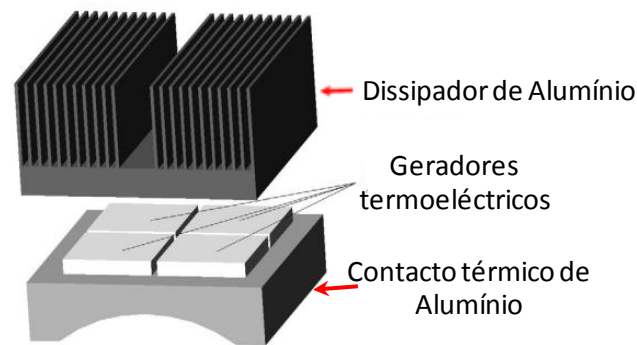


Figura 1.6 – Esquema de montagem de geradores termoelétricos no tubo de escape de um automóvel. Adaptado de [12].

A utilização dos dispositivos termoelétricos como componentes de sistemas de aquecimento/arrefecimento de pequenas dimensões já é muito expressiva, pois tem nichos de mercado não acessíveis a mais nenhum tipo de tecnologia. No entanto, isto não se verifica para dispositivos termoelétricos de elevada capacidade devido à sua baixa eficiência [3], seja como gerador de electricidade (cerca de 5% [13]) ou como sistema de arrefecimento (cerca de 12% [3]). Também os dispositivos termoelétricos de reduzida dimensão sofrem com a sua baixa eficiência, no entanto, a possibilidade de utilização destes em aplicações não disponíveis a outras tecnologias faz com que a sua utilização seja viável.

1.3 Dispositivos termoelétricos de filme fino

A viabilidade da utilização destes dispositivos seria ainda maior se tivessem uma espessura menor, mesmo que significasse alguma perda em eficiência. Já existem alguns estudos sobre o desenvolvimento de dispositivos termoelétricos de filme fino e até aplicações comerciais destes [14,15] (ver Figura 1.7), mas ainda sem grande impacto. As publicações sobre este tema centram-se principalmente no estudo dos materiais com propriedades termoelétricas que possam ser depositados sob a forma de filme fino e na optimização dos processos de deposição desses mesmos materiais.

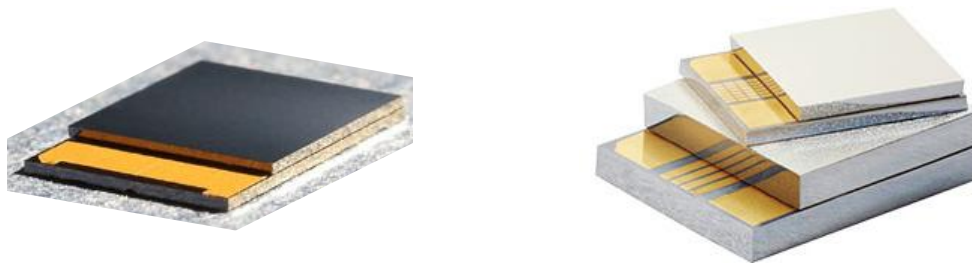


Figura 1.7 – Dispositivos termoelétricos de filme fino da empresa Micropelt™ para sistemas de arrefecimento e produção de energia eléctrica, respectivamente.

As diversas tentativas de desenvolvimento de dispositivos termoelétricos de filme fino são motivadas pelas dificuldades associadas à miniaturização dos dispositivos termoelétricos convencionais, como a elevada fragilidade destes ou o limitado número de pares p/n que é possível dispor num espaço limitado, reduzindo assim a tensão de saída destes dispositivos aquando da sua utilização como geradores. [13]

1.3.1 Materiais termoelétricos

Os materiais termoelétricos mais utilizados na produção destes dispositivos são o telureto de Antimónio (Sb_2Te_3) – semicondutor tipo-p – e o telureto de Bismuto (Bi_2Te_3) – semicondutor tipo-n – [9,16] para refrigeradores termoelétricos de filme fino; o telureto de Chumbo (PbTe) – semicondutor tipo-n – e o antimoniato de Cobalto ($CoSb_3$) – semicondutor tipo-p –, têm sido estudados no desenvolvimento de geradores termoelétricos (TEG, *Thermoelectric Generators*) de filme fino [10]. Estes são actualmente considerados materiais termoelétricos de excelência devido à sua às suas características termoelétricas (colocar os parâmetros) e por isso têm uma elevada utilização nos dispositivos termoelétricos convencionais, tanto refrigeradores como geradores [9,13,17].

Atendendo a que este trabalho vai incidir principalmente no estudo do pentóxido de vanádio (V_2O_5), a seguir faz-se um resumo do estado de desenvolvimento deste em aplicações termoelétricas. O V_2O_5 tem sido alvo de um grande número de estudos quanto às suas propriedades semicondutoras tipo-n e potenciais aplicações em dispositivos electrocrómicos ou em baterias de lítio [18], no entanto, apesar de terem sido reportadas características termoelétricas/termocrómicas interessantes [18-21], ainda não foi utilizado na produção de dispositivos termoelétricos.

A principal característica do V_2O_5 é o facto de possuir uma transição de fase semicondutor-metal (que se dá perto dos $T_c=257$ °C ou $T_c=530$ K) [21] resultante de uma transformação abrupta da sua estrutura cristalográfica – abaixo de T_c é do tipo ortorrômbica [21] (ver Figura 1.8) – que provoca tanto alterações nas suas propriedades eléctricas (transição semicondutor-isolante) como nas suas propriedades ópticas. [18]

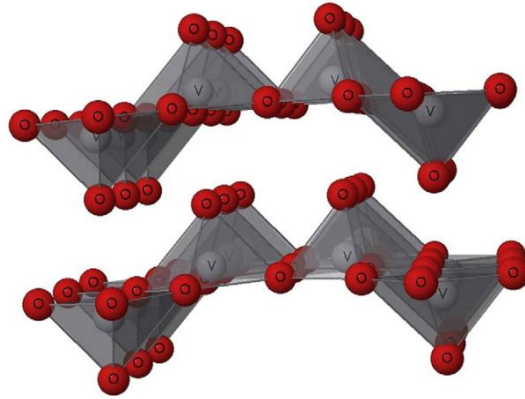


Figura 1.8 – Estrutura cristalográfica em camadas do V_2O_5 a temperaturas inferiores a T_C . As esferas vermelhas representam os átomos de Oxigênio e as cinzentas, os átomos de Vanádio. As ligações entre as camadas são feitas por ligações de van der Waals, que se encontram omitidas nesta figura. [21]

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 , como é demonstrado na Figura 1.9.

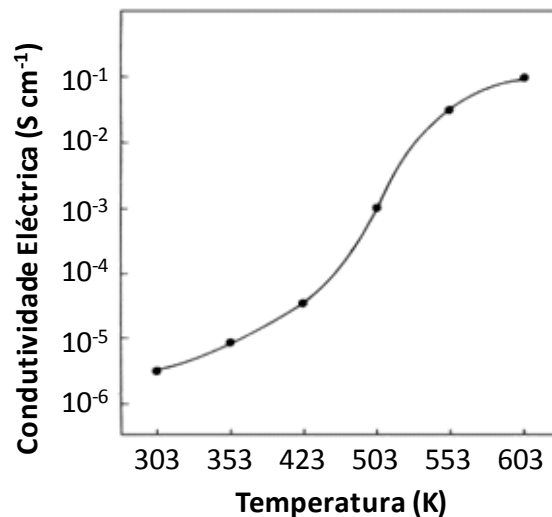


Figura 1.9 – Transição semicondutor-metal: variação da condutividade eléctrica do V_2O_5 a temperaturas de substrato próximas dos 530 K. Adaptado de [22].

A transição na estrutura cristalográfica provoca também alterações nas propriedades ópticas do V_2O_5 , no entanto não foram encontrados estudos sobre a variação dessas em dispositivos baseados no V_2O_5 , quando em funcionamento a diferentes temperaturas. Existem no entanto vários estudos sobre a influência da temperatura de substrato durante a deposição do V_2O_5 nas suas propriedades estruturais, ópticas e eléctricas [19,21,23,24].

Um dos objectivos deste trabalho é estudar as propriedades ópticas e eléctricas do V_2O_5 e ligas de V_2O_5 com outros óxidos metálicos como por exemplo ZnO e SnO, e a sua influência na temperatura de transição. Um segundo objectivo deste trabalho é a aplicação dos filmes finos estudados em elementos de Peltier de filme fino, a exemplo dos apresentados na Figura 1.10.

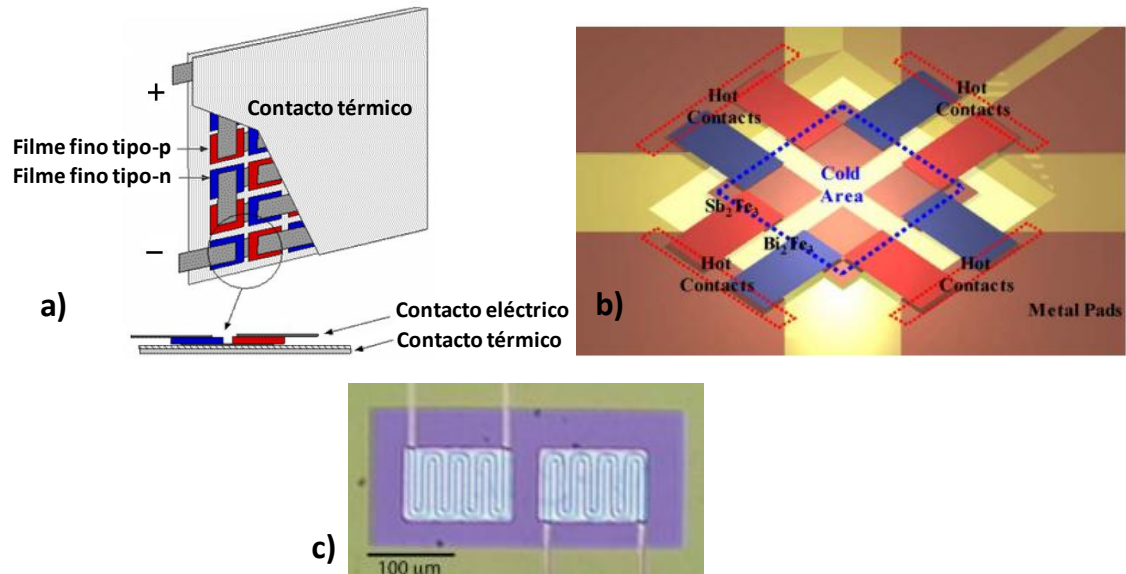


Figura 1.10 – Exemplos de design de termoelectrics de filme fino: Convencional planar, a), adaptada de [25]; Centrado, b) [16]; e em pente, c) [26].

1.3.2 Processos de deposição

Os processos de deposição de filmes finos de V_2O_5 reportados na literatura são vários e em vários tipos de substratos, tais como evaporação térmica assistida por canhão de electrões, pulverização catódica, deposição por laser pulsado, deposição química de vapor, spray pirólise, electropinning, spin coating ou sol-gel [21].

Capítulo 2 - Técnicas de deposição e de caracterização

Tal como indicado anteriormente, as amostras foram todas produzidas através de uma única técnica de deposição, a evaporação térmica resistiva. Isto deveu-se à sua baixa complexidade e, principalmente, à sua maior disponibilidade. Após deposição foram realizados diferentes tratamentos térmicos (recozimentos), com o objectivo de estudar o seu efeito nas propriedades dos filmes. Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas: perfilometria - para determinação da espessura; espectroscopia do visível e infravermelho próximo - para determinação da transmitância reflectância e hiato óptico; difracção de raios-X - para determinação das fases cristalinas presentes nos filmes finos e também fazendo variar a temperatura da amostra para determinar a evolução destas fases com a temperatura de recozimento ou ainda a determinação da temperatura a que se inicia a cristalização dos mesmos em diferentes substratos; caracterização eléctrica através do efeito de Hall - determinação da resistividade, mobilidade, concentração e tipo de portadores (nos casos em que foi possível determinar); medição do potencial termoeléctrico; condutividade em função da temperatura - determinação da condutividade eléctrica e energia de activação, permitindo ainda verificar a existência ou não de transição de fase na gama de temperaturas utilizada nas medida de condutividade; microscopia electrónica de varrimento e microscopia de força atómica - análise morfológica superficial das amostras.

2.1 Técnicas de deposição

2.1.1 Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva consiste na sublimação de material devido à passagem de uma corrente eléctrica muito elevada por um cadinho de um material refractário, onde o material sob a forma de um pó estava colocado. A passagem de corrente eléctrica na ordem dos 100 A leva ao aquecimento do material a depositar até à temperatura de evaporação do mesmo, levando a que os átomos viajem desde o cadinho até ao substrato, colocado por cima deste, onde ocorre condensação do material formando um filme fino cuja espessura vai depender do tempo de processo, do livre percurso médio dos átomos e também da temperatura do substrato. O livre percurso médio dos átomos é influenciado pelas partículas existentes no seu percurso. Assim, para que a evaporação do material



Figura 2.1 – Equipamento de evaporação térmica resistiva do DCM.

seja possível, todo este processo deve ocorrer em alto vácuo. Na Figura 2.1 mostra-se o sistema utilizado que é constituído por uma campânula de vidro onde está contido o cadinho com o material a evaporar e o substrato onde depositar. O vácuo é criado por duas bombas: uma rotatória capaz de atingir pressões na ordem dos 10^{-3} mbar e uma turbomolecular capaz de atingir a pressão de 10^{-6} mbar, necessária para que ocorra a deposição do filme fino. Esta técnica encontra-se descrita com maior pormenor em [27].

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Perfilometria

Esta técnica de caracterização baseia-se na variação do movimento de uma agulha tanto em comprimento como em altura à medida que esta realiza um movimento de varrimento da amostra. A espessura do filme é obtida através da medição da altura de um “degrau” criado no substrato com fita *Kapton*, utilizada para fixar o substrato ao porta-substratos do sistema de deposição. Os ensaios de perfilometria foram realizados utilizando num equipamento *Ambios XP-Plus 200 Stylus* (ver [27]).

2.2.2 Espectroscopia do visível e infravermelho próximo

A técnica de espectroscopia do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foi utilizada para obter os espectros de transmitância e reflectância dos filmes finos no espectro de comprimentos de onda dos 200 aos 2500 nm.

O princípio de funcionamento da técnica e o modo como são obtidos os espectros de transmitância e reflectância assim como o coeficiente de absorção e hiato óptico estão descritos em vários outros trabalhos [27-29]. Os ensaios de espectroscopia do visível e infravermelho próximo foram realizados num equipamento *Shimadzu UV 3101PC*.

2.2.3 Difracção de raios-X

Esta técnica permite determinar a estrutura cristalina de um material, a sua orientação cristalográfica preferencial e ainda o tamanho médio de grão desse mesmo material. A reflexão de um feixe de raios-X por cada um dos diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais presentes na amostra, emitido de uma fonte de posição (ângulo) conhecida, obedece à lei de Bragg que relaciona o comprimento de onda da radiação, a distância interplanar e o ângulo de incidência: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, 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 atingem o sensor em cada valor de 2θ é traduzida num gráfico de difracção de raios-X [30]. Os ensaios de difracção de raios-X foram realizados num equipamento *PANalytical XPert PRO*.

