

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Caracterização de filmes finos nanoestruturados de
WO_x obtidos por evaporação térmica**

Diogo Silva Corrêa

Pelotas, 2013

Diogo Silva Corrêa

**Caracterização de filmes finos nanoestruturados de WO_x obtidos por
evaporação térmica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Irene Teresinha Santos Garcia

Pelotas, 2013

Dados de catalogação na fonte:
(Marlene Cravo Castillo – CRB-10/744)

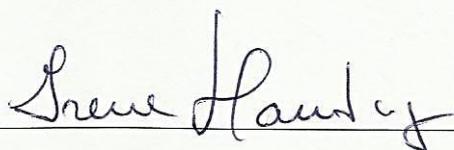
C824c Corrêa, Diogo Silva

Caracterização de filmes finos nanoestruturados de WO_x obtidos por evaporação térmica / Diogo Silva Corrêa ; orientador Irene Teresinha Santos Garcia – Pelotas, 2013. – 84f.; il. – Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2013.

1. Óxidos de tungstênio 2. Filmes finos 3. Evaporação térmica 4. Estruturação 5. Estrutura cristalina I. Garcia, Irene Teresinha Santos(orientador). II. Título.

CDD 549

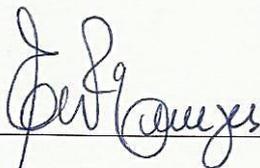
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, Diogo Silva Corrêa, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Irene Teresinha Santos Garcia, sendo julgada adequada para a obtenção do título de Mestre pela banca examinadora.



Prof.^a Dr.^a Irene Teresinha Santos Garcia
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof.^a Dr.^a Daniela Bianchini
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Universidade Federal de Pelotas



Prof.^a Dr.^a Eliana Weber de Menezes
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida.

Agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Aos órgãos MCTI/CNPq/MEC/Capes pelo projeto (552197/2011-4 – Casadinho/Procad) e à PROPESQ/UFRGS pelo financiamento deste trabalho.

À Irene, pela orientação, amizade e, sobretudo, pelos exemplos de integridade e compostura.

Aos funcionários e técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS pelo suporte nas análises que efetuei nesse trabalho.

Ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da UFRGS, pelo suporte nas análises de Raman.

Ao professor Claudio Radtke pelo auxílio nas análises de XPS.

Ao professor Lucio Dorneles e aos alunos Thiago Mori e Greici Gubert, do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da UFSM, pelo suporte nas medidas de difração e reflectometria de raios X.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Sólidos Inorgânicos da UFPel e aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular da UFRGS, pela prestatividade e respeito.

Aos meus colegas e amigos que ajudaram na minha formação, seja pessoal ou intelectual. Deixo aqui registrado meu agradecimento especial à Nadja pelo carinho e companheirismo e ao Marcius, meu amigo de longa data, pelos momentos de divagação, tanto na cidade de Pelotas como nas viagens para congressos.

Agradeço a todos meus familiares, por proporcionarem conforto e oportunidades para conquistar meus sonhos.

Por último, um agradecimento especial à minha querida Nai, por estar sempre ao meu lado nessas conquistas.

Resumo

CORRÊA, Diogo Silva. Caracterização de filmes finos nanoestruturados de WO_x obtidos por evaporação térmica. 2013. 84p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS.

Óxidos de tungstênio (WO_x) constituem uma classe de semicondutores com elevado potencial para aplicação em células fotovoltaicas devido às propriedades estruturais e químicas. Uma das peculiaridades desses óxidos está relacionada à capacidade do tungstênio alcançar número de oxidação entre +VI e -II que associado às modificações na superfície e morfologia, possibilita a fabricação de dispositivos eletrocromáticos e optoeletrônicos. Neste trabalho foram obtidos filmes finos de óxido de tungstênio através da técnica de evaporação térmica, variando as condições experimentais: tipos de substrato (silício recoberto com ouro, denominado Au/Si ou vidro revestido com óxido de estanho e índio, denominado ITO/vidro), tempo de deposição (t) e temperatura de substrato (T_s). A composição química foi avaliada na superfície e em profundidade. Também foi avaliado o efeito dos parâmetros de deposição sobre o modo de estruturação e sobre a estrutura cristalina dos filmes. O aumento da temperatura de substrato afeta diretamente a espessura dos filmes de WO_x , próximo a 200 nm quando obtidos em T_s mais elevada (600 °C). Foi verificada uma matriz recoberta com óxido de tungstênio para filmes depositados sobre ITO/vidro e formação de grãos com diâmetro de até 800 nm nas amostras obtidas em substrato Au/Si. Os filmes obtidos sobre substrato Au/Si são cristalinos e apresentam predominantemente fase hexagonal ($h-WO_3$). Para filmes obtidos em substrato ITO/vidro é observada uma mistura entre elementos, desenvolvendo a fase cristalina romboédrica.

Palavras-chave: óxidos de tungstênio, filmes finos, evaporação térmica, estruturação, estrutura cristalina.

Abstract

CORRÊA, Diogo Silva. Caracterização de filmes finos nanoestruturados de WO_x obtidos por evaporação térmica. 2013. 84p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS.

Tungsten oxides (WO_x) constitute a class of semiconductors with a potential application in photovoltaic cells due to the structural and chemical properties. One of these oxides' peculiarities is related to tungsten's capacity of reaching oxidation number between +VI and -II, which associated to the modifications in the surface and morphology enable the fabrication of electrochromic and optoelectronic devices. In this paper, thin films of tungsten oxide were obtained through thermal evaporation, varying the experimental conditions: types of substrate (silicon covered with gold, nominated Au/Si or glass covered with tin-doped indium oxide, nominated ITO/glass), time of deposition (t) and temperature of substrate (T_s). Chemical composition was evaluated on the surface and in depth. It was also evaluated the effect of the deposition parameters about the type of the films' structuring and crystalline structure. The increase of the temperature of substrate affects directly the thickness of the WO_x films, which have near 200 nm when obtained in higher T_s (600 °C). It was verified a matrix totally covered with tungsten oxide for the films deposited over ITO/glass and formation of grains with a diameter up to 800 nm for samples obtained in Au/Si substrate. The films obtained over substrate Au/Si are crystalline and exhibit predominantly hexagonal phase (h- WO_3). For films obtained in ITO/glass substrate it is observed a mixture between elements, developing a crystalline phase rhombohedral.

Keywords: tungsten oxides, thin films, thermal evaporation, structuring, crystalline structure.

Lista de Figuras

Figura 2-1. Ilustração da aproximação linear dos orbitais LUMO de W^{+6} ($5d_{xy}$, $5d_{yz}$ e $5d_{xz}$) e orbitais HOMO de O^{-2} ($2p$). As possíveis interações entre os orbitais (lobos de mesma cor) levam à formação de orbitais moleculares ligantes t_{2g}	17
Figura 2-2. Diagrama de níveis de energia para a formação dos orbitais moleculares e as respectivas simetrias para óxido de tungstênio.	18
Figura 2-3. Ilustração dos três modelos de nucleação e crescimento observados na técnica de evaporação térmica, adaptada da referência 11.	21
Figura 2-4. Representação do processo de retroespalhamento a partir do projétil (He^+) e de detecção do feixe retroespalhado.	25
Figura 2-5. Resultado da simulação, através do <i>software SRIM 2008</i> [®] , dos poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n) para íons He^+ na amostra de WO_3 . Os pontos indicam os valores do S_e e S_n utilizados nas análises de RBS deste trabalho (800, 1000 e 1300 keV).	27
Figura 2-6. (a) Microscópio JEOL JEM 2010, do CME-UFRGS. (b) Esquema do interior de um MET.	32
Figura 2-7. Ilustração do percurso do feixe de elétrons no sistema de iluminação, contendo uma abertura para redução do feixe (aumento do brilho), adaptada da referência 31.	33
Figura 2-8. Ilustração de um plano de imagem ajustado para um plano eucêntrico, com distância fixa à lente objetiva principal.	34
Figura 2-9. Comportamento do feixe em modo de imagem de alto contraste ao passar pelo sistema de imagem, adaptada da referência 31.	35
Figura 2-10. Representação esquemática da difração de raios X entre dois planos atômicos.	37
Figura 2-11. Representação de um difratômetro de raios X de geometria θ - 2θ	38
Figura 2-12. Exemplos de planos cristalográficos identificados pelos índices (hkl), adaptada da referência 32.	38

Figura 2-13. Exemplos de (a) reflexão total para ondas incidentes em ângulos rasantes e (b) fenômenos de reflexão e refração para ondas incidentes em ângulos superiores ao ângulo crítico (θ_c) de uma amostra. Adaptada da referência 34.	39
Figura 2-14. Exemplo de reflectogramas obtidos por reflectometria de raios X e tratadas no software <i>Wingixa</i> [®]	41
Figura 4-1. (a) Fotografia de lâminas de ITO/vidro e (b) ilustração da disposição das camadas.	44
Figura 4-2. (a) Ilustração tridimensional do forno e suas dimensões e (b) representação do processo de evaporação térmica no interior da câmara tubular. ...	45
Figura 4-3. (a) Equipamento <i>dimpler</i> , contendo um braço para fixação de serra circular, suporte giratório para amostra, sistema de contrapeso e lupa e (b) ilustração do processo de <i>dimpling</i> , constituído de fricção entre movimentos circulares.	49
Figura 4-4. Ilustração da amostra preparada pelo método <i>cross section</i> para ser utilizada em microscopia eletrônica de transmissão.	50
Figura 5-1. Espectros de XPS para amostras depositadas em tempo de 90 minutos e temperatura de deposição 350 °C, utilizando radiação Mg-K α (1253,7 eV).	51
Figura 5-2. Espectros de XPS para amostras WO _x /Au/Si (t = 90 minutos), utilizando radiação Mg-K α (1253,7 eV), para as regiões (a), (c) e (e) O 1s e (b), (d) e (f) W 4f.	53
Figura 5-3. (a) Curvas de excitação utilizando análise nuclear ressonante ¹⁶ O(α,α') ¹⁶ O para a amostra obtida a 350 °C e (b) quantidade de oxigênio em profundidade nessa amostra.	55
Figura 5-4. Espectro RBS para amostras utilizando tempo de deposição de 90 minutos e temperatura de deposição de 350 °C: (a) amostra obtida sobre silício puro (feixe He ⁺ 1000 keV); (b) amostra obtida sobre Au/Si (feixe He ⁺ 1300 keV).	55
Figura 5-5. Curvas de excitação, obtidas por análise nuclear ressonante ¹⁶ O(α,α') ¹⁶ O para (a) amostra obtida a T _s = 200 °C e (b) amostra obtida a T _s = 600 °C. O substrato utilizado foi Au/Si e tempo de deposição de ambas as amostras foi de 90 minutos.	57

Figura 5-6. Quantidade de oxigênio em profundidade em amostra WO _x /Au/Si, obtida em T _s = 600 °C e 90 minutos.	57
Figura 5-7. Espectro RBS de amostras utilizando tempo de deposição de 90 minutos e temperatura de deposição de 600 °C.	58
Figura 5-8. XPS de alta resolução, utilizando radiação Mg-Kα (1253,7 eV), para amostra WO _x /ITO/vidro (90 min, T _s = 350 °C) das regiões (a) O 1s e (b) W 4f.	60
Figura 5-9. Espectros de RBS de amostras WO _x /ITO/vidro com tempo de deposição de 90 minutos e diferentes temperaturas de deposição (feixe He ⁺ 1300 keV) e imagem ampliada da região de sinal do tungstênio na amostra de baixa temperatura.	61
Figura 5-10. Espectro RBS de regiões distintas da amostra WO _x /ITO/vidro, com t = 90 minutos e T _s = 350 °C: (a) contendo apenas pico de tungstênio e (b) contendo apenas pico de índio. Comparadas às simulações obtidas pelo <i>software RUMP</i> [®]	62
Figura 5-11. Micrografias das amostras obtidas sob T _s = 600 °C e t = 60 minutos: (a) WO _x /Au/Si e (b) WO _x /ITO/vidro.	63
Figura 5-12. Micrografias de transmissão em <i>cross section</i> em regiões distintas da amostra WO _x /Au/Si, t = 90 minutos e T _s = 350 °C (a) e (b), evidenciando contraste de massas, além da imagem ampliada em (b) indicando os planos atômicos de WO ₃	64
Figura 5-13. (a) Micrografia de transmissão em <i>cross section</i> para amostra WO _x /Au/Si (t= 90 minutos e T _s = 350 °C) e (b) EDX das regiões identificadas na micrografia, revelando sinais de diferentes espécies químicas.	65
Figura 5-14. Espectros de micro-Raman, utilizando laser He-Ne (λ = 632,9 nm), para WO _x /Au/Si obtidos em diferentes tempos de deposição e temperaturas de substrato, evidenciando uma maior ordenação a curto alcance na região sobre o grão.	66
Figura 5-15. Micrografia de varredura para filme depositado em ITO/vidro, sob T _s = 200 °C e 90 minutos: (a) visão frontal; (b) vista de perfil; (c) Mapeamento da emissão característica de tungstênio (W L).	66
Figura 5-16. Micrografia das amostras obtidas com substrato Au/Si com tempo de 90 minutos e temperatura de substrato de: (a) 200 °C (b) 350 °C e (c) 600 °C.	67

Figura 5-17. Histograma de distribuição das dimensões de grãos, obtidos para filmes depositados em Au/Si com tempo de 90 minutos e temperatura de substrato de 200 °C, 350 °C e 600 °C.	68
Figura 5-18. Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm) para amostras de WO_x depositadas em substrato Au/Si ($t = 90$ min), em diferentes temperaturas de substrato para deposição.	69
Figura 5-19. Micrografias da superfície de filmes de WO_x obtidos em ITO/vidro, mostrando a influência da temperatura sobre a estruturação (tempo de deposição de 90 minutos): (a) $T_s = 200$ °C, (b) $T_s = 350$ °C e (c) $T_s = 600$ °C.....	70
Figura 5-20. Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm) para amostras obtidas em substrato de ITO/vidro com diferentes temperaturas de deposição (tempo de deposição de 90 minutos).	71
Figura 5-21. Reflectometria de Raios X, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541$ Å), para amostras WO_x /ITO/vidro ($t = 90$ minutos) em diferentes temperaturas de substrato e respectivas curvas simuladas.	72
Figura 5-22. Micrografias da superfície das amostras WO_x /Au/Si em temperatura de deposição de 600 °C e tempo de deposição de (a) 60 minutos e (b) 90 minutos.	73
Figura 5-23. Reflectometria de Raios X para utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541$ Å) para WO_x /ITO/vidro obtido em $T_s = 200$ °C com diferentes tempos de deposição e respectivas curvas de simulação.....	74
Figura 5-24. Difractometria de Raios X (Cu-K α , $\lambda = 1,541$ Å) para (a) amostras WO_x sobre substrato Au/Si em tempos e temperatura de deposição diferentes. (b) Difratogramas de duas estruturas cristalinas indexadas.	75
Figura 5-25. Difractometria de Raios X para amostras WO_x /Au/Si com tempo de deposição de 60 minutos e T_s de (a) 350 °C e (b) 600 °C. (c) Padrão indexado de WO_3 hexagonal.	76
Figura 5-26. Difractometria de Raios X ($\lambda = 1,541$ Å): (a) amostras de WO_x /ITO/vidro, depositados em diferentes tempos e temperaturas de deposição; (b) padrão de difração de In_6WO_{12} romboédrico.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 2-1. Relação entre transição de fase cristalina e faixa de temperatura de obtenção da mesma, em condições normais de pressão. ⁵	16
Tabela 4-1. Propriedades físicas dos constituintes dos substratos Au/Si e ITO.....	43
Tabela 5-1. Energia dos fotoelétrons gerados pelos elementos presentes em filmes finos por XPS, para amostra WO _x /Au/Si, t = 90 minutos e T _s = 350 °C.....	52
Tabela 5-2. Razão O/W estimada por XPR para amostras WO _x /Au/Si obtidas em tempos de 90 minutos em diferentes temperaturas de substrato utilizando.....	54
Tabela 5-3. Determinação dos elementos presentes em filmes finos por XPS, para amostra WO _x /ITO/vidro, t = 90 minutos, T _s = 350 °C.	59
Tabela 5-4. Dados quantitativos da análise de RBS para a amostra WO _x /ITO/vidro, 90 minutos e T _s = 200 °C.....	61
Tabela 5-5. Dados quantitativos da análise de RBS para a amostra WO _x /ITO/vidro, 90 minutos e T _s = 350 °C.....	62
Tabela 5-6. Bandas de espectroscopia Raman características de óxido de tungstênio ⁴⁷ para as amostras WO _x /Au/Si em diferentes temperaturas de deposição.	69
Tabela 5-7. Parâmetros obtidos através do ajuste das curvas experimentais das amostras WO _x /ITO/vidro, 90 minutos em diferentes temperaturas de substrato (simulando duas camadas, separadamente, sobre vidro).....	73
Tabela 5-8. Parâmetros obtidos através do ajuste das curvas experimentais das amostras WO _x /ITO/vidro de T _s = 200 °C em diferentes tempos de deposição (simulando duas camadas, separadamente, sobre vidro).....	74

Lista de Abreviaturas

α = estrutura tetragonal

β = estrutura ortorrômbica

γ = estrutura monoclinica I

δ = estrutura triclínica

ε = estrutura monoclinica II

ε_s = secção de choque de freamento

η = índice de refração

θ = ângulo de retroespalhamento

θ_B = ângulo de difração

σ = secção de choque de espalhamento

λ = comprimento de onda

v = deformação longitudinal

χ^2 = fator de correlação *qui* quadrado

AES = espectroscopia de elétrons *Auger*

ASF = fator de sensibilidade atômico

CCD = dispositivo de carga acoplado

C_m = velocidade média de partículas

DRX = análise de difração de raios X

e = carga elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

E_0 = energia inicial de feixe de elétrons

E_{bg} = *band gap*

EDX = espectroscopia de energia dispersiva de raios X

E_i = energia de um átomo alvo

e_g = orbitais *d* duplamente degenerados

E_r = energia de ressonância

l_m = percurso livre médio

h = constante de *Planck* ($6,626 \times 10^{-34}$ kg·m²·s⁻¹)

HOMO = orbital molecular ocupado de mais alta energia

ITO = óxidos de índio e estanho

I_R = intensidade relativa

JCPDS = *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

K = fator cinemático

LUMO = orbitais molecular não-ocupados de mais baixa energia

m_0 = massa de elétron em repouso ($9,109 \times 10^{-31}$ kg)

M_1 = massa de um projétil

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

M_i = massa de um átomo alvo

N_0 = constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹)

NRA = análise por reação nuclear ressonante

OL = ordem de ligação

PVD = deposição física de vapor

R = constante dos gases

RBS = espectrometria de retroespalhamento *Rutherford*

S_e = poder de freamento eletrônico

S_n = poder de freamento nuclear

t = tempo de deposição

TOM = teoria do orbital molecular

t_{2g} = orbitais *d* triplamente degenerados

T_s = temperatura do substrato na deposição

t_w = espessura dos filmes calculada com base na presença de tungstênio

XPS = espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X

XRR = análise por reflectometria de raios X

Z = frequência de colisões

S = fator de perda de energia

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão da literatura	15
2.1	Óxidos de tungstênio	15
2.2	Processo de evaporação térmica.....	19
2.3	Técnicas para caracterização dos filmes finos obtidos neste trabalho	25
2.3.1	Espectrometria de Retroespalhamento <i>Rutherford</i> (RBS).....	25
2.3.2	Reação nuclear ressonante (NRA) de $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$	28
2.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	30
2.3.4	Difração de raios X (DRX)	36
2.3.5	Reflectometria de Raios X (XRR)	39
3	Objetivo do trabalho.....	42
4	Parte experimental.....	43
4.1	Materiais utilizados	43
4.1.1	Limpeza dos substratos	44
4.2	Metodologia de deposição dos filmes	44
4.3	Caracterização dos filmes obtidos	46
5	Resultados e discussão	51
5.1	Composição e espessura.....	51
5.1.1	Análises da amostra $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$	52
5.1.2	Análises da amostra $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$	59
5.2	Estruturação.....	63
5.2.1	Efeito do substrato.....	63
5.2.2	Efeito da temperatura do substrato.....	67
5.2.3	Efeito do tempo de deposição	73
5.3	Estrutura cristalina	74
5.3.1	Estrutura cristalina das amostras $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$	74
5.3.2	Estrutura cristalina das amostras $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$	76
6	Conclusões	78
7	Perspectivas para o prosseguimento do trabalho	80
8	Trabalhos apresentados	80
9	Referências.....	81

1 Introdução

Óxidos de tungstênio constituem uma classe de semicondutores com aplicação potencial em novas tecnologias, sobretudo na área de tratamento ambiental. O estudo e desenvolvimento de materiais baseados em óxidos de tungstênio tem ganhado relativo destaque em face da versatilidade nas propriedades físico-químicas que podem apresentar frente aos diferentes modos de obtenção, seja por processos químicos, utilizando via-úmida ou processos sol-gel, seja por processos físicos que envolvem modificação de precursores, sobretudo através de processos térmicos. Os diferentes processos constituem papel importante sobre estruturação e morfologia, modificação na superfície e na estrutura cristalina.^{1,2}

As investigações relacionadas ao óxido de tungstênio vão ao encontro das necessidades da indústria de manufatura, responsável pela geração de quantidade significativa de resíduos. Questões relacionadas à manutenção ambiental através da utilização de novas tecnologias tem sido alvo de interesse de pesquisadores, que visam ao desenvolvimento e ao emprego de metodologias eficazes para remediação ambiental envolvendo tecnologias de baixo impacto ambiental.