2.2.4 Resistividade e Efeito de Hall

As medidas de resistividade (ρ) e de efeito de Hall permitem a determinação de vários parâmetros das amostras, tais como a resistência folha (R_S), mobilidade de Hall (μ_H), mobilidade dos portadores de carga (μ), número de portadores maioritários por unidade de área (n_S) e número de portadores maioritários por unidade de volume (n). Para além destes parâmetros quantitativos, este ensaio permite também a determinação se os portadores de carga maioritários da amostra são electrões ou buracos. Os ensaios de resistividade e efeito de Hall foram realizados no equipamento *BioRad HL5500*.

2.2.5 Condutividade em função da temperatura

As medidas da condutividade em função da temperatura permitem determinar a energia de activação (ΔE) e a condutividade eléctrica (σ) à temperatura ambiente ($\sigma_{25^\circ\text{C}}$) e ainda detectar variações significativas na condutividade eléctrica da amostra, que podem indicar uma transição de fase. Estes parâmetros são determinados recorrendo à expressão $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ onde σ_0 é um factor pré-exponencial, ΔE a energia de activação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A técnica consiste na leitura de valores de corrente eléctrica por aplicação de uma diferença de potencial entre os contactos metálicos depositados no filme fino a estudar. Estas medições são realizadas sob vácuo primário e numa gama de temperaturas entre os 273 e 423 K. Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados em várias referências tais como [27,29].

2.2.6 Ensaio termoeléctricos

Os ensaios para determinação do coeficiente de Seebeck foram realizados recorrendo a uma montagem experimental apresentada na Figura 2.2.

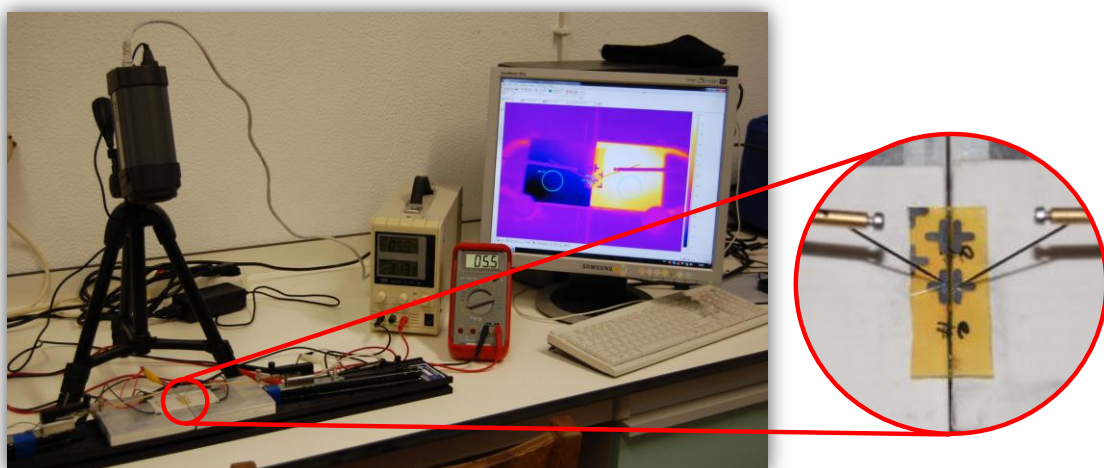


Figura 2.2 – Montagem experimental para a medição do potencial termoeléctrico

Esta montagem experimental é constituída por dois módulos de Peltier *TEC1-12707* ligados em série a uma fonte de tensão *TES-6210* de modo a que um aqueça e outro arrefeça. A amostra é colocada

em cima destes, gerando-se um gradiente de temperatura entre os contactos de alumínio depositados nesta. A diferença de potencial gerada por este gradiente de temperaturas é medida através de pontas de prova ligadas a um multímetro *ISO-TECH IDM93*. O lado quente da amostra encontra-se ligado ao terminal positivo e o lado frio ao terminal negativo. O gradiente de temperatura é controlado em tempo real por uma câmara térmica *FLIR SC305* ligada a um computador onde está instalado o software *ThermaCAM Researcher Pro* (ver Figura 2.3).

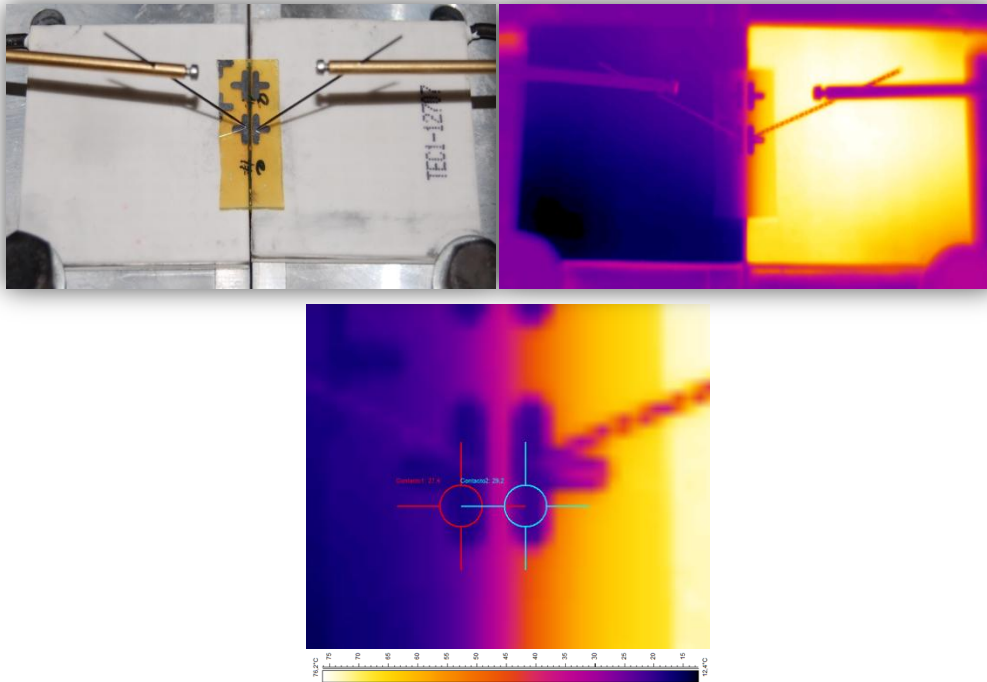


Figura 2.3 – Fotografia e termografia de uma das amostras com contactos eléctricos de alumínio. Esta encontra-se em cima de dois módulos de Peltier que geram o gradiente térmico na amostra: um dos contactos é arrefecido (na termografia, à esquerda, sobre a placa cerâmica a azul) e o outro é aquecido (na termografia, à direita, sobre a placa cerâmica a amarelo). É possível ver também as pontas de prova que permitem o controlo da diferença de potencial gerada pelo filme fino de V_2O_5 , entre os dois contactos eléctricos. Em baixo é apresentada uma ampliação da termografia na zona dos contactos, com indicação dos pontos em que é medida a temperatura nestes. O gradiente térmico entre os dois contactos é de cerca de 2 °C.

Embora esta montagem experimental não seja a mais adequada para uma determinação exacta do potencial termoeléctrico, é eficaz para o trabalho em causa pois permite comparar o comportamento termoeléctrico das diferentes amostras produzidas.

2.2.7 Microscopia electrónica de varrimento

Esta técnica permite obter imagens de alta resolução da superfície da amostra a analisar por incidência de um feixe de electrões dentro de uma câmara de vácuo. A interacção deste feixe com a superfície da amostra provoca a emissão de partículas (fotões, electrões) que são detectadas e utilizadas tanto na geração de uma imagem. Os ensaios de microscopia electrónica de varrimento foram realizados no equipamento *CrossBeam Workstation (SEM-FIB) – Zeiss Auriga*. Mais detalhes sobre a técnica ver por exemplo [31].

2.2.8 Microscopia de força atómica

Esta técnica baseia-se de um modo geral no movimento de uma ponta que varre a área desejada da superfície da amostra a estudar e que, por medição tanto do movimento dessa ponta como das forças de interacção (atractivas ou repulsivas) com a superfície, permite a construção de uma imagem tridimensional dessa área. Os ensaios de microscopia de força atómica foram realizados no equipamento *Asylum MFP3D* presente. Mais detalhes sobre a técnica consultar por exemplo [32].

Capítulo 3 - Apresentação e Discussão de Resultados

O processo de deposição utilizado neste trabalho foi a evaporação térmica resistiva. Como referido anteriormente este processo foi utilizado por ser o mais disponível, mas em termos de reprodutibilidade dos filmes produzidos não é o melhor processo. Assim optou-se por estudar com maior detalhe o pentóxido de vanádio (V_2O_5) e avaliar a sua reprodutibilidade neste sistema de evaporação térmica resistiva, estudar o efeito do recozimento e ainda o efeito do substrato nesse mesmo recozimento. Em termos de processo este foi realizado sempre do mesmo modo (no que foi possível controlar): a pressão inicial da câmara variou entre 5×10^{-6} mbar e 8×10^{-6} mbar, a corrente do cadinho variou entre 80 A e 110 A e o tempo de deposição variou entre 6 e 10 minutos, a quantidade de material utilizada em cada deposição foi mantida igual e os cadinhos de tungsténio (W) utilizados tinham sempre as mesmas especificações (dimensões e resistência). Como substratos utilizaram-se o vidro *Corning*, silício monocristalino e quartzo e a deposição ocorreu sem aquecimento do substrato. O recozimento das amostras foi realizado num equipamento *Nabertherm L 3/11/B180* e mantendo sempre os mesmos parâmetros: foi realizado à pressão atmosférica, velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar mantido durante uma hora.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto ao efeito do recozimento, à reprodutibilidade e ao tipo de substrato.

3.1 Influência do recozimento

Dado que o sistema de deposição não permite aquecer o substrato, optou-se por estudar a influência do recozimento das amostras após deposição sem aquecimento do mesmo. Para que fosse possível avaliar o efeito do recozimento, este foi realizado a diferentes temperaturas, em amostras individuais. Isto é, na mesma deposição foram produzidas oito amostras e cada uma delas foi recozida a uma temperatura diferente, deixando uma sem tratamento térmico. A gama de temperaturas utilizada variou de 100 até os 700 $^\circ\text{C}$. Esta gama de temperaturas foi escolhida tendo em conta que na literatura é referida uma transição de estrutura do V_2O_5 para temperaturas da ordem dos 250 $^\circ\text{C}$. Mas optou-se ainda por verificar quais as modificações do material a temperaturas superiores. Como tal, o limite de temperatura de 700 $^\circ\text{C}$ teve em conta o ponto de amolecimento do substrato utilizado.

Na Figura 3.1. mostram-se as fotografias das diferentes amostras recozidas. É notória a alteração na cor das mesmas com a temperatura de recozimento: a partir da temperatura de 600 $^\circ\text{C}$ existe uma clara mudança do amarelo para o branco.

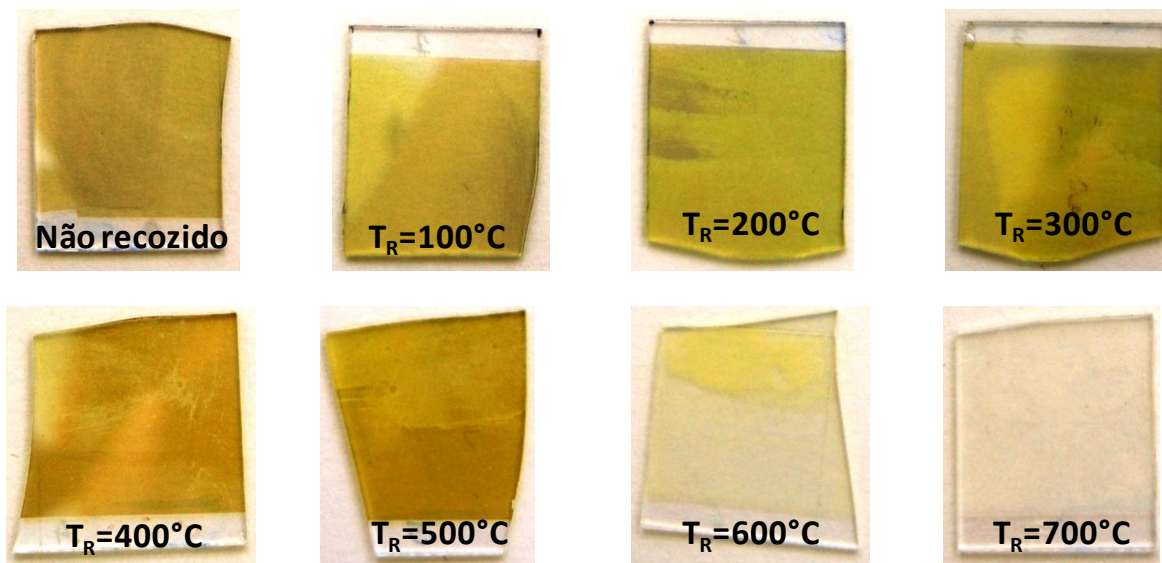


Figura 3.1 – Fotografias das amostras em função da temperatura de recozimento.

Na Figura 3.2 é mostrada a influência da temperatura de recozimento na morfologia superficial. Na Figura 3.2 a) pode observar-se a superfície muito lisa e compacta de uma amostra não recozida, típica de uma estrutura amorfa, enquanto a Figura 3.2 b) mostra uma amostra recozida a 700 °C, onde são evidentes estruturas cristalinas distribuídas ao longo da amostra.

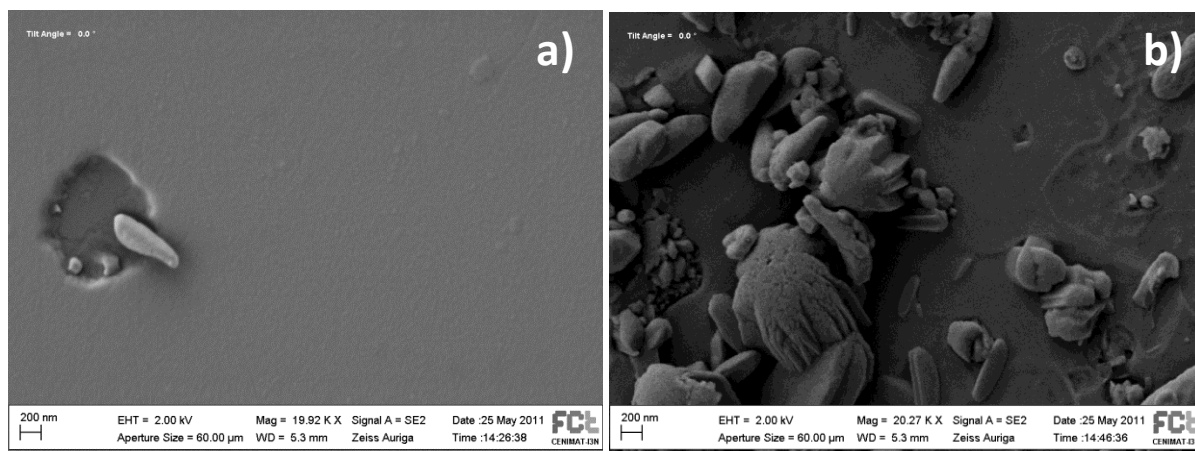


Figura 3.2 – Imagens obtidas por SEM de: a) uma amostra de V_2O_5 recozida à temperatura de 300 °C, com uma ampliação de 20.000x; b) uma amostra de V_2O_5 recozida a 700 °C, com uma ampliação de 20.000x.