Além das propriedades físico-químicas, óxidos de tungstênio podem ser obtidos em forma de filmes suportados ou na forma de pó, permitindo aplicação em diversos dispositivos, tais como células ou janelas inteligentes (*smart Windows*). Dentre os principais campos de aplicação nos quais é relatado o uso de óxido de tungstênio, destacam-se tecnologias envolvendo monitoramento de gases poluentes, dispositivos fotoeletrocromáticos e fotocatalise heterogênea para degradação de poluentes.³

2 Revisão da literatura

2.1 Óxidos de tungstênio

Óxidos de tungstênio são compostos binários, que possuem estequiometria variada, sendo os mais relatados o óxido de tungstênio (IV) e óxido de tungstênio (VI). Na natureza, ocorrem principalmente na forma de minerais, sendo a wolframita

($\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$) e scheelita (CaWO_4) as maiores reservas para extração de matéria-prima. As maiores fontes desses minérios estão localizadas na China.^{3,4}

Na forma de massa (*bulk*), óxidos de tungstênio possuem coloração com tons entre amarelo e verde. Em soluções alcalinas, agem como ácidos fortes de Lewis, formando a espécie iônica tungstato, WO_4^{2-} . Também em meio ácido, pode ocorrer condensação das espécies de tungstato, formando politungstatos.

Quanto à estrutura cristalina, todas as fases cristalinas do óxido de tungstênio provêm originalmente de um grupo pontual cúbico, possuindo configuração formada a partir de um octaedro, com cada íon central de tungstênio ligado a seis íons de oxigênio, os quais se encontram nas seis faces de um cubo. Esta estrutura unitária se estende em uma série de compartilhamento entre as arestas e vértices dando origem às diferentes fases cristalinas observadas: monoclinica II, triclinica, monoclinica I, ortorrômbica, tetragonal e cúbica.⁵ Essas transições possuem faixas de temperaturas definidas em condições normais de pressão, conforme mostra a Tabela 2-1.

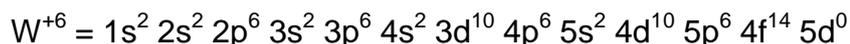
Tabela 2-1. Relação entre transição de fase cristalina e faixa de temperatura de obtenção da mesma, em condições normais de pressão.⁵

Fase	Estrutura	Faixa de temperatura (°C)
$\epsilon\text{-WO}_3$	Monoclinica II	< -43
$\delta\text{-WO}_3$	Triclinica	-43 a 17
$\gamma\text{-WO}_3$	Monoclinica I	17 a 330
$\beta\text{-WO}_3$	Ortorrômbica	330 a 740
$\alpha\text{-WO}_3$	Tetragonal	> 740

As diferentes fases cristalinas observadas para óxido de tungstênio são relatadas devido à formação de óxidos subestequiométricos (WO_{3-x}). As estruturas observadas incluem fase monoclinica^{2, 6}, tais como $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ e $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ e ortorrômbica^{7,8}, como $\text{W}_{32}\text{O}_{84}$ ou W_3O_8 . Todavia, as mudanças de fase nas condições citadas anteriormente são perceptíveis somente na condição de massa, pois a estrutura cristalina é fortemente afetada pelas dimensões dos grãos. O

processo empregado na obtenção de óxido de tungstênio nanoestruturado também possui grande influência sobre a estrutura cristalina.

Todas as fases cristalinas do óxido de tungstênio provêm de uma célula cúbica ideal, constituída pela estrutura octaédrica de WO_6 que surge a partir do íon central de W^{+6} ligados aos íons O^{2-} . As configurações eletrônicas de ambos os íons estão expressas abaixo:



De acordo com a teoria do orbital molecular (TOM), o íon W^{+6} , o qual é um íon metálico d^0 , pode formar orbitais moleculares ligantes com o O^{2-} a partir da interação entre os orbitais LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) do W^{+6} com os orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) do O^{2-} , que age tanto com um σ -doador como um ligante π -doador. Essas interações ocorrem pelo fato de que esses orbitais possuem energias próximas e simetrias semelhantes, ocasionando uma estabilização energética para um arranjo octaédrico. A Figura 1 ilustra interações construtivas, entre orbitais t_{2g} do tungstênio e orbitais p de oxigênio, na formação dos orbitais moleculares π ligantes.

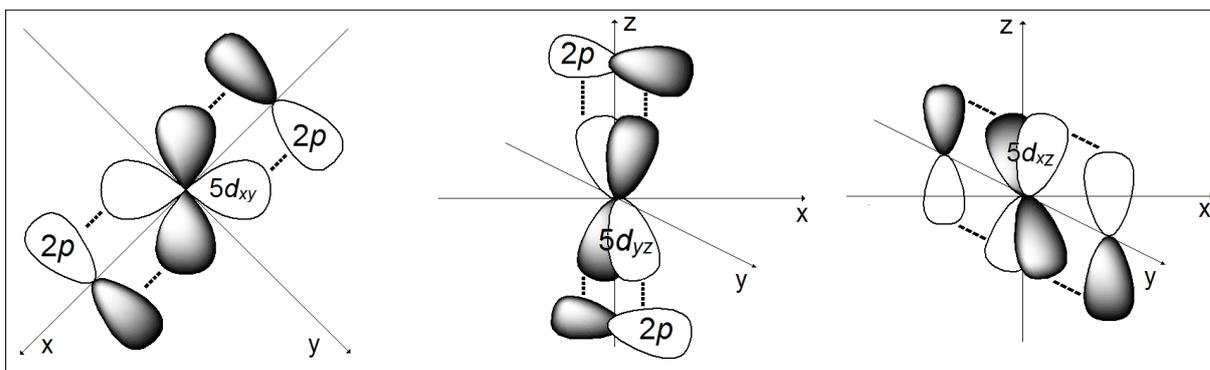


Figura 2-1. Ilustração da aproximação linear dos orbitais LUMO de W^{+6} ($5d_{xy}$, $5d_{yz}$ e $5d_{xz}$) e orbitais HOMO de O^{2-} ($2p$). As possíveis interações entre os orbitais (lobos de mesma cor) levam à formação de orbitais moleculares ligantes t_{2g} .

O diagrama de orbitais da Figura 2-2 ilustra a formação de orbitais moleculares de óxido de tungstênio. Observa-se que cada ligante de O^{2-} doa 1 par de elétrons σ para a formação dos orbitais moleculares a_{1g} , t_{1u} e e_g além de 1 elétron π para a formação dos orbitais moleculares t_{2g} ,⁹ totalizando 18 orbitais moleculares formados a partir de 18 orbitais atômicos envolvidos.

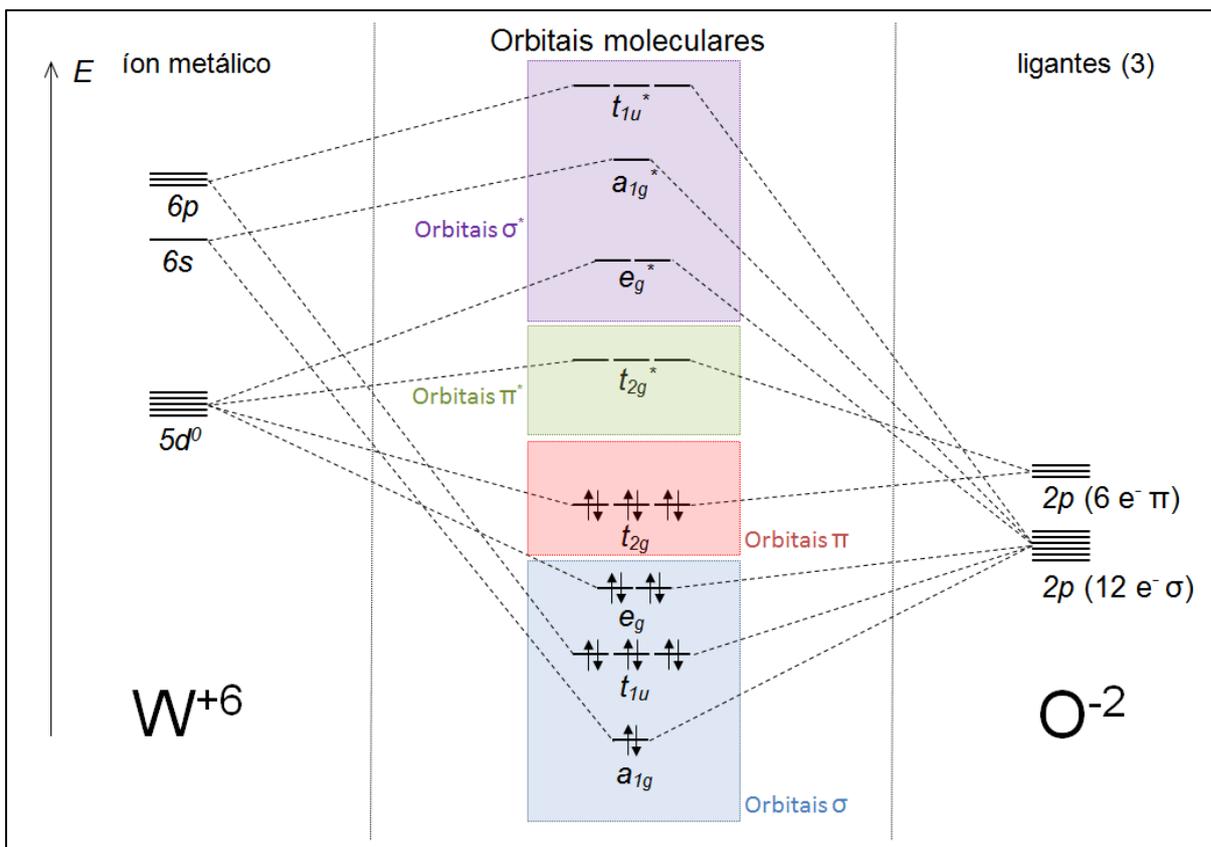


Figura 2-2. Diagrama de níveis de energia para a formação dos orbitais moleculares e as respectivas simetrias para óxido de tungstênio.

Observa-se, portanto, orbitais moleculares ligantes e antiligantes com simetria σ e π . A ordem de ligação (OL), dada pela Equação 1 é definida como:

$$OL = \frac{1}{2} [(n^\circ \text{ de } e^- \text{ ligantes}) - (n^\circ \text{ de } e^- \text{ antiligantes})] \quad \text{Eq. 1}$$

Na célula cúbica ideal é possível obter as contribuições de cada ligante nas ligações formadas a partir da ordem de ligação:

$$OL_\sigma = \frac{1}{2} [(12) - (0)] = 6$$

$$OL_\pi = \frac{1}{2} [(6) - (0)] = 3$$

Observa-se que, para cada ligação σ em W-O, há a contribuição de $\frac{1}{2}$ ou 50% de ligação π , visto que há deslocalização da densidade eletrônica ao longo dos átomos para a molécula formada.

Dentro da teoria do orbital molecular, a teoria de bandas explica a formação de bandas de elétrons deslocalizados. Esse fenômeno ocorre em óxido de tungstênio a partir dos orbitais moleculares HOMO e LUMO formados, quando estendido a uma estrutura contendo N orbitais atômicos sobrepostos. A estrutura octaédrica de WO_6 compartilhada através das arestas e vértices origina longas estruturas, tais como $W_{24}O_{68}$ e $W_{18}O_{49}$,¹⁰ que conseqüentemente ocasionam uma diminuição da lacuna energética entre os orbitais degenerados ligantes e antiligantes. Essa hipótese explica a diminuição do *band gap* obtido experimentalmente para óxidos de tungstênio. O *band gap* é a energia necessária para promover um elétron da banda de valência, composta pelos orbitais moleculares ligantes totalmente preenchidos, para a banda de condução que, de acordo com *Bullett* e colaboradores⁹, é dividida em dois subgrupos, sendo um com três bandas oriundas das interações π antiligantes e outro subgrupo de maior energia em virtude dos orbitais σ antiligantes.

Bullett e colaboradores estudaram as densidades de estados formadas para os orbitais moleculares de óxido de tungstênio. Nesse estudo foi observada uma lacuna entre os níveis energéticos ocupados distinta de acordo com a fase cristalina (Figura 2-3). Para a fase cúbica, o *band gap* é inferior ao observado para a estrutura monoclinica. Uma explicação para o fenômeno se baseia no fato de que o arranjo da fase cúbica é mais simétrico e perfeito e facilita, assim, o acesso aos níveis referentes à banda de condução.

2.2 Processo de evaporação térmica

Dentre os processos de deposição física de vapor (PVD), destacam-se três diferentes métodos utilizados: as técnicas de pulverização catódica (*sputtering*), desbaste por laser e evaporação térmica. A técnica de evaporação térmica foi utilizada para obtenção dos filmes e, portanto, será abordada neste estudo.

A evaporação térmica é o processo utilizado para a obtenção de sistemas nanoestruturados que geralmente envolve um material de partida, o qual é aquecido à elevadas temperaturas levando a um aumento na sua pressão de vapor. Nessa etapa ocorre o transporte do material vaporizado até ser depositado sobre um alvo sólido (substrato). A etapa de deposição, caracterizada pelo repouso e fixação do material vaporizado no substrato, é seguida da condensação do material e formação

do filme. Essas duas etapas ocorrem em uma sequência complexa de eventos de nucleação e crescimento: ^{11,12}

- Os átomos, ao entrarem em contato com a superfície do substrato, perdem velocidade e conseqüentemente transferem energia térmica ao mesmo, sendo adsorvidos (nessa etapa os átomos são denominados adátomos).
- Os adátomos movimentam-se sobre a superfície, perdendo energia até atingirem um equilíbrio térmico com o substrato. Nessa etapa pode ocorrer a interação concomitante entre as partículas adsorvidas em movimento, formando núcleos (também denominados *clusters*) que podem ser desorvidos, dependendo da instabilidade termodinâmica. No caso dos núcleos continuarem envolvidos em etapas consecutivas de colisões com espécies adsorvidas, estes continuarão a crescer até atingir uma dimensão crítica, fornecendo estabilidade termodinâmica. Essa etapa, denominada nucleação, geralmente ocorre com a quimissorção do núcleo formado. A energia livre de formação dos núcleos de raio r e contendo n átomos pode ser obtida através da Equação 2:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma \quad \text{Eq. 2}$$

A Equação 2 é provida da soma de dois termos; o primeiro termo está relacionado à transferência de energia para a mudança de fase, sendo μ o valor do potencial químico da espécie. O segundo termo se refere propriamente à energia de superfície, sendo γ o valor da tensão interfacial.

O número de partículas que constituem um núcleo é dado pela Equação 3.

$$n = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho \frac{N_A}{M} \quad \text{Eq. 3}$$

onde ρ é densidade do núcleo, N_A é a constante de Avogadro e M é massa molar das espécies envolvidas.

- Após alcançar estabilidade termodinâmica, o núcleo com dimensões críticas cresce em número (de núcleos críticos) e em tamanho, até alcançar uma densidade de nucleação saturada. Nessa etapa se observa a formação de ilhas.

Combinando as Equações 2 e 3 e tomando as derivadas com respeito ao raio r ou o número de átomos/moléculas n se obtém o valor crítico necessário para as ilhas se tornarem estáveis, conforme as Equações 4 e 5:

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta\mu} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^2 \quad \text{Eq. 4}$$

$$n_c = \frac{32\pi r^3}{3\Delta\mu^3} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^2 \quad \text{Eq. 5}$$

A etapa de formação de ilhas é dependente de diversos parâmetros, que incluem a disposição topográfica do substrato, além de sua natureza química, estrutura cristalina e temperatura durante o processo. Também são importantes os parâmetros cinéticos como taxa de colisões, energia de ativação para adsorção/dessorção e difusão térmica.

- A etapa seguinte consiste na coalescência entre as ilhas, atuando de modo a diminuir a área superficial do substrato. Esse estágio é denominado aglomeração e ocorre principalmente com o aumento da mobilidade das espécies adsorvidas na superfície. O prosseguimento na etapa de coalescência pode levar ao recobrimento total do substrato, preenchendo eventuais descontinuidades no filme.

Todos os passos citados acima podem sofrer modificações quanto à cinética de nucleação e crescimento. De modo geral, quase todos os estágios de nucleação e crescimento envolvendo evaporação térmica ocorrem de acordo com um dos modelos propostos na Figura 2-3: com formação de ilhas, filmes homogêneos ou formação de ilhas sobre filmes. Os parâmetros termodinâmicos e o tipo de substrato utilizado podem levar a processos de nucleação e crescimento distintos.

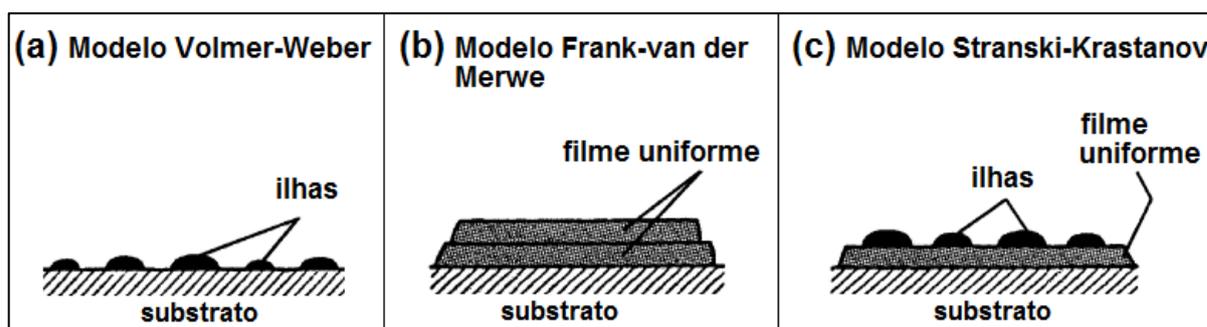


Figura 2-3. Ilustração dos três modelos de nucleação e crescimento observados na técnica de evaporação térmica, adaptada da referência 11.

Os materiais de partida utilizados na obtenção de óxidos de tungstênio geralmente incluem pó de WO_3 ou sais de tungstênio. Todavia, o termo “evaporação

térmica” é genérico e o sistema pode ser modificado para diversas condições experimentais.¹³ O tipo de equipamento mais utilizado para a evaporação térmica é um forno contendo uma câmara ou um tubo circular, o qual permite modificação de atmosfera interna. Na maioria dos casos, o aquecimento é feito a uma taxa controlada, até atingir uma temperatura máxima, a qual é mantida por determinado tempo antes de proceder com o resfriamento.

Em condições de pressão ambiente, WO_3 funde a uma temperatura de 1473 °C. No caso do processo de evaporação térmica em baixas pressões, o ambiente de contribui para o aumento da pressão de vapor do sólido, favorecendo a sublimação. O comportamento do óxido de tungstênio no processo de sublimação em baixas pressões é complexo e de difícil compreensão. Em condições de pressão atmosférica inerte, *Marushkin* e colaboradores¹⁴ identificaram óxido de tungstênio contendo diferentes estequiometrias, ao sublimarem WO_3 em diferentes temperaturas. O estudo, conduzido através de espectrometria de massas, permitiu identificar espécies vaporizadas na forma de W_3O_9 , W_3O_8 e W_4O_{12} . É possível que nas condições apresentadas no experimento deste trabalho (baixa pressão e elevada temperatura) ocorra formação de vapores contendo espécies não estequiométricas e que explicam a formação de filmes com diferentes estequiometrias para o WO_x .