A temperatura de recozimento tem um efeito no aspecto visual das amostras que se reflecte numa alteração estrutural das mesmas. No que segue é avaliada a influência da temperatura nas propriedades electro-ópticas, estruturais e morfológicas das amostras.

3.1.1 Propriedades ópticas

As Figura 3.3 e Figura 3.4 mostram a influência da temperatura do recozimento na transmitância e reflectância das amostras de V_2O_5 . Os espectros foram obtidos sem utilização de vidro de referência pelo que os valores apresentados incluem os valores de transmitância e reflectância do vidro *Corning*. Genericamente, observa-se que as amostras possuem uma transmitância acima dos 60 % na gama de comprimentos de onda dos 600 até aos 2500 nm para temperaturas de recozimento inferiores a 700 °C. Em termos de reflectância esta é inferior a 30 % (valores máximos), sendo a média inferior a 20 %. O aumento da temperatura de recozimento contribui para uma diminuição da transmitância média da amostra de cerca de 75 % para cerca de 65 %. A amostra recozida a 700 °C apresenta uma redução nos valores de transmitância abaixo de 1250 nm, acompanhada em simultâneo por um reflectância muito baixa. Tal indicia uma absorção bastante elevada. No entanto a amostra é constituída por cristais quase isolados e tal pode contribuir para difractar a luz e consequentemente diminuir a transmitância directa medida pelo espectrofotómetro.

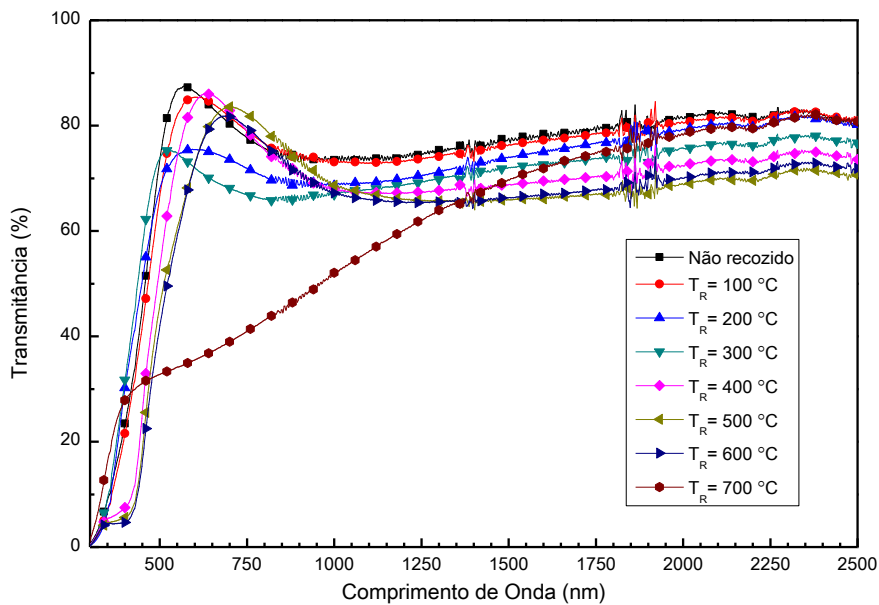


Figura 3.3 – Espectro de transmitância das amostras recozidas a diferentes temperaturas.

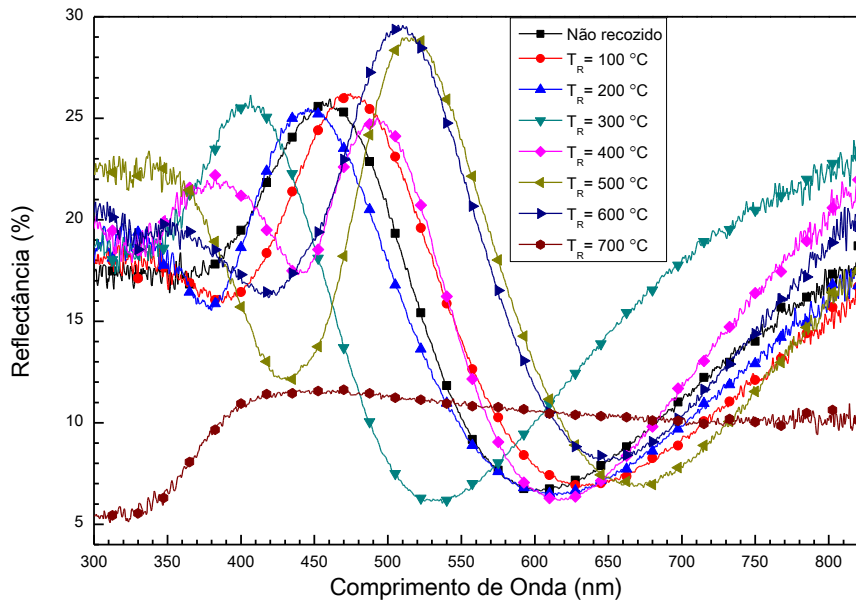


Figura 3.4 – Espectro de reflectância das amostras recozidas a diferentes temperaturas.

A ampliação da Figura 3.3 na região em que as amostras começam a absorver radiação, realça o efeito da temperatura de recozimento, tal como se pode observar na Figura 3.5. É notório que o grupo constituído pelas amostras sem recozimento e com recozimento até 400 °C começam a absorver para comprimentos de onda na gama de 350 e 550 nm enquanto as amostras com recozimento de 400, 500 e 600 °C começam a absorver na gama de 450 e 550 nm, apresentando a seguir um patamar com transmitância na ordem dos 10 % entre 350 e 450 nm absorvendo depois toda a radiação.

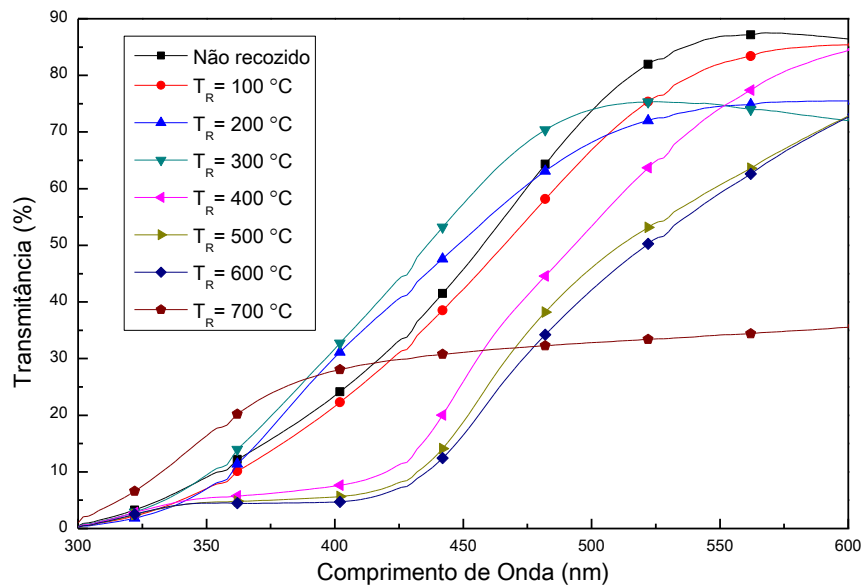


Figura 3.5 – Ampliação do espectro de transmitância entre os 300 e 600 nm das amostras recozidas a diferentes temperaturas.

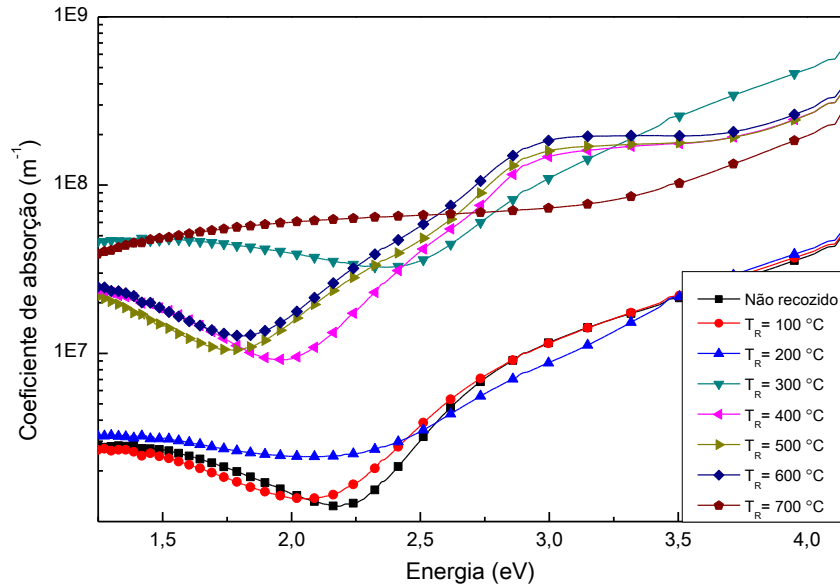


Figura 3.6 – Variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton das amostras recozidas a diferentes temperaturas.

Através da Figura 3.6 é possível verificar que algumas amostras apresentam mais do que um hiato óptico cujos valores calculados através da variação de $(ahv)^2$ em função de hv são apresentados na Tabela 3.1. As amostras apresentam em geral dois hiatos: um próximo dos 3.7-3.8 eV e outro próximo dos 2.3-2.4 eV, para temperaturas de recozimento até 500 °C. Acima desta temperatura apresentam apenas um hiato próximo de 3 eV.

Tabela 3.1 – Tabela resumo dos valores de espessura e hiatos energéticos calculados para cada uma das temperaturas de recozimento.

T_R (°C)	Espessura (Å)	Hiato energético (eV)
Não recozido	1188	2,39
		3,72
100	1235	2,37
		3,73
200	1273	2,45
		3,65
300	1104	2,38
		3,75
400	1019	2,49
		3,85
500	1116	2,25
		3,85
600	1580	2,97
700	1689	3,05

3.1.2 Propriedades eléctricas

A caracterização eléctrica das amostras consistiu em medidas de condutividade eléctrica em função da temperatura, ensaios de efeito de Hall e em ensaios termoeléctricos.

Na Figura 3.7, mostra-se a variação da condutividade em função da temperatura. Todas as amostras apresentam um comportamento típico de um material semiconductor. As amostras recozidas a mais de 200°C apresentam uma condutividade consideravelmente mais elevada, exceptuando a amostra recozida a 700 °C.

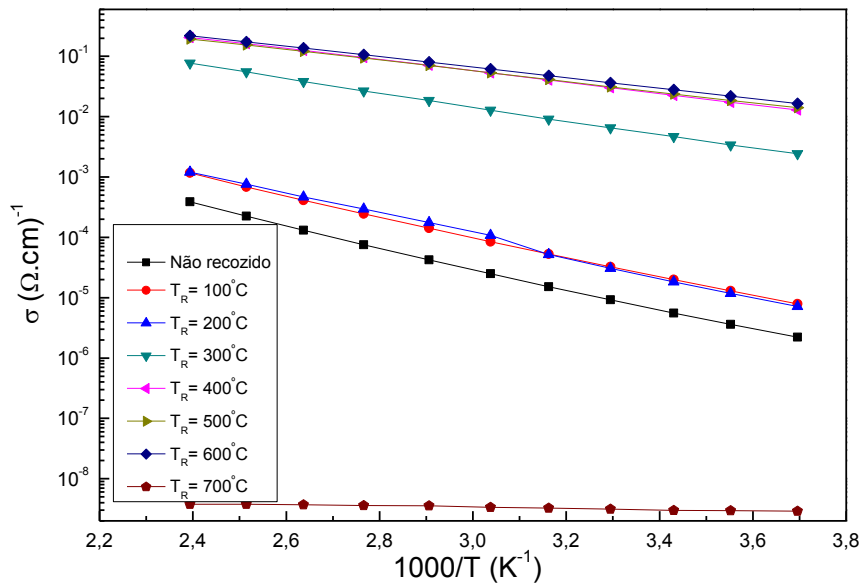


Figura 3.7 – Condutividade em função da temperatura em função da temperatura de recozimento.

Tabela 3.2 – Tabela de resumo de alguns dos parâmetros obtidos na caracterização eléctrica das amostras.

T_R (°C)	Espessura(Å)	ΔE (eV)	σ (T=300K) ($\Omega.cm$) ⁻¹	μ (cm ² /Vs)	N (cm ³)	S (mV/K)
Não recozido	1083	0,34	$1,1 \times 10^{-5}$	-	-	0,0
100	1153	0,33	$3,7 \times 10^{-5}$	-	-	-0,1
200	1156	0,34	$3,6 \times 10^{-5}$	0,3	$8,2 \times 10^{14}$	-0,3
300	871	0,19	$1,1 \times 10^{-2}$	14,0	$6,0 \times 10^{14}$	0,7
400	1641	0,18	$3,2 \times 10^{-2}$	4,9	$1,3 \times 10^{16}$	2,4
500	1718	0,17	$3,4 \times 10^{-3}$	0,1	$1,3 \times 10^{18}$	2,5
600	1580	0,17	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$-2,6 \times 10^{19}$	3,3
700	1689	0,02	$3,2 \times 10^{-9}$	-	-	0,0

Em termos eléctricos, até aos 300 °C as amostras apresentam um carácter semiconductor com uma energia de activação de cerca de 0.3 eV e condutividade da ordem dos 10^{-5} (Ωcm)⁻¹. Para temperaturas acima de 300 °C a recristalização dos filmes finos conduz a um aumento na condutividade para valores da ordem dos 10^{-2} (Ωcm)⁻¹ e diminuição nos valores da energia de

activação para 0.2 eV. A mobilidade varia significativamente com a temperatura de recozimento acompanhada de uma variação na concentração de portadores. Esses portadores são para as amostras recozidas a 200, 300, 400 e 500 °C principalmente tipo-p e nas amostras recozidas a 600 °C tipo-n. Porém, segundo os valores do potencial termoelétrico, as amostras recozidas a temperaturas superiores a 300 °C têm características tipo-n (diferença de potencial positiva) enquanto abaixo dessa temperatura (e sem recozimento), este ou não é mensurável com o multímetro ou então é negativo. Os valores considerados como mais correctos são os do potencial termoelétrico uma vez que os valores de resistividade estão muito próximos do limite do equipamento de efeito de Hall, levando a uma grande incerteza quanto ao tipo de portadores.

3.1.3 Propriedades estruturais

O efeito da temperatura de recozimento nas propriedades estruturais das amostras foi estudado através de ensaios de difracção de raios-X. Apenas são apresentados os resultados das amostras recozidas a temperaturas superiores a 400 °C (inclusive) pois a temperaturas inferiores as amostras são completamente amorfas.