A efetividade na etapa de deposição está relacionada ao percurso livre médio (I_m), definido como a distância média percorrida por uma partícula entre a ocorrência de duas colisões sucessivas (Equação 6).

$$I_m = \frac{C_m}{Z} \quad \text{Eq. 6}$$

A equação que define o percurso livre médio envolve a razão entre a velocidade média (C_m) das partículas vaporizadas e a frequência de colisões entre elas. A velocidade média (Equação 7) é definida através da temperatura (T), massa molar (M) e a constante universal dos gases (R). A frequência (Z) entre as colisões (Equação 8) é dependente dos parâmetros cinéticos para os gases: a secção de choque eficaz das partículas (σ_e), a pressão (p) e energia das partículas assumida para dada temperatura kT , sendo $k = 8,62 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Portanto, as espécies formadas no processo de vaporização assumem importante aspecto com relação ao fluxo de massa, até a deposição.

$$C_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Eq.7}$$

$$Z = \frac{\sqrt{2}C_m\sigma_e p}{kT} \quad \text{Eq.8}$$

Além da relação com a secção de choque das partículas, se observa que baixas pressões, como as utilizadas em evaporação térmica, contribuem para a diminuição da frequência de colisões e, conseqüentemente, para o aumento do percurso livre médio. Porém, o aumento da temperatura no interior do forno, necessário para favorecer o aumento na quantidade de partículas vaporizadas para a deposição, gera um aumento na pressão de vapor do sólido e conseqüentemente acarreta na diminuição do percurso livre médio. Com isso, conclui-se que a combinação entre pressão e temperatura, cujos parâmetros são ajustáveis para a deposição, constituem pontos importantes no processo de evaporação térmica.

Geralmente são realizadas modificações na atmosfera do forno; ambientes de baixas pressões, na ordem de 10^{-3} até 10^{-9} torr, são comumente relatados, obtendo-se assim diferentes nanoestruturas. *Kim* e colaboradores³ obtiveram nanobastões (*nanorods*) de WO_3 com aplicação potencial em fotocatalise, utilizando um sistema simples, a partir de um forno convencional contendo tubo de cerâmica como câmara de evaporação e pó de WO_3 como material de partida. As condições termodinâmicas monitoradas durante a deposição foram temperatura (1050 °C) e pressão (50 mtorr), usando ar como atmosfera. O tempo de deposição foi de 1 hora.

Outras modificações envolvem a admissão de gases de arraste ou gases reacionais, sendo os mais relatados: H_2 , N_2 , Ar e O_2 .^{15,16} As modificações usadas para óxidos de tungstênio podem levar às diferentes estequiometrias.¹⁷

Patel e colaboradores¹⁸ obtiveram WO_{3-x} depositados em ITO (óxido de índio dopado com óxido de estanho através de evaporação térmica, utilizando temperaturas de substrato entre temperatura ambiente e 500 °C e atmosfera de 10^{-5} torr. As razões O/W, medidas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), indicaram uma diminuição na quantidade de oxigênio nos filmes em função do aumento da temperatura, atingindo uma estequiometria de $WO_{2,67}$ quando depositados em substrato aquecido a 500 °C.

Filmes com uma razão estequiométrica maior que 3 para O/W foram fabricados por *Wong* e colaboradores¹⁷, utilizando evaporação térmica com pressão na ordem de 10 mtorr, com atmosfera de O₂. Os filmes obtidos apresentam razão O/W de até 3,6. Além dos efeitos observados na estequiometria do WO_x, também foi verificada uma diminuição na densidade dos filmes, comparada ao pó de WO₃ (7,18 g·cm⁻³), sendo a menor densidade verificada de 4,1 g·cm⁻³.

Além das modificações na atmosfera da câmara, a evaporação térmica pode também ser utilizada junto a reações em diferentes condições atmosféricas, como nos processos de deposição química por vapor (CVD). Neste sentido, uma modificação bastante utilizada para a obtenção de óxidos de tungstênio nanoestruturados envolve a utilização de tungstênio metálico como precursor, geralmente na forma de folhas ou de filamento. Para esses processos, fornos especiais são necessários para alcançar maiores temperaturas, capazes de vaporizar substâncias metálicas. Para WO₃ na forma de pó, utilizando condições de baixa pressão, é possível alcançar condições de evaporação na faixa de 1000 °C, tal como *Senthil* e colaboradores¹⁹, os quais obtiveram filmes subestequiométricos através de evaporação térmica a 1000 °C utilizando folhas de tungstênio como substrato. Foi usada atmosfera de O₂ na câmara, com pressão de 100 mtorr.

Vourdas e colaboradores¹⁶ utilizaram um sistema modificado de evaporação térmica assistido por gases reacionais para formar uma atmosfera redutora, a fim de obter óxido de tungstênio subestequiométrico. Como precursor, foi utilizado filamento de tungstênio, aquecido a temperaturas entre 920 a 1070 K com atmosfera redutora composta por uma mistura de gases H₂ e N₂, controlados através de fluxo de massa. Os filmes de WO_{3-x} obtidos sobre substratos de silício apresentam boas propriedades para uso em dispositivos optoeletrônicos.

Modificações utilizando evaporação térmica junto ao processo de reação química também foram utilizadas por *Howeling* e colaboradores²⁰, partindo de filamentos de tungstênio aquecidos em atmosfera de O₂ e N₂ com pressões entre 6,0×10⁻⁶ a 1,0×10⁻³ bar. Foram obtidos filmes de WO₃, crescidos em substrato de vidro. Os filmes apresentaram grãos cujos tamanhos, segundo os autores, são ideais para aplicação em sensores de gás e dispositivos fotocromáticos (entre 20 a 42 nm).

2.3 Técnicas para caracterização dos filmes finos obtidos neste trabalho

Estão descritas neste capítulo as técnicas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford, análise por reação nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$, microscopia eletrônica de transmissão, além de difração e reflectometria de raios X. As demais técnicas, por serem mais conhecidas e exploradas, não serão abordadas.

2.3.1 Espectrometria de Retroespalhamento *Rutherford* (RBS)

A análise baseia-se na interação elástica entre um projétil (no caso um feixe de íons) e os núcleos dos átomos de um material alvo, ocasionando perda de energia do projétil retroespalhado na trajetória percorrida, conforme ilustra a Figura 2-4. Os projéteis são retroespalhados com um ângulo de retroespalhamento (θ) que chegam ao detector de ângulo sólido definido com energia cinética E . O número de contagens é obtido em função da energia dos íons retroespalhados.²¹

A análise por RBS é capaz de fornecer três informações importantes da amostra: composição, quantidades relativas e espessura da amostra. Essas informações estão intimamente ligadas aos parâmetros que regem os fenômenos de espalhamento^{22,23}, os quais incluem fator cinemático (K), seção de choque de espalhamento (σ) e seção de choque de freamento (ϵ_s).

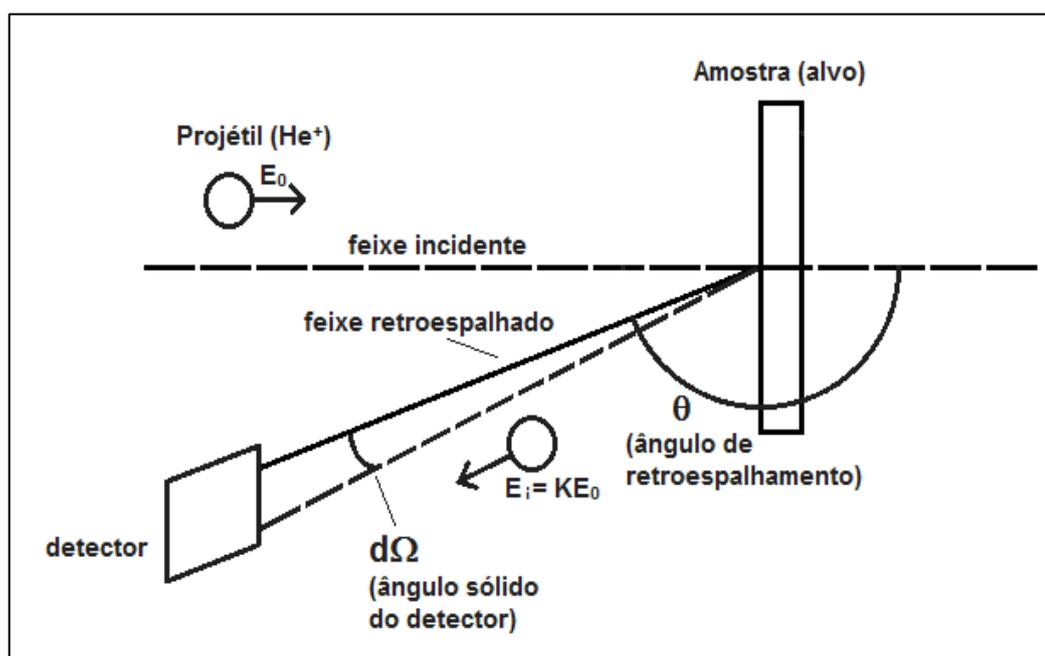


Figura 2-4. Representação do processo de retroespalhamento a partir do projétil (He^+) e de detecção do feixe retroespalhado.

A perda de energia verificada no feixe, após os processos de colisão, está relacionada à transferência de energia da partícula em movimento para o átomo em repouso.^{22,23} É possível determinar a natureza do átomo localizado na superfície em análise utilizando a lei de conservação de energia, dada pela Equação 9:

$$E_i = KE_0 \quad \text{Eq.9}$$

A Equação 9 mostra que a energia de um projétil retroespalhado (E_i) está intimamente ligada ao processo de colisão, pois além da energia do feixe incidente (E_0), leva-se em consideração o fator cinemático (K), que pode ser obtido a partir de um modelo baseado na mecânica clássica, através de uma aproximação envolvendo as massas molares M_1 (projétil) e M_i (átomo alvo), além do ângulo de retroespalhamento (θ), o qual provém das interações eletrônicas e nucleares entre projétil e alvo (Equação 10). Na análise de um espectro de RBS, o fator cinemático determina a região específica de energia para um dado elemento.²³

$$K \approx \left[\frac{\sqrt{1 - (M_1/M_i)^2 \text{sen}^2 \theta} + (M_1/M_i) \cos \theta}{1 + (M_1/M_i)} \right]^2 \quad \text{Eq.10}$$

A probabilidade das partículas serem espalhadas por átomos do alvo é dada pela secção de choque de espalhamento, cuja determinação se baseia na *lei da repulsão de Coulomb* entre um projétil e os átomos alvo e leva em consideração os raios atômicos dos átomos alvo (Z_i) e do projétil (Z_1).²² Percebe-se ainda, pela Equação 11, que a secção de choque de espalhamento determina a probabilidade associada às partículas retroespalhadas num ângulo definido (θ), as quais serão detectadas pelo detector de ângulo sólido (Ω).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_i Z_1 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \left[\frac{\sqrt{1 - (M_1/M_i)^2 \text{sen}^2 \theta} + \cos \theta}{\sqrt{1 - (M_1/M_i)^2 \text{sen}^2 \theta}} \right] \quad \text{Eq.11}$$

Onde E_0 é definido como a energia inicial do feixe, antes do evento de colisão, e e se refere à carga elementar.