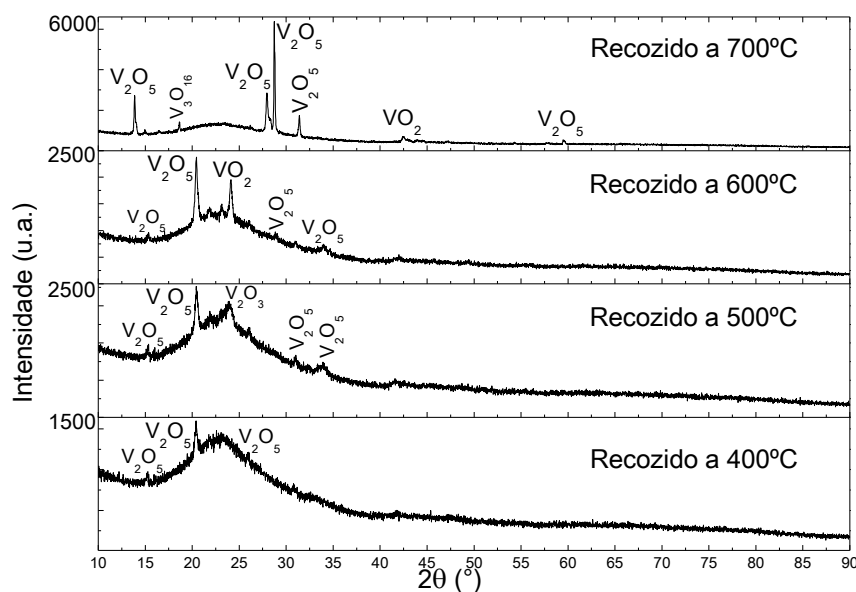


Figura 3.8 – Espectros de difracção de raios-X da evolução da estrutura da amostra em função da temperatura de recozimento.

O pico de difracção associado aos planos (010) do V_2O_5 localizado a 20° de 2θ , é predominante observando-se ainda um pequeno pico a 15° relacionado com os planos (200) nas amostras recozidas a 400 °C. Nas amostras recozidas a 500 °C o pico (010) aumenta de intensidade, o pico (200) mantém-se e é notório a difracção dos planos (012) de uma outra fase o V_2O_3 , a 23° . As amostras recozidas a 600 °C apresentam os mesmos picos de difracção do V_2O_5 com um aumento do pico (010) e do pico que a 500 °C estava associado à difracção dos planos (012) do V_2O_3 que está agora associado aos planos (201) do VO_2 . A 700 °C nota-se um predomínio da fase V_2O_5 com diferentes picos de difracção: o (100) a 14° , o (011) a 28° , o (200) a $28,3^\circ$ e o (201) a 31° , sendo a difracção dos planos (201) a predominante. Um outro aspecto a realçar é o facto da bossa associada a material

amorfo continuar visível até temperaturas de recozimento da ordem dos 700 °C para a qual o material constituinte do filme se encontra praticamente todo cristalizado.

3.1.4 Morfologia

A morfologia superficial de quatro amostras representativas da influência da temperatura de recozimento está indicada nas imagens da Figura 3.9 a), b), c) e d), respectivamente para amostras não recozida, recozida a 300 °C, 600 °C e 700 °C. A escala dos *zz* não é coincidente nas quatro imagens, no entanto a rugosidade média (R_m) obtida e indicada na Tabela 3.3 evidencia claramente um aumento da rugosidade com a temperatura de recozimento.

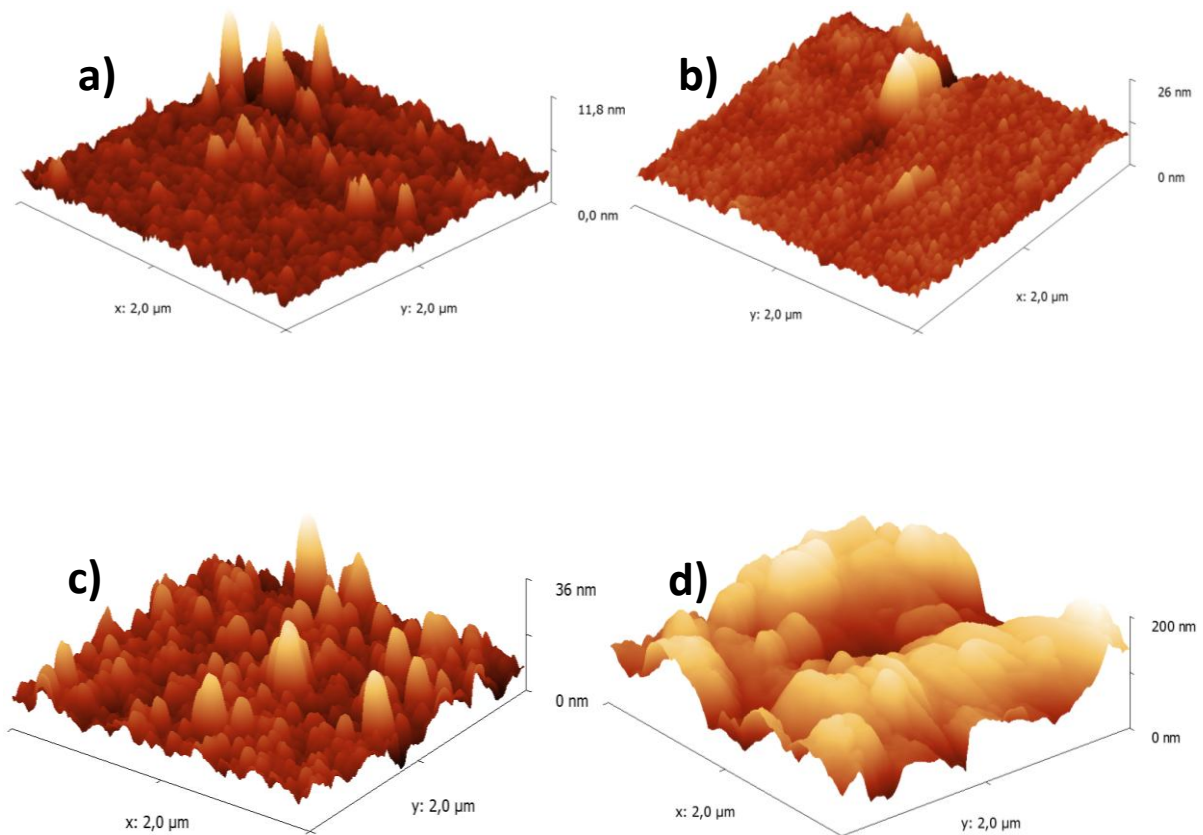


Figura 3.10 – Representação tridimensional dos valores obtidos no canal *HeightRetrace* do ensaio de AFM às amostras: a) não recozida; b) recozida a 300 °C; c) recozida a 600 °C; d) recozida a 700 °C.

Tabela 3.3 – Valores de rugosidade média em função da temperatura de recozimento.

T_R (°C)	R_m (nm)
Não recozido	0,24
300	0,45
600	0,76
700	2,40

Analisando os resultados obtidos por AFM, DRX e ainda os de SEM da Figura 3.2, concluímos que o recozimento das amostras de V_2O_5 promove a recristalização destas sendo os filmes formados principalmente por cristais de V_2O_5 com uma orientação preferencial segundo (010). Essa orientação preferencial muda para $(20\bar{1})$ a temperaturas da ordem dos 700 °C. As amostras recozidas a 500 °C apresentam também uma fase distinta V_2O_3 correspondendo a uma redução de oxigénio e consequente transformação cristalográfica. A 600 °C essa fase transforma-se em VO_2 , indicando uma mudança de estrutura ainda que incompleta, isto é, o filme continua a ser constituído maioritariamente por V_2O_5 .

3.2 Reprodutibilidade

De modo a averiguar a reprodutibilidade dos resultados obtidos no primeiro grupo de amostras, foram realizadas duas novas deposições de V_2O_5 que deram origem a dois novos grupos de amostras, os quais foram sujeitos a praticamente todos os ensaios de caracterização utilizados no grupo inicial. Este grupo foi denominado de A e os dois novos grupos foram denominados de B e C, respectivamente.

O estudo da reprodutibilidade dos resultados depende da uniformidade da deposição dos filmes finos de V_2O_5 por evaporação térmica resistiva. Assim, foi feito um pequeno estudo da variação da espessura deste num substrato de vidro.

Adicionalmente foi realizado um estudo das propriedades ópticas dos filmes finos depositados em quartzo. Este estudo teve como objectivo averiguar se o hiato óptico determinado através do espectro de transmitância estaria a ser influenciado pela absorção do vidro na região do ultravioleta. O quartzo foi o substrato escolhido pois este apenas absorve radiação com comprimentos de onda menores que 200 nm. O grupo de amostras com quartzo como substrato foi denominado de grupo Q.

Neste capítulo são apresentados e comparados os resultados obtidos na caracterização óptica (transmitância) dos quatro grupos de amostras e na caracterização eléctrica (potencial termoeléctrico, condutividade em função da temperatura, efeito de Hall) dos três grupos iniciais de amostras.

3.2.1 Uniformidade da deposição dos filmes finos de V_2O_5

A desuniformidade dos filmes produzidos origina muitas vezes variações dos resultados nas amostras produzidas na mesma deposição. De forma a averiguar quanto à uniformidade da deposição dos filmes finos produzidos, realizou-se uma deposição de um filme fino de V_2O_5 num substrato de vidro com dimensões 100x100 mm. Este foi dividido em oito zonas com dimensão igual, nas quais tinha sido criado um degrau através da utilização de fita *Kapton* para fixar o substrato ao porta-substratos. Esse degrau serviu para determinar a espessura do filme nas diferentes regiões do substrato tal como se mostra na Figura 3.11.

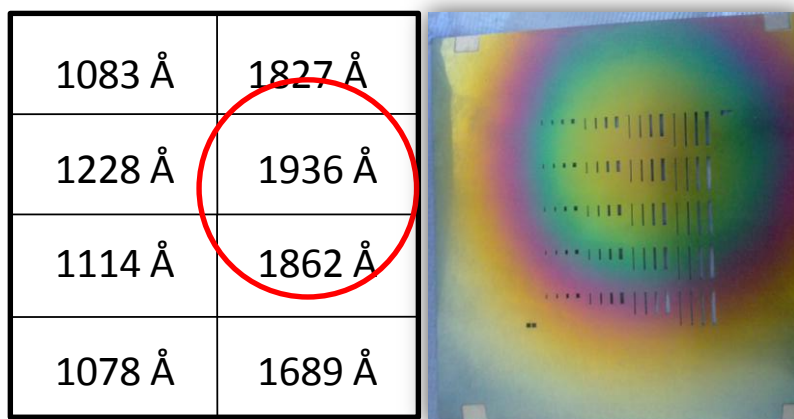


Figura 3.11 – Esquema das espessuras obtidas para cada zona do substrato com indicação do local de maior incidência do material durante a deposição e fotografia de uma máscara mecânica que foi utilizada numa deposição realizada no mesmo sistema onde foi feito este estudo.

A variação da espessura na mesma deposição foi de 858 Å o que é muito relevante, pois corresponde a pouco menos de metade da espessura máxima medida. Esta variação é ainda mais relevante quando se tem em atenção o tamanho da zona de deposição máxima em relação ao tamanho da máscara, pois permite perceber – a par com as medidas de perfilometria – as desuniformidades na distribuição do material no substrato.

3.2.2 Transmitância

Os gráficos das Figura 3.12 até Figura 3.14 mostram o efeito da temperatura de recozimento na transmitância para os diferentes grupos de amostras de V_2O_5 .

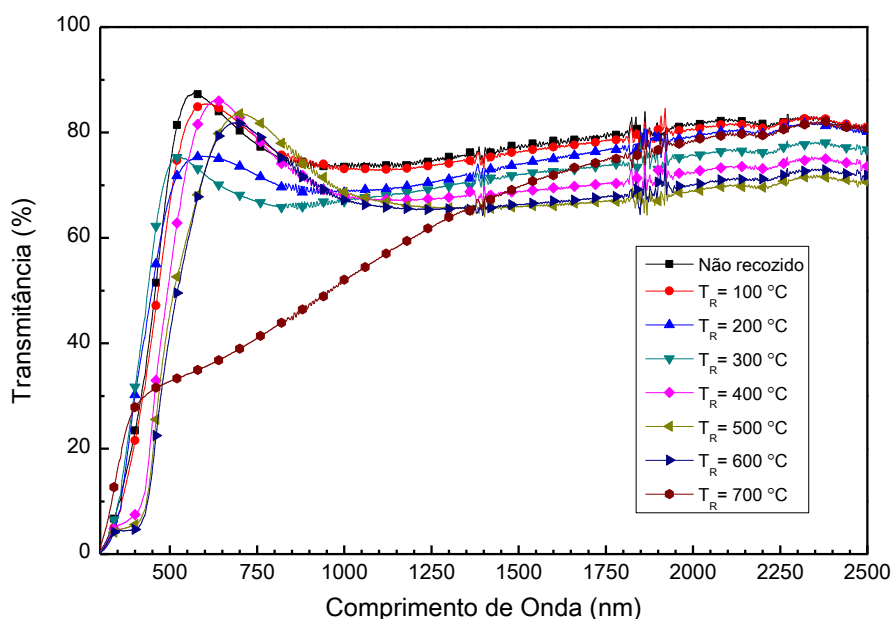


Figura 3.12 – Espectro de transmitância das amostras, recozidas a temperaturas diferentes, pertencentes ao grupo A.

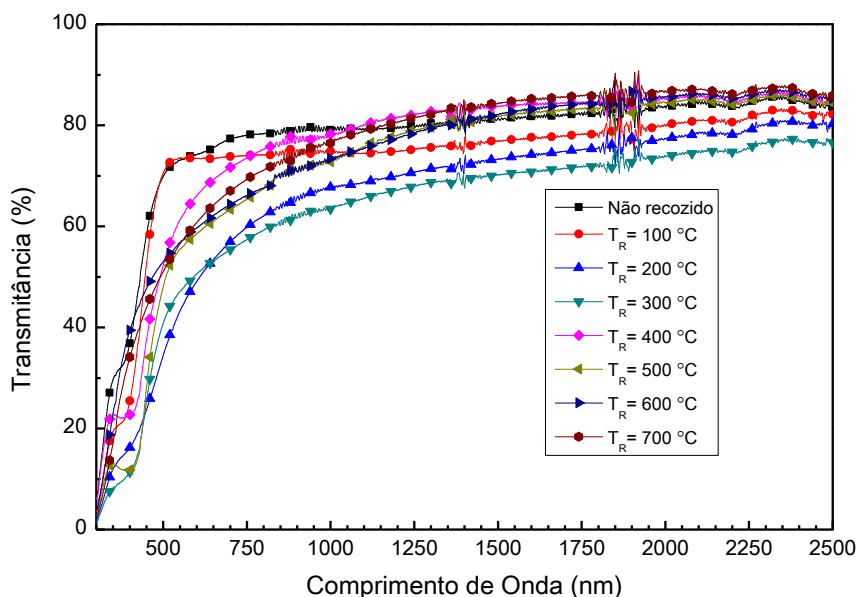


Figura 3.13 – Espectro de transmitância das amostras, recozidas a temperaturas diferentes, pertencentes ao grupo B.

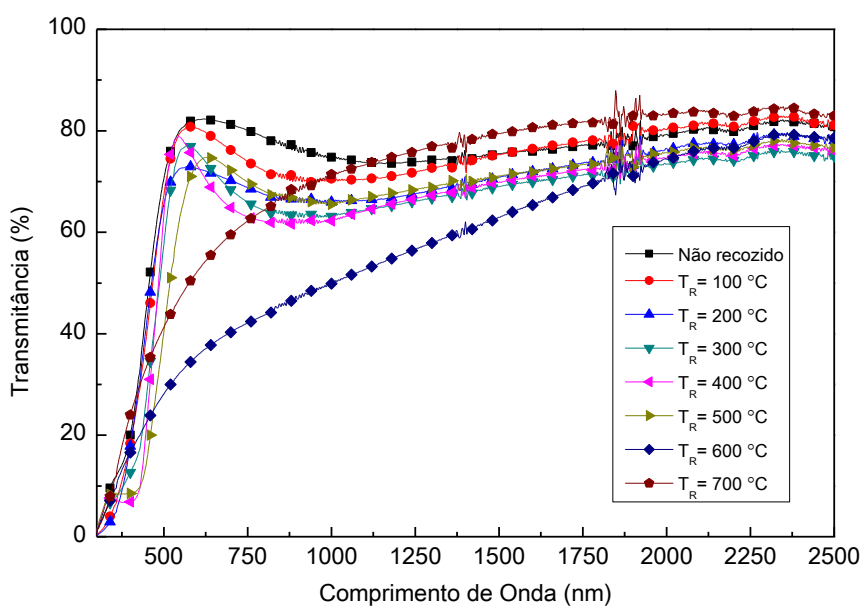


Figura 3.14 – Espectro de transmitância das amostras, recozidas a temperaturas diferentes, pertencentes ao grupo C.

Por comparação dos espectros de transmitância dos três grupos de amostras, é possível concluir que existe alguma reprodutibilidade nas características ópticas, nomeadamente na transmitância média na gama de comprimentos de onda entre 750 e 2500 nm. Apesar das diferenças observadas nos espectros de transmitância entre os diferentes grupos de amostras, de um modo geral verifica-se que as amostras recozidas até 400 °C tem uma transmitância mais elevada que as restantes nessa gama de comprimentos de onda. Na gama de comprimentos de onda entre 300 e 750 nm em geral verifica-se que as amostras começam a absorver radiação em comprimentos de onda superiores à medida que a temperatura de recozimento aumenta, revelando assim uma maior absorção por parte do material para comprimentos de onda na gama do visível. As diferenças observáveis podem estar relacionadas com a variação na espessura dos filmes finos (ver Tabela 3.2).

A Figura 3.15 mostra a variação do valor dos hiatos energéticos dos diferentes grupos de amostras (A, B e C) para cada uma das temperaturas de recozimento. Apesar da dispersão dos hiatos para as diferentes temperaturas, foram determinados dois hiatos: um para valores entre 2.2 e 2.5 eV e outro com valores entre os 3.6 e 3.9 eV. Excepto nas amostras recozidas a 600 e 700 °C, em que a dispersão é muito grande, os hiatos estão sempre compreendidos naquela gama de energias para todas as amostras produzidas. Tal revela que existe alguma reprodutibilidade das amostras mesmo considerando a elevada desuniformidade das espessuras. Para as temperaturas de 600 e 700 °C não só a desuniformidade mas também a heterogeneidade das amostras pode contribuir para a dispersão dos valores dos hiatos.

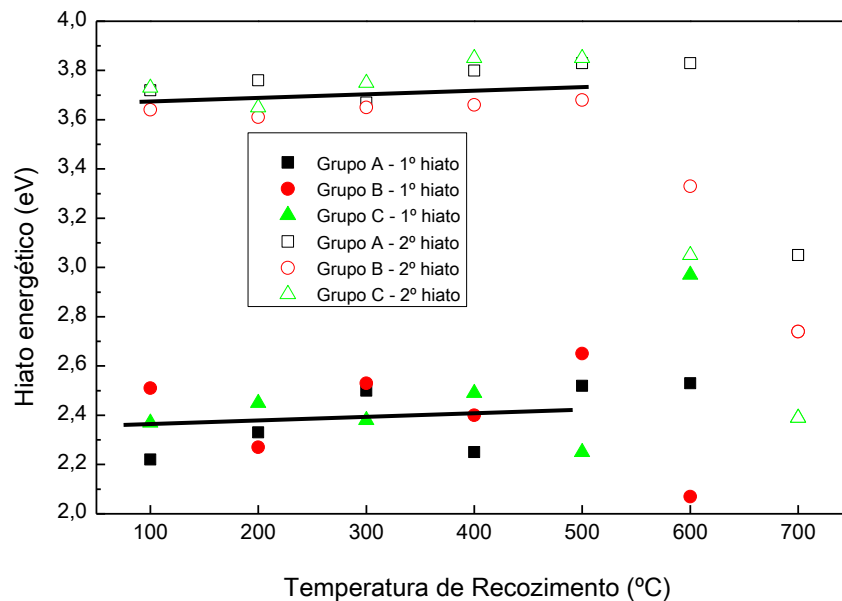


Figura 3.15 – Distribuição dos hiatos energéticos em função da temperatura de recozimento, para cada amostra. São apresentados os valores de ambos os hiatos energéticos encontrados, quando aplicável, assim como uma possível recta de tendência dos mesmos.

3.2.3 Condutividade em função da temperatura

A variação da condutividade para os diferentes grupos de amostras A, B e C está representada nas Figura 3.16 a Figura 3.18.

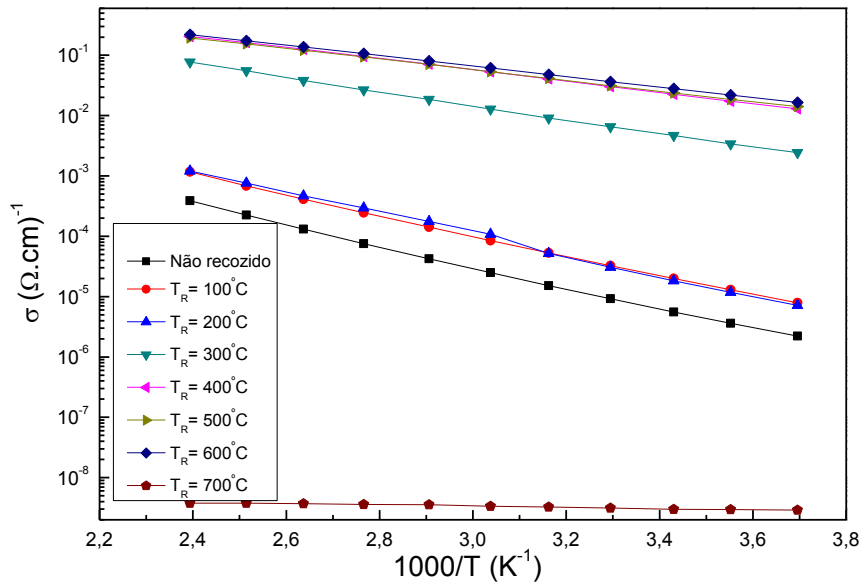


Figura 3.16 – Condutividade em função da temperatura das amostras pertencentes ao Grupo A, em função da temperatura de recozimento.

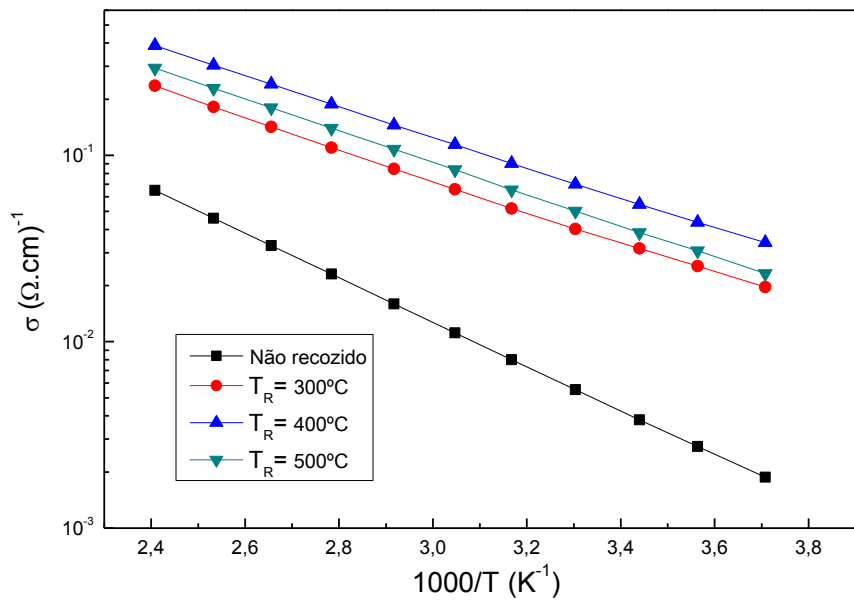


Figura 3.17 – Condutividade em função da temperatura das amostras pertencentes ao Grupo B, em função da temperatura de recozimento.

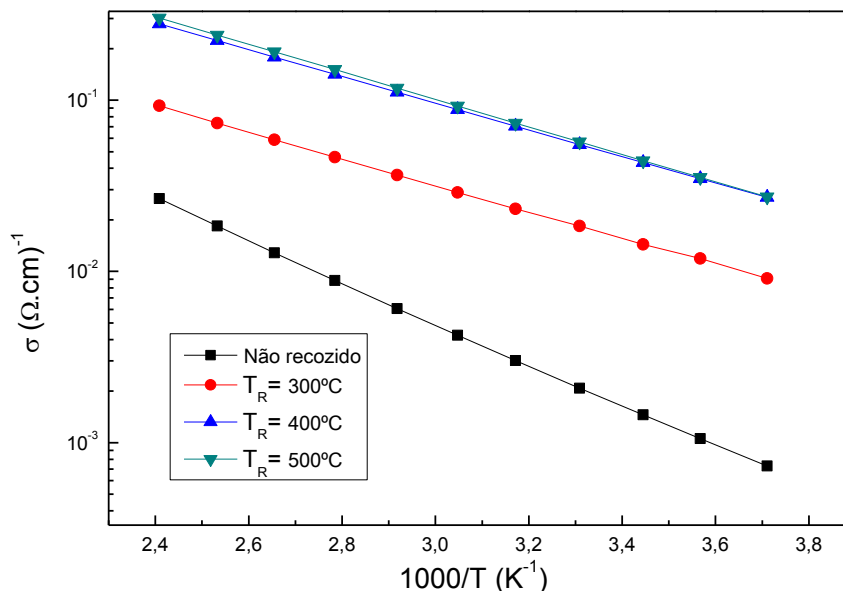


Figura 3.18 – Conduktividade em função da temperatura das amostras pertencentes ao Grupo C, em função da temperatura de recozimento.

Os resultados obtidos mostram a mesma tendência em todos os grupos de amostras, isto é, um aumento da conduktividade com o aumento da temperatura de recozimento, com valores máximos à temperatura ambiente da ordem dos $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Tal demonstra uma boa reprodutibilidade das propriedades eléctricas das amostras apesar de algum erro na espessura devido à desuniformidade dos filmes. Na Tabela 3.4 estão indicados os valores das propriedades eléctricas (conduktividade à temperatura ambiente, energia de activação, mobilidade de Hall e concentração de portadores) obtidas nos diferentes grupos de amostras. A análise da Tabela 3.4 permite notar alguns aspectos importantes quanto à reprodutibilidade de resultados:

- O valor dos hiatos apresentam alguma dispersão mas situam-se em valores compreendidos entre os 2.2 eV e os 2.5 eV, para essa dispersão contribuem as desuniformidades dos filmes e os erros inerentes à determinação da espessura e também ao cálculo do hiato. Mas globalmente podemos afirmar que existe reprodutibilidade das amostras dentro de um certo intervalo de valores;
- O mesmo se pode dizer no caso da energia de activação e conduktividade. Estes valores são tendencialmente inferiores – energia de activação – e superiores – conduktividade – para amostras recozidas na gama de temperaturas de 300 a 500 °C, o que se verifica para todos os grupos (A, B e C) de amostras;
- Os valores de mobilidade e concentração de portadores são os menos reprodutíveis, a razão prende-se com o facto da resistividade das amostras ter valores que estão muito próximos do limite de funcionamento do equipamento, o que gera resultados pouco fiáveis. Assim, quer a mobilidade quer a concentração de portadores apresentam dispersão de valores muito elevada e o mesmo se verifica para o tipo de portadores. Excepto para as amostras recozidas a 300 °C em que o tipo de portadores foi sempre o mesmo, tipo-p, nas outras oscila entre tipo-p e tipo-n.

Tabela 3.4 – Comparação das propriedades obtidas nas amostras A, B, C e Q. N.R.= Não Recozido.

T_R (°C)	Espessura (Å)				Hiato energético (eV)				Energia de activação (eV)			Condutividade (T=300K) ($\Omega.cm$) ⁻¹			μ (cm ² /Vs)			N (cm ³)		
	A	B	C	Q	A	B	C	Q	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
N.R.	1083	625	1188	390	2,31	2,74	2,39	2,75	0,34	0,23	0,23	$1,1 \times 10^{-5}$	$6,18 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-
100	1153	696	1235	448	2,22	2,51	2,37	2,88	0,33	-	-	$3,7 \times 10^{-5}$	-	-	-	16,4	0,95	-	$1,5 \times 10^{15}$	$-1,7 \times 10^{14}$
200	1156	910	1273	466	2,33	2,27	2,45	2,92	0,34	-	-	$3,6 \times 10^{-5}$	-	-	0,32	1,55	5,83	$8,2 \times 10^{14}$	$-3,8 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{14}$
300	871	992	1104	419	2,50	2,53	2,38	2,59	0,19	0,16	0,15	$1,1 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	14,00	0,36	0,15	$6,0 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{17}$	$5,7 \times 10^{17}$
400	1641	462	1019	380	2,25	2,40	2,49	2,34	0,18	0,16	0,15	$3,2 \times 10^{-2}$	$7,6 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-2}$	4,94	0,11	0,02	$1,3 \times 10^{16}$	$-2,9 \times 10^{18}$	$1,2 \times 10^{19}$
500	1718	476	1116	438	2,52	2,65	2,25	2,37	0,17	0,17	0,16	$3,4 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-2}$	0,12	1,80	0,03	$1,3 \times 10^{18}$	$-1,2 \times 10^{17}$	$-6,4 \times 10^{18}$
600	1580	957	1200	500	2,53	2,07	2,97	2,22	0,17	-	-	$3,9 \times 10^{-2}$	-	-	$3,74 \times 10^{-2}$	-	-	$-2,6 \times 10^{19}$	-	-
700	1689	1490	1400	-	3,05	2,74	2,39	1,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.2.4 Potencial termoeléctrico

A determinação do potencial termoeléctrico é fundamental não só para confirmar o tipo de portadores maioritários nas amostras produzidas mas ainda para avaliar o potencial termoeléctrico das mesmas. Na Tabela 3.2 foi já apresentada a variação do potencial termoeléctrico em função da temperatura de recozimento das amostras, onde se mostra que os valores mais elevados são obtidos para as temperaturas de recozimento da ordem dos 400, 500 e 600 °C, e que os portadores são maioritariamente electrões, tipo-n. A reprodutibilidade dos valores obtidos está representada na Figura 3.19, onde se mostra a evolução dos valores do coeficiente de Seebeck medidos ao longo de dezoito dias tendo sujeitado as amostras ao vácuo durante um dia e durante oito dias.