A análise em profundidade de uma amostra só é possível de ser avaliada por RBS introduzindo o conceito de secção de choque de freamento. ^{22,23} Um projétil movendo-se em um meio material com energia cinética $E = 1/2 m_1 v^2$ perde energia nas interações eletrônicas e nucleares através do percurso Δx .

Neste trabalho, a preponderância de eventos eletrônicos, conforme mostra a Figura 2-5, se deve às faixas de energia usadas em RBS. Observa-se, para uma simulação obtida pelo software “*The stopping and range of ions in matter*” (SRIM 2008[®]), ²⁴ o poder de freamento dos íons He⁺ nas energias de 800, 1000 e 1300 keV (utilizadas nas análises deste trabalho) em matriz de WO₃. Utilizando informações aproximadas com respeito ao alvo, como composição atômica e densidade da amostra, o software simula o experimento e possibilita aperfeiçoar as condições experimentais. O feixe de íons usado como projétil na análise de RBS deve ter energia superior às energias de ligação entre os átomos do alvo, evitando interações eletrônicas não desejáveis.

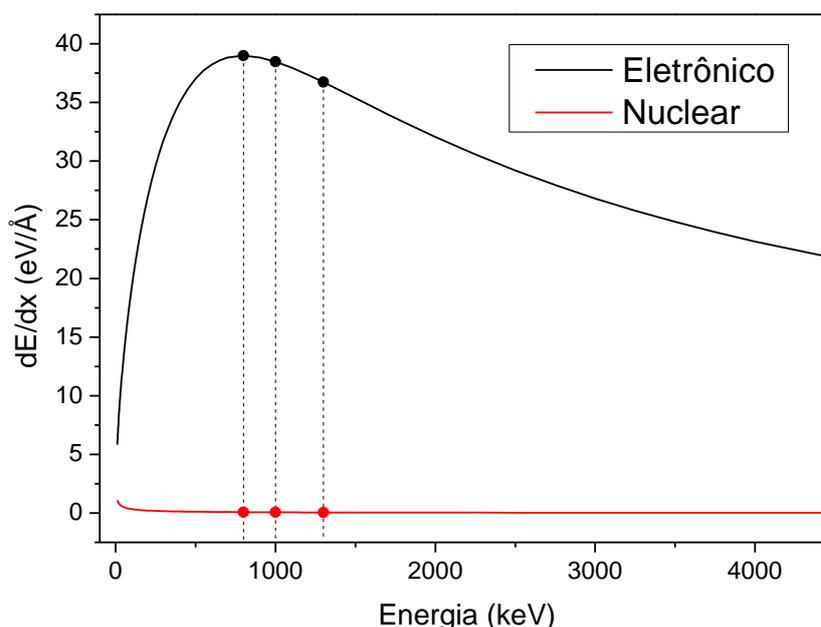


Figura 2-5. Resultado da simulação, através do software SRIM 2008[®], dos poderes de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n) para íons He⁺ na amostra de WO₃. Os pontos indicam os valores do S_e e S_n utilizados nas análises de RBS deste trabalho (800, 1000 e 1300 keV).

A diferença entre as energias de um projétil, oriundas de colisão na superfície e de uma profundidade Δx , leva à definição da análise em profundidade²³,

conforme mostra a Equação 12. A secção de choque de freamento para N átomos envolvidos nos eventos eletrônicos e nucleares, em toda extensão longitudinal da amostra com relação ao feixe de íons, leva ao fator de perda de energia S , indicado na Equação 13.

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{S} \quad Eq. 12$$

com:

$$[S] = \varepsilon_s \cdot N = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saída} \right] \quad Eq. 13$$

onde ε_s é a secção de choque de freamento, θ_1 é o ângulo entre o feixe incidente e a normal à amostra, θ_2 é o ângulo entre o feixe retroespalhado e a normal à amostra, dE/dx representa o poder de freamento na entrada e saída do feixe. Para filmes finos $(dE/dx)_{entrada}$ é calculado na energia do feixe E_0 , e $(dE/dx)_{saída}$ é calculado pela aproximação de energia de superfície, em KE_0 .

A técnica apresenta boa resolução para elementos pesados em matriz leve, sobretudo quando se encontram em baixas concentrações, como em filmes finos.

2.3.2 Reação nuclear ressonante (NRA) de $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$

A reação nuclear ressonante se baseia no fenômeno de modificação de núcleos atômicos, a partir de uma combinação entre o átomo alvo e a partícula incidente liberando partícula com mesma natureza da partícula incidente. No caso da reação nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$, o processo se dá pela colisão entre partículas α e núcleos de ^{16}O , produzindo núcleos compostos de ^{16}O que são instáveis e decaem rapidamente, com emissão de partículas α' . Para que ocorra essa reação nuclear é necessário que a partícula α possua energia com valor igual à energia de ressonância para esta reação. ²⁵

A energia de ressonância (E_r) para a reação nuclear $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$ é de 3045 keV. Desse modo, se a energia do feixe de partículas α for maior que a energia de ressonância, o feixe irá penetrar a amostra, perdendo energia em colisões consecutivas, até atingir o valor de E_r , ocasionando a reação nuclear em diferentes profundidades. É possível determinar a profundidade x na qual estão ocorrendo as

reações nucleares, ²⁶ conhecendo o poder de freamento total para as condições do experimento (para essa reação, $S_{\text{oxigênio}} = 0,2664 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$), através da Equação 14:

$$x = \frac{E_0 - E_r}{S} \quad \text{Eq.14}$$

Todavia, existe uma incerteza inerente à profundidade estimada, pois em maiores profundidades as reações nucleares ocorrem com dispersão na energia (denominada *straggling*) em diferentes direções até atingir o detector, acarretando diminuição da contagem, além da incerteza na profundidade. Em uma curva de excitação de NRA, como as obtidas para $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ neste trabalho, pode-se inferir a profundidade onde há a máxima probabilidade de ocorrer as reações nucleares ($E = E_r$) através do ponto de máximo do pico. A resolução em profundidade de reações nucleares leva em consideração a largura da reação ressonante (Γ), relacionada ao tempo de decaimento do núcleo no estado excitado ($\Gamma = 10 \text{ keV}$ para as reações nucleares desse trabalho). ²⁶ A resolução de profundidade pode ser aproximada através da Equação 15:

$$\delta x = \frac{\Gamma}{S} \quad \text{Eq.15}$$

A *cross section* determina a probabilidade de uma reação nuclear ocorrer e prevê o espalhamento ao longo de uma trajetória. Ela deve levar em conta a probabilidade de ocorrência da colisão com os núcleos e também a probabilidade das partículas geradas a uma determinada profundidade chegarem ao detector. ²⁷

A reação nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ é caracterizada pela conservação de energia e um aumento na secção de choque de espalhamento quando a partícula incide no átomo alvo. Além disso, ela é seletiva para o isótopo especificado, devido à secção de choque ser distinta para os demais isótopos de oxigênio.

$$\sigma_i = \frac{Q_d}{Q_{inc} \cdot \Omega N_t} \quad \text{Eq.16}$$

onde Q_d e Q_{inc} se referem, respectivamente, à fluência do feixe e ao número de partículas detectadas pelo detector, com medida de ângulo sólido Ω (em srad). N_t é o número de núcleos por cm^2 .

A determinação da composição de oxigênio em compostos binários, como W_xO_y (x e y se referem às frações molares), é feita pela comparação com um padrão de estequiometria conhecida (ex.: SiO_2) utilizando condições experimentais idênticas para o padrão e para o composto binário.²⁶ Nesse caso, a fração de oxigênio pode ser obtida através da Equação 17:

$$x = \frac{H_O^{W_xO_y} z [\epsilon_O^{W_xO_y}]}{H_O^{SiO_2} [\epsilon_O^{SiO_2}]} \quad Eq. 17$$

Onde H_O e ϵ_O se referem, respectivamente, à altura do pico de oxigênio e à secção de choque de freamento do oxigênio na amostra em análise. O valor de z é obtido pela razão entre a fração molar de oxigênio e a fração molar dos demais elementos que compõem o padrão (no caso do SiO_2 , $z = 2$).

2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As microscopias eletrônicas, tanto de varredura como de transmissão, se baseiam na teoria de *de Broglie*, a qual diz que elétrons podem assumir comportamento de onda, com comprimento de onda substancialmente inferior ao da luz visível (que constitui a base da microscopia óptica). Com isso, *de Broglie* demonstrou que o comprimento de onda dos elétrons está associado à sua energia de acordo com a Equação 18:

$$\lambda = \frac{1,22}{\sqrt{E}} \quad Eq. 18$$

Portanto poderiam ser obtidas, teoricamente, a partir desta equação, resoluções muito pequenas para comprimentos de onda, na faixa de 0,004 nm para elétrons com energia de 100 keV; porém, microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão não possuem tal resolução. Os principais fatores limitantes para estas resoluções estão relacionados às aberrações nas lentes usadas nestes microscópios.²⁸

Em um microscópio eletrônico, o elétron adquire energia cinética quando acelerado através de uma diferença de potencial, de modo que elétrons acelerados a uma tensão de 100 kV possuem uma energia de 100 keV. Nessas situações de altas tensões não se pode desprezar os efeitos relativísticos e, portanto, são feitas

correções na Equação 18, de modo que o comprimento de onda dos elétrons em altas tensões de aceleração é dado pela Equação 19: ²⁸

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \quad Eq.19$$

onde m_0 se refere à massa do elétron em repouso, c^2 é o quadrado da velocidade da luz e h é a constante de *Planck* ($6,626 \times 10^{-34}$ kg·m²·s⁻¹). De modo geral, feixes de elétrons com comprimentos de onda pequenos são necessários para a construção de imagem no microscópio eletrônico.

Elétrons espalhados elasticamente constituem a maior fonte de contraste para a formação de imagem no microscópio de transmissão. A probabilidade de um elétron ser espalhado (Equação 20) é dada pelo número de eventos de espalhamento para os elétrons que percorrem os átomos (de massa atômica A) de uma amostra contendo densidade (ρ) e espessura (t) definidas. ²⁸

$$\sigma_{total} = \frac{N_0 \sigma_{átomo} (\rho t)}{A} \quad Eq.20$$

A secção de choque do átomo é definida pela Equação 21:

$$\sigma_{átomo} = \pi r^2 h \quad Eq.21$$

A Equação 20 leva à importante consideração de que uma amostra, quando submetida a uma análise, necessita ser suficientemente fina para aumentar o percurso livre do feixe de elétrons ao longo de sua extensão. ²⁹

O microscópio eletrônico de transmissão é utilizado na compreensão de estruturas no estado sólido, arquitetadas em escala nanométrica. Um microscópio de transmissão convencional está ilustrado na Figura 2-6, onde, junto ao aparelho, há uma ilustração esquemática do percurso do feixe eletrônico no interior da coluna do microscópio.

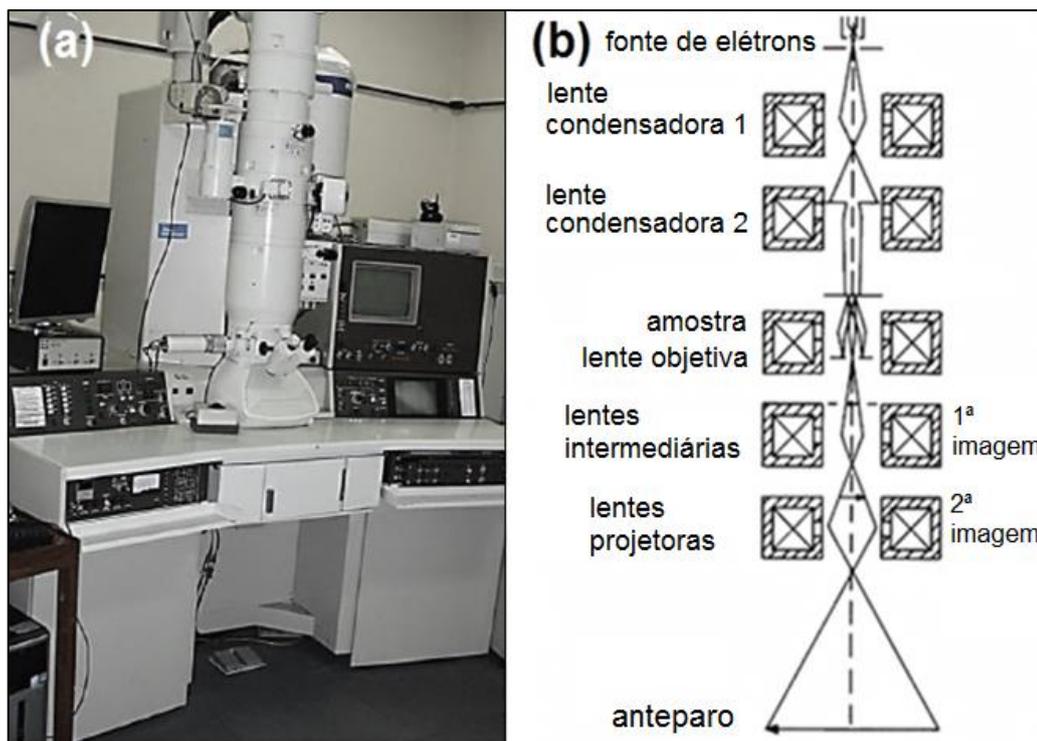


Figura 2-6. (a) Microscópio JEOL JEM 2010, do CME-UFRGS. (b) Esquema do interior de um MET.

Ao contrário do microscópio ótico, as lentes do microscópio de transmissão são magnéticas, evitando, assim, uma maior susceptibilidade às altas tensões de ruptura. As lentes são cilíndricas, contendo bobinas magnéticas de cobre e um canal central pelo qual o feixe atravessa. Nesse canal observa-se um pequeno orifício que liga o canal às bobinas, chamado de *gap*, o qual age no ajuste do foco do feixe através do campo magnético gerado pelas bobinas. Desse modo, é possível corrigir possíveis desvios no percurso dos elétrons ao longo da coluna. De modo geral, a arquitetura de um microscópio eletrônico de transmissão está adaptada de maneira semelhante a um microscópio ótico e, portanto, pode ser distinguida a partir de três componentes: sistema de iluminação, sistema de lente objetiva e porta amostra e sistema de imagem^{30,31}, os quais estão descritos abaixo:

- Sistema de iluminação: composto pela fonte de elétrons e pelas lentes condensadoras, a principal função desses componentes é fornecer um feixe largo ou focado na amostra. No microscópio JEOL JEM 2010, a fonte de elétrons é do tipo emissão de campo (produção de elétrons a partir de um grande potencial elétrico gerado entre uma fonte de tungstênio e um ânodo). Basicamente, uma fonte de

elétrons deve possuir elevado brilho (intensidade do feixe), excelente coerência espacial (elétrons emanando de um mesmo ponto da fonte), boa coerência temporal (faixa estreita de frequências) e boa estabilidade.

As lentes condensadoras têm como função promover os ajustes ao feixe que penetrará a amostra. Em um microscópio de transmissão convencional operando a partir de um feixe paralelo, conforme ilustra a Figura 2-7, as lentes condensadoras *C1* fornecem a imagem do ponto referente à região da fonte de onde emanam os elétrons; este ponto é denominado *crossover*. As lentes *C2*, localizadas abaixo do plano focal do cruzamento desmagnificam o feixe, produzindo então um feixe paralelo (o propósito é se aproximar ao máximo de um feixe paralelo, embora não seja realmente paralelo).

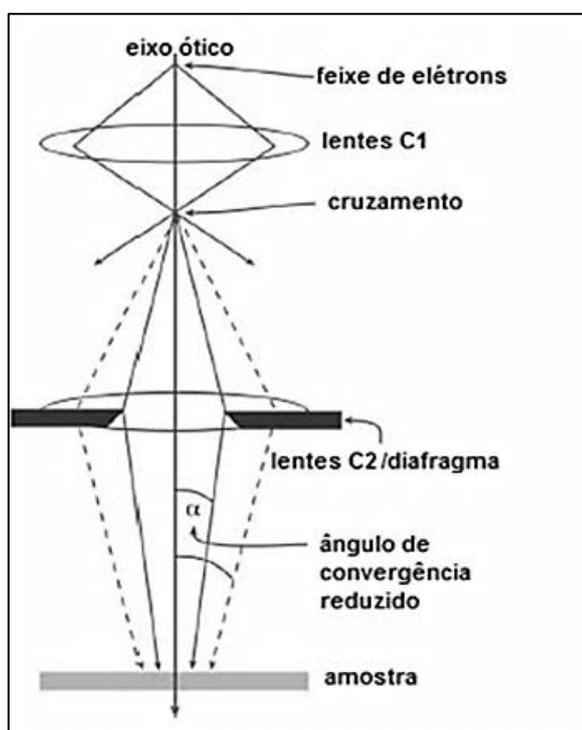


Figura 2-7. Ilustração do percurso do feixe de elétrons no sistema de iluminação, contendo uma abertura para redução do feixe (aumento do brilho), adaptada da referência 31.

- Sistema de lente objetiva e porta amostra: considerada a parte de maior importância no microscópio, é a região onde ocorrem as interações entre amostra e feixe de elétrons, dando origem aos dois modos fundamentais de operação em MET: modo de imagem ou padrões de difração. O sistema convencional possui um porta-amostras com plano normal ao eixo óptico, de modo

com que a calibração seja reproduzível. Para isso, a amostra é ajustada ao plano eucêntrico (Figura 2-8) e, desse modo, é possível fixar o plano de imagem.

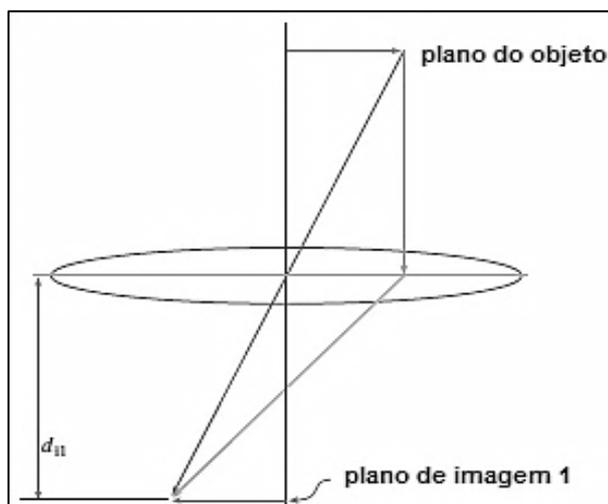


Figura 2-8. Ilustração de um plano de imagem ajustado para um plano eucêntrico, com distância fixa à lente objetiva principal.

A lente objetiva costuma ter campo magnético muito forte e sua geometria é diferente das demais lentes. Próximo a esta lente, há um espaço para a inserção da amostra e uma abertura para controle do feixe entre os polos da lente, visto que as lentes eletromagnéticas da objetiva são compostas por dois polos separados que determinam um curto comprimento focal e conseqüentemente desmagnificam a imagem. Na passagem do feixe através da amostra ocorre formação da primeira imagem, que é magnificada pelas lentes intermediárias.

- Sistema de imagem: Composto por diversas lentes, o sistema de imagem é o componente responsável pela magnificação da imagem ou padrão de difração a partir da lente objetiva e focá-las em um anteparo, que pode conter um dispositivo de carga acoplado para imagem digital que permita a visualização ampliada. Neste trabalho será abordado apenas o ajuste para modo de alto contraste.

Para operar no modo de imagem de alto contraste, se ajusta as lentes de modo que o plano do objeto seja o plano da imagem da lente objetiva. A lente intermediária tem a função, de magnificar ou desmagnificar o plano da imagem e, portanto, se pode corrigir a força da lente intermediária. A última lente tem força fixa e serve para projetar o feixe sobre o anteparo. A Figura 2-9 ilustra o comportamento do feixe ao atravessar o sistema de imagem.