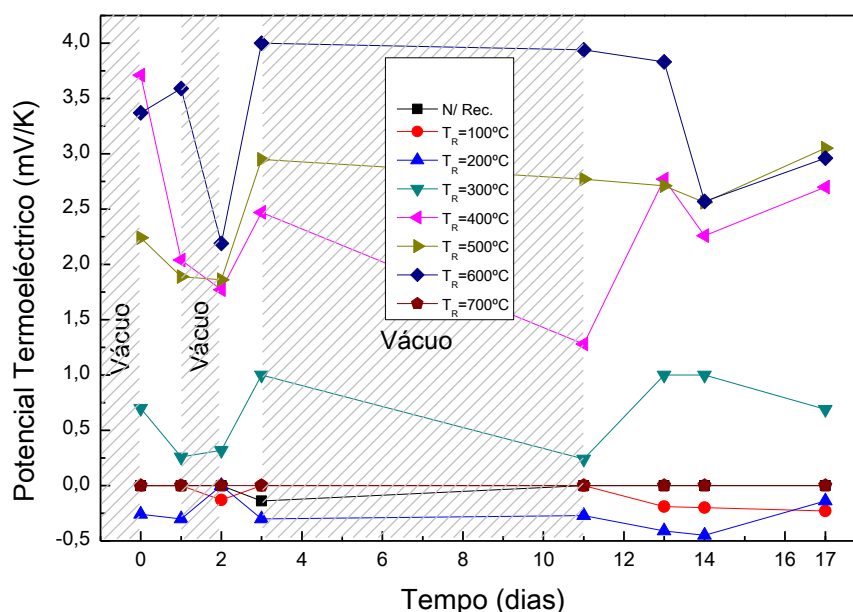


Figura 3.19 – Variação do potencial termoeléctrico das amostras do grupo A ao longo de dezoito dias. As zonas marcadas a cinzento representam a permanência das amostras em vácuo enquanto cada marcador representa uma medição.

A análise da Figura 3.19 revela que não existe uma variação significativa nos valores do potencial termoeléctrico das amostras ao longo tempo de estudo. A alternância da permanência destas em vácuo parece provocar algumas variações no valor deste parâmetro mas não permite retirar conclusões quanto à sua influência directa nos mesmos. Estes resultados ganham uma importância relativa quando relembramos a montagem utilizada na obtenção dos mesmos (ver 2.2.6), dado o potencial termoeléctrico ser o quociente da diferença de potencial medida entre os contactos com a temperatura lida nos mesmos e sendo esta última sujeita a erros não controláveis. Um pequeno erro na medição do gradiente térmico leva directamente a um erro no valor do potencial termoeléctrico, portanto estas variações são pouco significativas. Apesar disto, é correcto afirmar que os resultados obtidos são reprodutíveis pois estes mantêm-se sempre na mesma gama de valores ao longo de dezoito dias.

Tabela 3.5 – Valores de potencial termoelétrico obtidos para cada grupo de amostras.

T_R (°C)	S (mV/K)		
	Grupo A	Grupo B	Grupo C
Não recozido	0,0	1,9	0,0
100	-0,1	0,4	0,0
200	-0,3	0,3	0,3
300	0,7	0,1	1,5
400	2,4	2,1	2,9
500	2,5	1,2	5,0
600	3,3	0,0	0,0
700	0,0	0,0	0,0

Também entre as diferentes amostras se verifica alguma reprodutibilidade no potencial termoelétrico. Através da análise da Tabela 3.5 é possível notar que os valores mais elevados deste parâmetro são obtidos para as temperaturas de 400 e 500 °C e que para as amostras não recozidas e recozidas a 700 °C não existe efeito termoelétrico mensurável.

3.3 Influência do tipo de substrato

Neste estudo pretendeu-se avaliar a influência do tipo de substrato nas propriedades estruturais dos filmes. Para além disso, como nos estudos apresentados anteriormente as amostras foram recozidas e depois analisadas as suas propriedades estruturais, pretendeu-se também ver a influência do recozimento *in situ*. Foram depositados os filmes finos de V_2O_5 em três substratos diferentes: vidro *Corning*, quartzo e silício monocristalino. Foram obtidos espectros de DRX para cada uma das amostras à temperatura ambiente e de seguida a temperaturas cada vez mais elevadas – até um máximo de 700°C. Os espectros foram obtidos antes e após a permanência das amostras a essas temperaturas durante uma hora de acordo com o indicado na Figura 3.20.

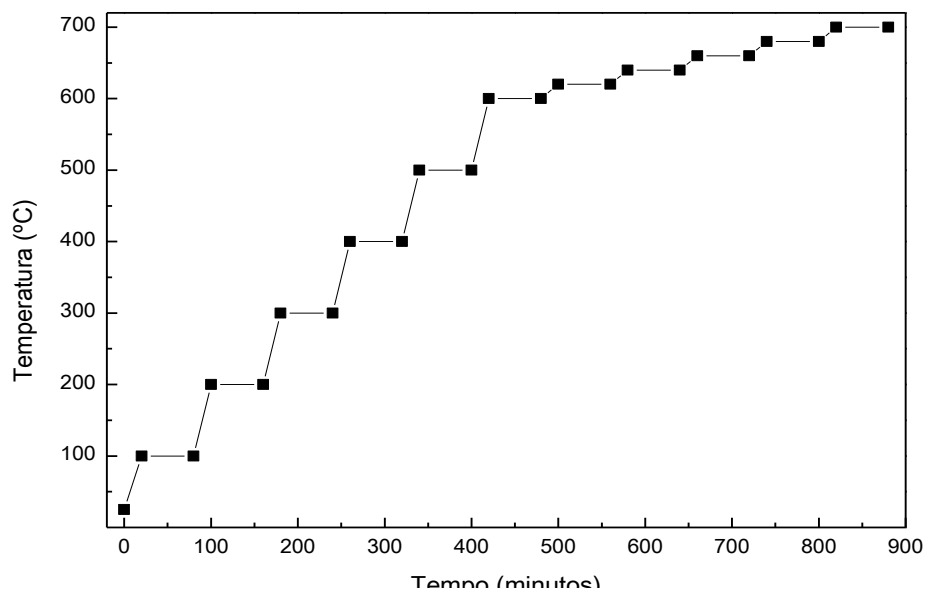
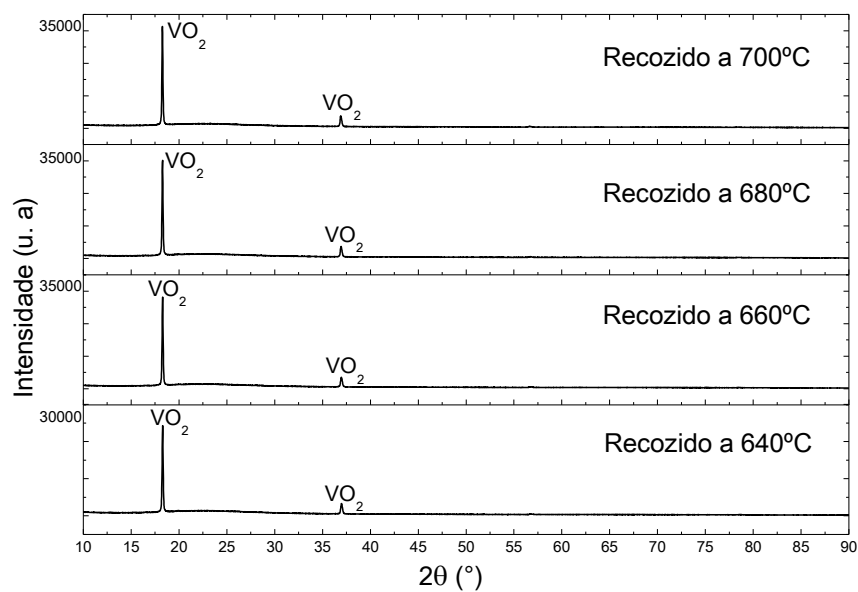


Figura 3.20 – Evolução da temperatura nos recozimentos *in situ* realizados no equipamento de DRX. Cada marcador representa o momento em que foi obtido um novo espectro de DRX.

Os resultados estão representados nos espectros de DRX obtidos no final de cada patamar, a partir da temperatura de início de cristalização, mostrando a evolução da estrutura dos filmes finos de V_2O_5 em cada substrato e em cada temperatura de recozimento.

3.3.1 Vidro Corning



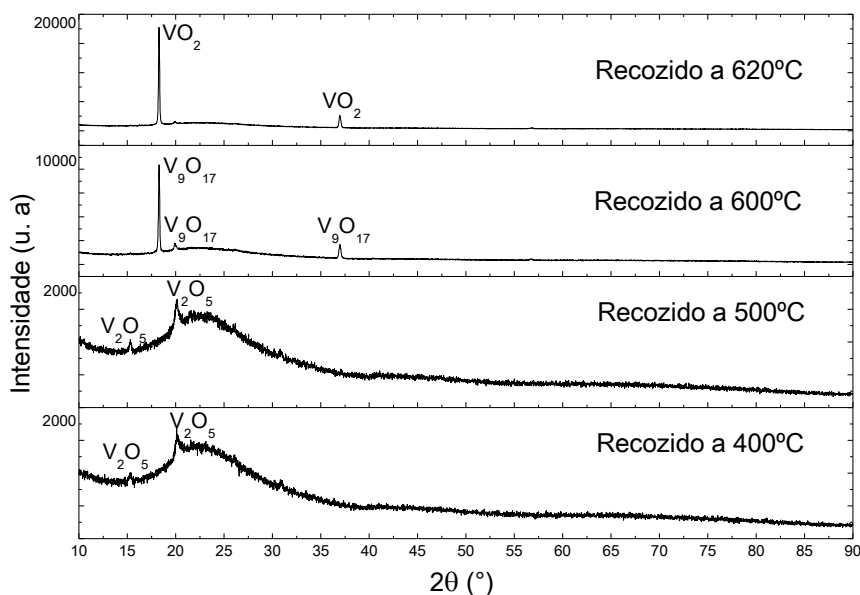


Figura 3.21 – Evolução da estrutura cristalina do filme fino de V_2O_5 depositado em vidro *Corning*, em função da temperatura de recozimento.

O primeiro pico de difracção observado nos espectros, obtidos dos filmes finos de V_2O_5 depositados em vidro *Corning*, surge na medição efectuada após a permanência da amostra (durante uma hora) à temperatura de 400 °C, marcando esta como a temperatura a que se iniciou a cristalização do filme fino. Este pico encontra-se em $2\theta \simeq 20^\circ$, correspondendo aos planos (010) do V_2O_5 . A partir de 600 °C o pico de difracção predominante passa a ser o $2\theta \simeq 18,3^\circ$, atribuído à difracção dos planos (110) do V_9O_{17} o que parece indicar uma diminuição na percentagem de oxigénio presente na estrutura, ou seja, uma proporção aproximada de um átomo de vanádio para dois átomos de oxigénio. Tendência que é verificada para as temperaturas de recozimento de 620°C e superiores, para as quais apenas a fase VO_2 está presente sendo os cristais orientados preferencialmente segundo (011). Uma análise mais detalhada sobre a evolução deste pico mostra que com o aumento da temperatura há um aumento do pico associado aos planos (011) do VO_2 e um ligeiro desvio em 2θ .

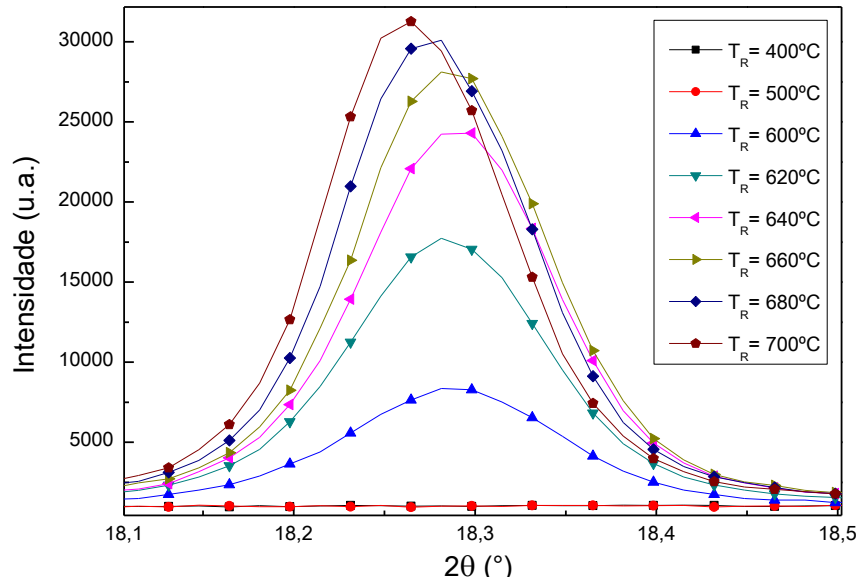


Figura 3.22 – Pormenor da aparente “translação” do pico de difracção máxíma à medida que a temperatura de recozimento aumenta.

O desvio dos picos de difracção máxíma pode dever-se a vários factores: a existência de tensões residuais no filme ou pequenas variações na estrutura cristalina provocados pelo aumento da temperatura.

De realçar que a influência da temperatura na estrutura do material é bastante diferente da obtida no recozimento a diferentes temperaturas. Tal pode estar relacionado com o tipo de recozimento feito, isto é, no recozimento *in situ* a amostra recozida a 600 °C levou sete horas até atingir essa temperatura com patamares de uma hora nas temperaturas intermédias (Figura 3.20) enquanto no recozimento indicado na Figura 3.8 as amostras são recozidas durante uma hora na temperatura indicada com uma hora de aquecimento da amostra. Portanto o tempo de aquecimento da amostra é substancialmente diferente. Porém, até 500 °C as amostras apresentam uma estrutura similar nos dois processos, um pico de V_2O_5 a cerca de 20° de 2θ . A principal diferença verifica-se para temperaturas acima dos 600 °C: no recozimento *in situ* dá-se a transformação completa da fase V_2O_5 em VO_2 e nas outras amostras essa transformação é incompleta. Estes resultados sugerem ser necessário realizar um estudo da influência do tempo de recozimento e do patamar de aquecimento na estrutura final das amostras.

3.3.2 Quartzo

Nas amostras depositadas sobre o substrato de quartzo o recozimento iniciou-se nos 400 °C, ou seja, o esquema de recozimento apresentado na Figura 3.20 inicia-se apenas aos 400 °C. Isso significa que para atingir os 600 °C são necessárias apenas três horas em vez das sete horas da amostra depositada em vidro *Corning*. Este procedimento foi alterado porque se verificou que a cristalização se iniciava para temperaturas da ordem dos 400 °C e portanto não havia necessidade de efectuar as medidas de DRX a temperaturas inferiores. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.23.

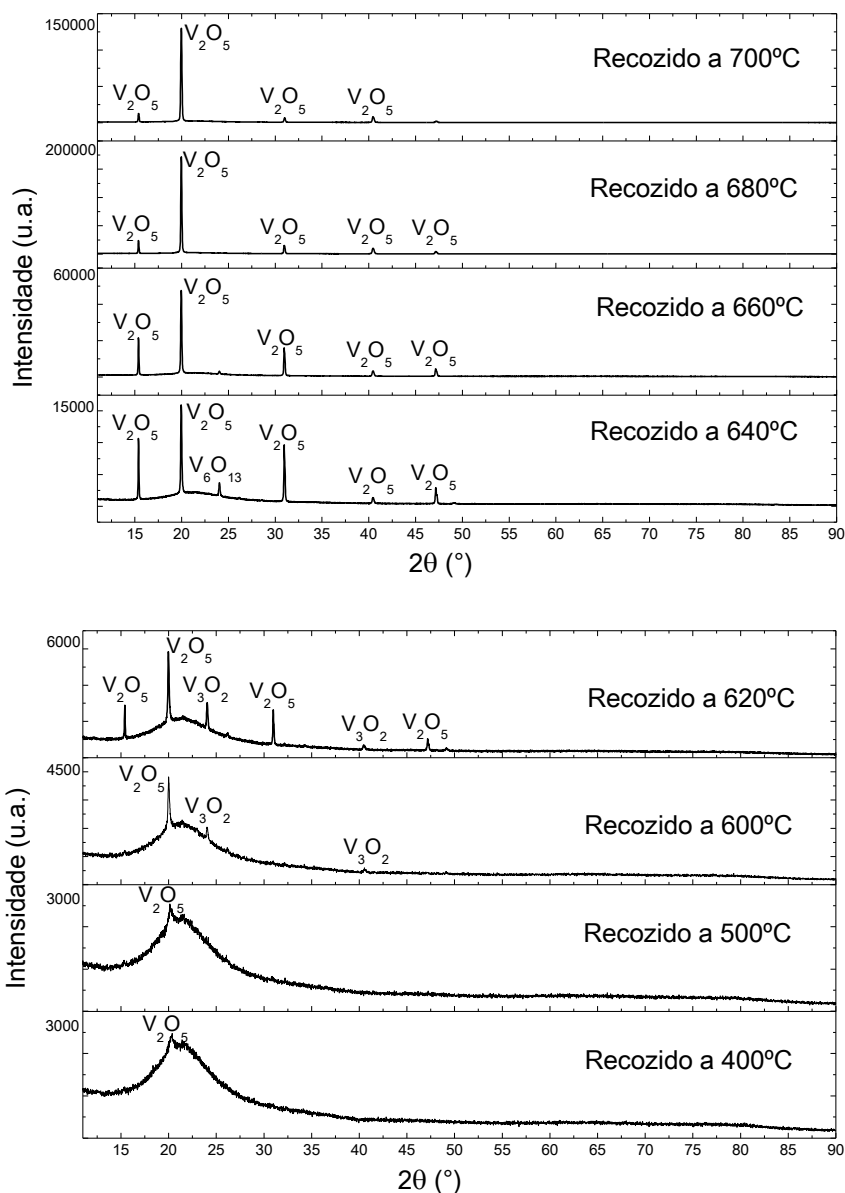


Figura 3.23 – Evolução da estrutura cristalina do filme fino de V_2O_5 depositado em quartzo, em função da temperatura de recozimento.

À semelhança do que foi observado na amostra depositada em vidro *Corning*, também no substrato de quartzo a cristalização do filme fino de V_2O_5 se iniciou à temperatura de 400°C. O pico mais intenso está presente a $2\theta \approx 20^\circ$ e é identificado como V_2O_5 , relativo aos planos (010) tal como no substrato de vidro *Corning*. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, é possível observar o aparecimento de novos picos, alguns identificados como pertencentes a estados de oxidação com menor percentagem de oxigénio, mas sempre com menor intensidade relativa do que o pico (010) do V_2O_5 , mantendo-se como predominante nas temperaturas subsequentes embora apareçam outros picos associados aos planos de difracção (020) e (002).

3.3.3 Silício monocristalino

Nas amostras depositadas sobre silício monocristalino com orientação preferencial (111) o procedimento seguido foi semelhante ao referido para as amostras depositadas sobre substrato de quartzo. Os resultados obtidos mostram-se na Figura 3.24.

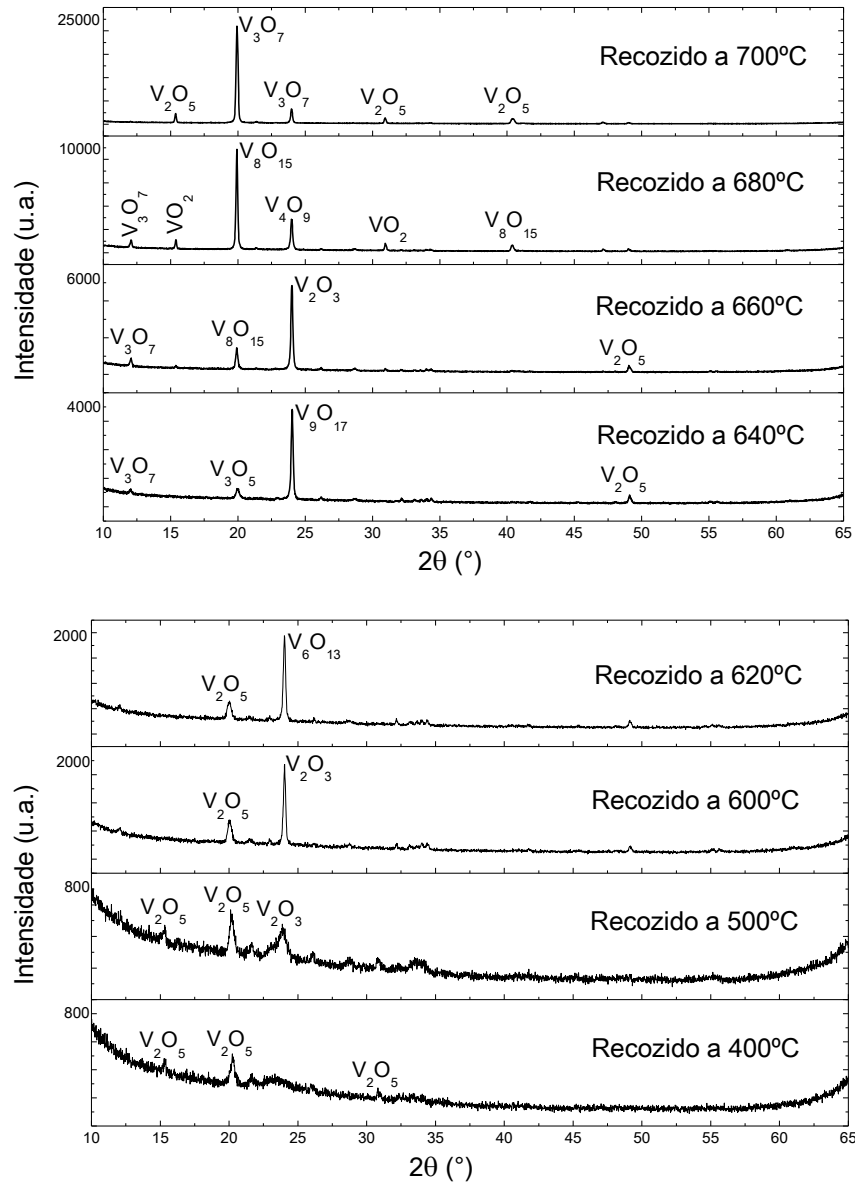


Figura 3.24 – Evolução da estrutura cristalina do filme fino de V_2O_5 depositado em silício monocristalino, em função da temperatura de recozimento.

Novamente, o início da cristalização do filme fino de V_2O_5 ocorreu aos 400 °C, como já tinha sido observado nos outros dois substratos estudados. O principal pico de difração a essa temperatura foi identificado como V_2O_5 , associado ao plano (010) aparecendo ainda vestígios picos associados à difração dos planos (110) e (220) do V_2O_5 como se verificou para as amostras produzidas em vidro *Corning* e em quartzo.

A partir da temperatura de recozimento de 600 °C, aparecem uma série de picos associados a diferentes fases como a VO₂ associada ao plano (1 $\bar{1}$ 2) em $2\theta \approx 32^\circ$ e V8O15 associada ao plano (121) em $2\theta \approx 32^\circ$. Os resultados são diferentes dos obtidos no vidro de quartzo o que pode estar relacionado com algum efeito do oxigénio do vidro no filme. A estrutura do substrato de silício pode também induzir alguma orientação na recristalização dos filmes. Os dois factores conjugados levam a que a estrutura final do filme seja diferente nos diferentes substratos.

Capítulo 4 - Protótipo

Do estudo realizado foi possível determinar quais as temperaturas de recozimento em termos de características termoelétricas optimizadas dos filmes V_2O_5 produzidos. Foi possível também confirmar que a propriedades eléctricas possuem um carácter semiconductor em que os portadores maioritários são electrões, tipo-n. Os valores obtidos foram reproduzíveis e partir daí foi possível idealizar a sua aplicação em dispositivos termoelétricos.

Independentemente do design escolhido, o dispositivo termoelétrico a produzir tem que ser constituído por elementos semicondutores do tipo-n e do tipo-p ligados electricamente em série e termicamente em paralelo, como descrito no Capítulo 1. Na sua versão mais simples, o protótipo poderia ser apenas constituído por dois elementos termoelétricos, como o que é apresentado na Figura 4.1.

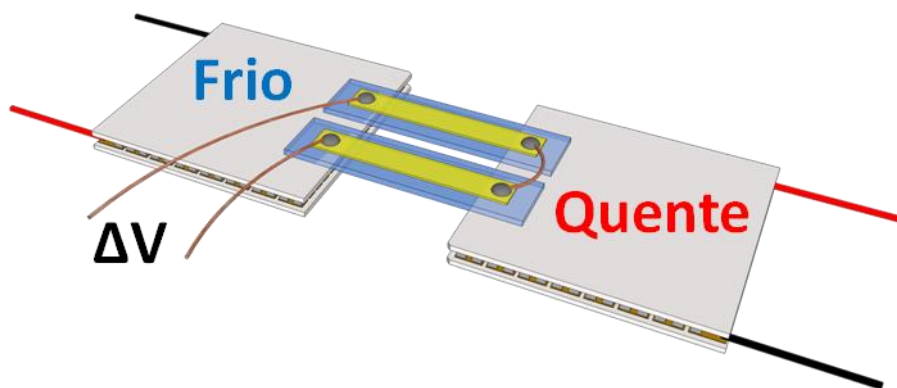


Figura 4.1 – Esquema de teste de um dispositivo termoelétrico constituído apenas por dois elementos.

Para que se pudesse dar início ao design de protótipos, independentemente do tipo de substrato a utilizar, do número de pares pn a utilizar, etc, foi necessário fazer um pequeno estudo da influência das dimensões desses mesmos pares. Para isto, foi mandada construir uma máscara mecânica que permitia a deposição de V_2O_5 com vários comprimentos e larguras de modo a que fosse possível realizar testes termoelétricos nestes e determinar quais as dimensões que permitiam obter tanto uma diferença de potencial como um potencial termoelétrico mais elevado. Esta máscara mecânica permitiu depositar zonas rectangulares com comprimentos de 2, 5, 10 e 15 mm e larguras de 0.3, 0.5, 1 e 1.5 mm.

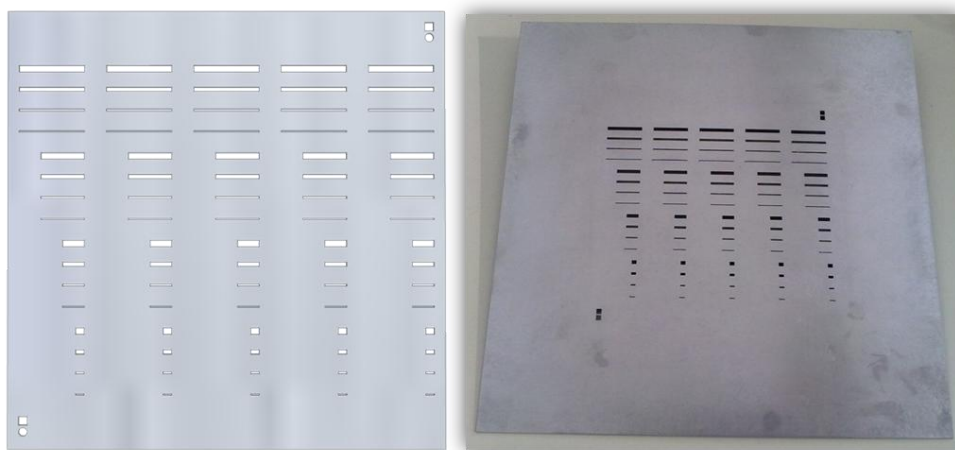


Figura 4.2 – Desenho e fotografia da máscara mecânica que foi mandada construir para o estudo das dimensões dos pares pn.

Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 4.1. De realçar que devido à espessura da máscara e ao que foi anteriormente referido para a desuniformidade do filme em grandes áreas os resultados podem estar mascarados tanto pelo efeito sombra associado à espessura da máscara como pela desuniformidade do filme.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos da diferença de potencial gerado e do potencial termoelétrico obtido para cada uma das dimensões testadas.

Comprimento (mm)	Largura (mm)	ΔV (mV)	ΔT	S (mV/K)
15	1,5	6,7	17,8	0,38
	1,0	6,1	19,3	0,32
	0,5	4,0	19,2	0,21
	0,3	3,1	24,4	0,13
10	1,5	10,8	15,5	0,70
	1,0	9,6	20,0	0,48
	0,5	7,2	18,9	0,38
	0,3	4,4	20,8	0,21
5	1,5	8,1	11,1	0,73
	1,0	7,3	14,2	0,51
	0,5	5,6	13,3	0,42
	0,3	3,0	12,6	0,24

Os resultados relativos ao comprimento de 2 mm não são apresentados pois a deposição destas áreas não decorreu como esperado devido ao efeito sombra provocado pela espessura da máscara mecânica. Ao analisar a Tabela 4.1 é possível perceber que à medida que a largura das tiras diminui o potencial termoelétrico também diminui. Este facto estará relacionado com a diminuição da quantidade de material e conseqüente diminuição da concentração de portadores para larguras cada vez menores. Neste ponto seria interessante aumentar ainda mais a largura das tiras. Relativamente ao comprimento, este parece ter grande relevância para comprimentos até 10 mm mas para um comprimento superior (15 mm) há uma diminuição considerável nesses valores. Tal deve estar relacionado com o comprimento de difusão dos portadores, o que seria interessante estudar em trabalhos futuros.

Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas futuras

5.1 Conclusões

Do estudo realizado, conclui-se que o pentóxido de vanádio, sob a forma de filme fino e após sofrer um simples tratamento térmico de recozimento, apresenta parâmetros termoelétricos que tornam este material passível de ser utilizado como base num dispositivo gerador de energia a partir de um gradiente térmico.

Foram estudados três efeitos principais: o efeito do recozimento, o efeito na reprodutibilidade o efeito do tipo de substrato nas propriedades dos filmes finos depositados.

5.1.1 Efeito do recozimento

Este efeito é, à partida, meramente visual. Os filmes finos de V_2O_5 tal como depositados apresentam uma cor amarela que com o aumento da temperatura de recozimento se vai desvanecendo até que, a partir da temperatura de 600 °C, passa a apresentar uma cor branca. Resultados de espectroscopia revelaram que as alterações no aspecto das amostras são acompanhadas por mudanças na transmitância, absorvância e reflectância das amostras. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, para além de variações na espessura dos filmes finos, a transmitância destes diminui ligeiramente mas mantendo-se sempre acima dos 60% na gama de comprimentos de onda dos 600 aos 2500 nm até à temperatura de recozimento de 700 °C, onde se dá uma redução significativa da transmitância abaixo dos 1250 nm acompanhada por uma reflectância muito baixa o que indicia uma absorção elevada. No entanto, as análises de SEM revelam que a amostra recozida a 700 °C é constituída maioritariamente por cristais de grandes dimensões – comparativamente à espessura do filme –, o que pode explicar a diminuição nas medidas de transmitância directa efectuadas pelo espectrofotómetro, por difracção do feixe monocromático.

Verificou-se também que os filmes finos apresentam dois hiatos ópticos para temperaturas de recozimento inferiores aos 700 °C. Estes hiatos ópticos têm aproximadamente os valores de 3.7 e 2.3 eV até à temperatura de 500 °C e de 3 eV para temperaturas de recozimento superiores.

O recozimento não afecta apenas as propriedades ópticas. Foi também verificado que este provoca várias alterações significativas nas propriedades eléctricas dos filmes finos de V_2O_5 . A partir das medições de condutividade em função da temperatura verificou-se que as amostras apresentam invariavelmente um comportamento típico de um material semiconductor, que com o aumento da temperatura de recozimento a condutividade destas aumenta. Para as amostras recozidas a mais de 200 °C existe uma variação muito significativa traduzida num aumento de $3.6 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ na amostra recozida a 200 °C para $1.1 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ na amostra recozida a 300 °C. Esta variação na condutividade é acompanhada por uma variação na energia de activação dos 0.34 para os 0.19 eV, revelando a diminuição do valor deste parâmetro com o aumento da temperatura de recozimento. Para além disso, a mobilidade dos portadores também sofre uma variação significativa de várias ordens de grandeza, assim como a concentração dos mesmos.

Os ensaios de DRX permitiram determinar o tipo de estrutura que os filmes finos apresentavam antes e depois do recozimento. A estrutura amorfa das amostras tal como depositadas altera-se com o recozimento: a partir dos 400 °C estas começam a cristalizar segundo o plano (010) do V_2O_5 e, com o aumento da temperatura de recozimento, aumenta o grau de cristalinidade dos filmes finos com o aparecimento de novos picos de difracção associados a outras fases como o VO_2 e o V_2O_3 .

Os ensaios de AFM permitiram observar a textura dos filmes finos recozidos às diferentes temperaturas. As diferenças nos valores de rugosidade média obtidos revelam que o aumento da temperatura de recozimento leva ao aumento desta rugosidade, o que se deve ao maior grau de cristalinidade das amostras.

5.1.2 Reprodutibilidade

A técnica de deposição utilizada neste trabalho não permite obter um controlo preciso sobre os parâmetros de processo, pelo que seria de esperar variações nas propriedades dos filmes finos tanto da mesma como de deposições diferentes. De forma a averiguar quanto à reprodutibilidade das propriedades das amostras, foram realizadas várias deposições mantendo os parâmetros de deposição.

O estudo da reprodutibilidade iniciou-se com uma averiguação quanto à uniformidade dos filmes finos depositados, que consistiu na medição da espessura em oito pontos igualmente distanciados num mesmo substrato com dimensões de 10x10 cm. A variação máxima na espessura foi de 858 Å num filme fino com uma espessura máxima de 1936 Å o que, a par com uma fotografia do resultado de uma deposição numa máscara mecânica, revela uma grande desuniformidade na deposição do filme.

Os diferentes grupos de amostras caracterizados revelam alguma reprodutibilidade nas características ópticas, nomeadamente na transmitância média na gama de comprimentos de onda dos 750 aos 2500 nm: até à temperatura de recozimento de 400 °C, verifica-se que nos três grupos de amostras a transmitância nesta gama de comprimentos de onda é mais elevada do que nas restantes temperaturas; a absorção de radiação dá-se numa gama de comprimentos de onda dos 350 aos 750 nm e ocorre a valores cada vez mais elevados com o aumento da temperatura de recozimento. As diferenças observadas podem estar relacionadas com as diferentes espessuras de cada grupo de amostras.

Ao analisar os hiatos energéticos dos três grupos de amostras verifica-se que estes têm uma variação muito baixa até à temperatura de recozimento de 600 °C. Os valores deste parâmetro variam apenas entre 2.2 e 2.5 eV para o primeiro hiato e entre 3.6 e 3.9 eV para o segundo hiato, o que demonstra uma elevada reprodutibilidade deste parâmetro, mesmo considerando as diferenças na espessura dos filmes finos.

A caracterização eléctrica permitiu verificar outros pontos em que existe reprodutibilidade nos parâmetros das amostras. Verificou-se um claro aumento da condutividade com o aumento da temperatura de recozimento, até uma condutividade à temperatura ambiente na ordem dos 10^{-2} (Ωcm)⁻¹ para as amostras recozidas a 300 °C. Os filmes finos recozidos entre 300 e 500 °C apresentam energias de activação inferiores e condutividades eléctricas superiores aos restantes, o que se

verifica para todos os grupos de amostras. Os parâmetros obtidos nos ensaios de efeito de Hall são sem dúvida os menos reprodutíveis, pois tanto a mobilidade como a concentração de portadores apresentam uma elevada dispersão de valores. Ainda assim, foi possível verificar que todas as amostras recozidas a 300 °C possuem o mesmo tipo de portadores, tipo-n, conclusão esta obtida através das medições da diferença de potencial gerada pelo gradiente térmico na amostra. Os resultados obtidos nos ensaios de efeito de Hall não permitiram retirar conclusões quanto ao tipo de portadores maioritários pois, dada a elevada resistividade eléctrica das amostras, as medições foram realizadas nos limites de funcionamento do equipamento.

A partir do estudo da variação do potencial termoeléctrico nas amostras ao longo do tempo foi possível verificar que, apesar da alternância destas em vácuo e da incerteza das medições associada à montagem experimental, existe para além de uma elevada reprodutibilidade neste parâmetro a verificação de reprodutibilidade dos valores ao longo do tempo. Apesar das variações observadas no valor deste parâmetro entre os três grupos de amostras, pode-se dizer que existe alguma reprodutibilidade na medida que os filmes finos recozidos às temperaturas de 400 e 500 °C apresentam os valores mais elevados do potencial termoeléctrico. Existe ainda uma clara reprodutibilidade no tipo de condução eléctrica das amostras: praticamente todos os resultados do da diferença de potencial induzida pela gradiente térmico apontam para que as amostras sejam do tipo-n.

5.1.3 Influência do tipo de substrato

Para se avaliar a influência do tipo de substrato nas propriedades estruturais dos filmes finos de V_2O_5 , foram produzidas amostras em vidro *Corning*, quartzo e silício monocristalino que foram posteriormente sujeitos a ensaios de DRX com recozimento *in situ*. Deve ser tido em conta que existem diferenças nos tempos de recozimento das diferentes amostras: a amostra em vidro *Corning* sofreu um recozimento consideravelmente mais longo (quatro horas) do que as outras duas amostras.

A evolução estrutural dos filmes finos nos diferentes substratos permitiu retirar algumas conclusões. O início da cristalização dos filmes finos de V_2O_5 dá-se após a manutenção da temperatura em 400 °C durante uma hora, formando-se cristais preferencialmente orientados segundo o plano cristalográfico (010) correspondendo ao aparecimento de um pico de difracção do V_2O_5 a $2\theta \approx 20^\circ$. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, todas as amostras sofrem um aumento no seu grau de cristalinidade reflectindo-se no aparecimento de novos picos de difracção pertencentes a fases com menor teor em oxigénio. No entanto, não existe uma relação entre o tipo de fases ou mesmo das suas posições para os três substratos utilizados.

Adicionalmente, pela comparação da evolução estrutural dos filmes finos recozidos *in situ* e previamente recozidos a diferentes temperaturas e, apesar das significativas diferenças entre os dois tipos de recozimento, o pico de difracção máxima desde o início da cristalização até à temperatura de 500 °C é o mesmo, o do V_2O_5 em $2\theta \approx 20^\circ$ correspondendo ao plano (010).

5.2 Perspectivas futuras

Dado o curto espaço de tempo em que foi realizado este trabalho, houve estudos que não foram possíveis de realizar e outros que não puderam ser realizados da forma mais correcta.

Tinha-se como ideia inicial a quantificação das características termocrómicas das amostras através da utilização de uma célula de aquecimento no espectrofotómetro. Dado o curto espaço de tempo para a realização da tese, esta ideia não passou da fase de projecto.

O mesmo aconteceu com a construção de um sistema de medição do potencial termoelétrico em vácuo. Por esta razão, não foi possível obter valores deste parâmetro passíveis de serem comparados com o descrito na literatura, pois a montagem experimental utilizada para a obtenção destes valores não permite um grau de precisão suficientemente elevado. Assim, os resultados gerados ganham uma dimensão meramente qualitativa pois permitem apenas a comparação entre as diferentes amostras.

De forma a melhorar o estudo efectuado ao longo deste trabalho, seria necessário utilizar uma técnica de deposição de filmes finos – como a pulverização catódica (*sputtering*) – que permitisse tanto o controlo preciso de parâmetros de processo como a uniformidade da deposição do material em todo o substrato e da espessura como a possibilidade de realizar um estudo da atmosfera utilizada durante a deposição. Adicionalmente poderia ser realizado um estudo quanto às características das amostras depositadas com aquecimento do substrato de forma a promover a cristalização dos filmes finos durante a deposição e a temperaturas mais baixas.

A medição da condutividade em função da temperatura numa gama de temperaturas mais alargada também se poderia tornar interessante. As transformações de fase reveladas pelos ensaios de DRX com recozimento *in situ* indicam uma variação significativa na condutividade eléctrica dos filmes finos, que podia ser caracterizada e estudada em pormenor através de um sistema com tais capacidades.

Apesar do V_2O_5 ter um grande número de aplicações e ter sido alvo de vários estudos quanto às suas propriedades, as características termoelétricas/termocrómicas do mesmo não se encontram publicadas num grande número de artigos e existem mesmo várias lacunas no estudo deste material. Por exemplo, a influência tanto do tipo de recozimento como do substrato nas propriedades dos filmes finos deste material é algo que poderia ser explorado, que por certo serviria como base a estudos futuros.

Não foi possível, ao longo deste trabalho, obter amostras tipo-n que permitissem a construção do protótipo unicamente baseado em filmes finos de V_2O_5 . No entanto, no primeiro grupo de amostras produzido obtiveram-se amostras que pareciam indicar um comportamento semiconductor tipo-n, resultados que não foram possíveis de reproduzir nas deposições seguintes. Ainda assim, dadas as dificuldades associadas à técnica utilizada na produção de amostras com exactamente os mesmos parâmetros, a tentativa de obter filmes finos tipo-p e tipo-n a partir do mesmo material revela-se promissora e interessante.

Independentemente do tipo de condução eléctrica dos filmes finos produzidos, foi possível realizar um pequeno estudo para averiguar quanto às dimensões ideais dos futuros pares pn. Este estudo revelou que seria interessante estudar outras dimensões destes pares, nomeadamente da largura dos mesmos, pois indicia uma optimização do potencial termoelétrico.

Referências

- [1] *Peltier module schematic*, consultado em 20/02/2011, disponível em <http://ixbtlabs.com/articles/peltiercoolers/>;
- [2] *Peltier Effect*, consultado em 19/02/2011, disponível em <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/449424/Peltier-effect>;
- [3] Bell, L. E., "Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems", *Science* (2008), v. 321 (5895), p. 1457-1461;
- [4] *Thermoelectrics*, consultado em 15-03-2011, disponível em <http://www.tetech.com/FAQ-Technical-Information.html#faqs>;
- [5] Li, J.-F., Liu, W.-S., Zhao, L.-D., *et al.*, "High-performance nanostructured thermoelectric materials", *NPG Asia Materials* (2010), v. 2 (4), p. 152-158;
- [6] *The thermoelectric effect*, consultado em 15-03-2011, disponível em http://www.fys.uio.no/bate/?page_id=206#lovell:physical;
- [7] *Seebeck Effect*, consultado em 19/02/2011, disponível em <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/532358/Seebeck-effect>;
- [8] Gromov, G., "Thermoelectric Cooling Modules", RMT Lda, disponível em <http://www.rmtltd.ru/>;
- [9] Carmo, J. P., Goncalves, L. M., Wolffenbuttel, R. F., *et al.*, "A planar thermoelectric power generator for integration in wearable microsystems", *Sensors and Actuators A: Physical* (2010), v. 161 (1-2), p. 199-204;
- [10] Xiao, F., Hangarter, C., Yoo, B., *et al.*, "Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures", *Electrochimica Acta* (2008), v. 53 (28), p. 8103-8117;
- [11] Harb, A., "Energy harvesting: State-of-the-art", *Renewable Energy* (2010), *Article in Press - Corrected Proof*;
- [12] Farmer, J. R., "A comparison of power harvesting techniques and related energy storage issues", MsC Thesis, Mechanical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University (2007);
- [13] Riffat, S., Ma, X., "Thermoelectrics: a review of present and potential applications", *Applied Thermal Engineering* (2003), v. 23 (8), p. 913-935;
- [14] *Thin Film Thermoelectric Power Generation*, consultado em 01/03/2011, disponível em http://www.nextreme.com/media/pdf/whitepapers/Nextreme_Thin_Film.pdf;
- [15] *Thin Film Thermoelectrics*, consultado em 02/03/2011, disponível em <http://www.micropelt.com/>;
- [16] Goncalves, L., Couto, C., Alpuim, P., *et al.*, "Thermoelectric microstructures of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ for a self-calibrated micro-pyrometer", *Sensors and Actuators A: Physical* (2006), v. 130-131, p. 346-351;
- [17] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., *et al.*, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit", *Nature* (2001), v. 413 (6856), p. 597-602;
- [18] *Vanadium Oxide Films* consultado em 02/03/2011, disponível em <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3341/6/Chapter8-V2O5.pdf>;

- [19] Kumar, A., Singh, P., Kulkarni, N., *et al.*, "Structural and optical studies of nanocrystalline V_2O_5 thin films", *Thin Solid Films* (2008), v. 516 (6), p. 912-918;
- [20] Akl, A., "Crystallization and electrical properties of V_2O_5 thin films prepared by RF sputtering", *Applied Surface Science* (2007), v. 253 (17), p. 7094-7099;
- [21] Beke, S., "A review of the growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010", *Thin Solid Films* (2011), v. 519 (6), p. 1761-1771;
- [22] Ramana, C. V., Hussain, O. M., Naidu, B. S., "Growth and structure of electron beam evaporated V_2O_5 thin films", *Materials Chemistry and Physics* (1997), v. 50, p. 195-199;
- [23] Kumar, R. T. R., Karunakaran, B., Venkatachalam, S., *et al.*, "Influence of deposition temperature on the growth of vacuum evaporated V_2O_5 thin films", *Materials Letters* (2003), v. 57 (24-25), p. 3820-3825;
- [24] 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), v. 85 (2), p. 145-150;
- [25] Martin, P. M., Olsen, L. C., Baskaran, S., "Multilayer Thin Film Thermoelectric Materials for Vehicle Applications", Pacific Northwest National Laboratory, U. S. Department of Energy;
- [26] Stojanovic, N., Yun, J., Washington, E. B. K., *et al.*, "Thin-Film Thermal Conductivity Measurement Using Microelectrothermal Test Structures and Finite-Element-Model-Based Data Analysis", *Journal of Microelectromechanical Systems* (2007), v. 16 (5), p. 1269-1275;
- [27] Nogueira, A., "Desenvolvimento de materiais termocrômicos/termoelétricos em filmes finos", Tese de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia (2010);
- [28] Valadas, J. C. E., "Janelas de transmitância regulável", Tese de mestrado, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2009);
- [29] Gomes, L. I. P. d., "Células solares semi-transparentes de silício amorfo micro/nanocristalino", Tese de mestrado, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2009);
- [30] Pimentel, A. C. M. B. G., "Desenvolvimento de películas à base de ZnO, condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente", Tese de mestrado, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (2006);
- [31] Brás, B. A. d. A., "Produção e caracterização de baterias de filme fino de papel", Tese de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia (2009);
- [32] Bowen, W. R., Hilal, N., "Atomic Force Microscopy In Process Engineering", Butterworth-Heinemann, 2009;