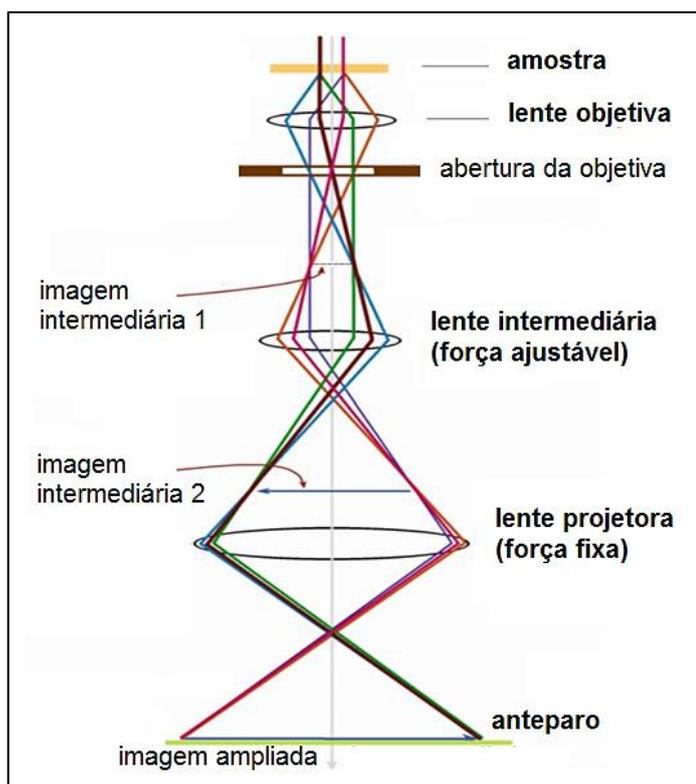


Figura 2-9. Comportamento do feixe em modo de imagem de alto contraste ao passar pelo sistema de imagem, adaptada da referência 31.

No modo de imagem, a abertura da objetiva tem papel de reduzir o feixe de elétrons, fornecendo imagem de uma menor área da amostra (este processo também contribui para a diminuição de distorções oriundas dos defeitos das lentes).

Por último, o anteparo, localizado na base da coluna do microscópio é o local onde ocorre formação da imagem. Todavia, a visualização só é possível mediante um detector de elétrons, visto que o olho humano não é suscetível aos elétrons. De fato, o que é projetado ao anteparo é a densidade de elétrons que é espalhada pela amostra; essa projeção ocorre em duas dimensões (uma das limitações na MET). No microscópio JEM 2010, a aquisição da imagem é feita a partir de uma câmera digital acoplada, capaz de armazenar a carga gerada pelo feixe e um computador faz a conversão do sinal de modo a se obter micrografias digitais. Para isso, utiliza-se o *software Digital Micrograph*[®] para o tratamento da imagem.²⁸

As principais limitações de análise estão relacionadas às lentes eletromagnéticas, que mesmo sendo melhores que as lentes ópticas de microscópios convencionais, são incapazes de prover feixes perfeitos, causando

distorções no feixe. Os três principais defeitos das lentes magnéticas estão descritos a seguir:^{30,31}

- Aberrações esféricas: são oriundas do comportamento anômalo dos elétrons longínquos ao eixo ótico, pelo fato destes percorrerem um caminho maior do que os elétrons próximos ao eixo ótico.
- Astigmatismo: surge a partir do campo magnético não uniforme das lentes eletromagnéticas.
- Aberrações cromáticas: estão relacionadas à dispersão da energia ao cruzar as lentes, ocasionando diferentes índices de refração e, desse modo, diminuindo a resolução entre dois pontos distinguíveis da imagem.

A minimização desses defeitos em equipamentos mais robustos permite a obtenção de micrografias com boas resoluções próximas à escala de 10 Å.

Técnicas envolvendo a interação de raios X com a matéria

Os raios X podem interagir com átomos de um material alvo de diferentes modos, sendo que as interações relevantes são:

- Espalhamento Thomson ou difração: tipo de espalhamento elástico, ou seja, ocorre sem perda de energia. Os elétrons dos átomos oscilam na mesma frequência dos raios X incidentes e tornam-se fonte de radiação. Os raios X oriundos do espalhamento elástico são usados na investigação estrutural por difração de raios X (DRX) e reflectometria de raios X (XRR).²³
- Emissão de fotoelétrons: os raios X excitam elétrons do material alvo, que emitem fotoelétrons, caracterizando processos de fotoionização. Esse tipo de interação é o princípio das técnicas de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) e de emissão de elétrons Auger (AES).²³
- Espalhamento Compton: espalhamento inelástico que ocorre quando os raios X incidentes interagem com átomos de uma amostra e a energia dos raios X é transferida aos elétrons, que não são liberados do átomo.²³

2.3.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é uma ferramenta para a caracterização da estrutura cristalina de sólidos. O fenômeno de difração se baseia no espalhamento

elástico de raios X que incidem sobre um sólido cristalino, constituído por uma rede tridimensional de átomos. Caso os átomos estejam dispostos em planos periódicos com distâncias interplanares d próximas ao comprimento de onda de raios X incidentes (λ), ocorrerá interação entre as frentes de ondas, que serão absorvidas e instantaneamente reemitidas pelos elétrons dos átomos em diferentes ângulos, denominados ângulos de difração.³²

A *lei de Bragg*³² afirma que, para uma sobreposição construtiva de planos de onda de mesma fase, é necessário que o comprimento de onda entre elas seja equivalente a $n\lambda$, onde n representa um número inteiro, conforme a Equação 22:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Eq. 22}$$

A Figura 2-10 ilustra o fenômeno de difração em uma amostra cristalina. A distância AB, formada pelo cateto oposto ao ângulo θ , é igual à $d \operatorname{sen} \theta$. Essa distância é equivalente à distância BC para o feixe difratado e, portanto, satisfaz a Equação 22.

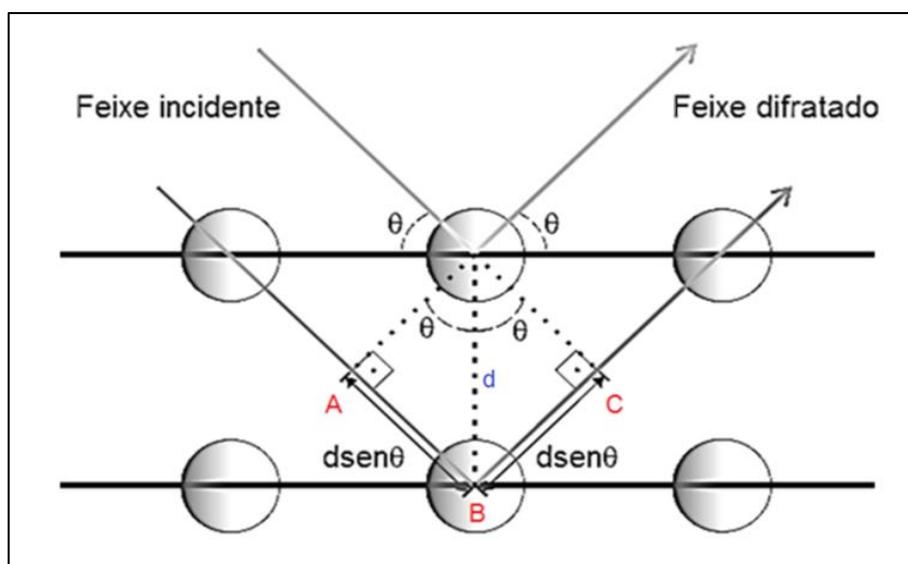


Figura 2-10. Representação esquemática da difração de raios X entre dois planos atômicos.

O feixe utilizado é produzido a partir de um ânodo que pode ser de Cu, Cr, Fe ou Mo, cada qual com emissão de radiação em comprimento de onda distinto. Para um difratômetro de raios X de geometria *Bragg-Brentano* ou θ - 2θ (Figura 2-11), semelhante ao utilizado neste trabalho, a amostra é posicionada sobre um eixo central, podendo ser rotacionada em diferentes ângulos com relação a este eixo. O

experimento é conduzido a partir de um feixe monocromático que incide na amostra em um determinado ângulo θ com relação ao plano da amostra. O detector fornece os sinais dos picos de difração na forma de um difratograma em função do ângulo 2θ (formado entre o feixe difratado e o segmento de reta do feixe incidente).

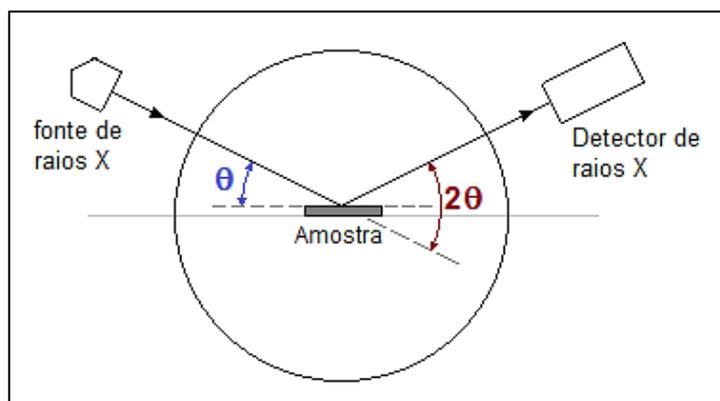


Figura 2-11. Representação de um difratômetro de raios X de geometria θ - 2θ .

Os picos identificados em um difratograma estão relacionados aos padrões de interferência construtiva, ou seja, a um conjunto de ondas de mesma fase, difratadas por um plano de átomos em um determinado ângulo. A identificação do pico é feita através dos *índices de Miller*. Os índices são símbolos utilizados para representar um conjunto de planos que possuem periodicidade a partir da origem de um eixo cristalográfico com coordenadas a , b e c (Figura 2-12). Os valores dos *índices de Miller* são caracterizados pela simbologia (hkl) , onde cada termo que compõe o índice é obtido a partir do valor recíproco ao número de vezes que um plano corta uma coordenada a , b , c (no caso: $1/a$, $1/b$ e $1/c$, utilizado para eliminar o valor infinito de um possível plano paralelo a uma coordenada). Os valores de h , k e l são reduzidos a um denominador comum para facilitar a compreensão.³³

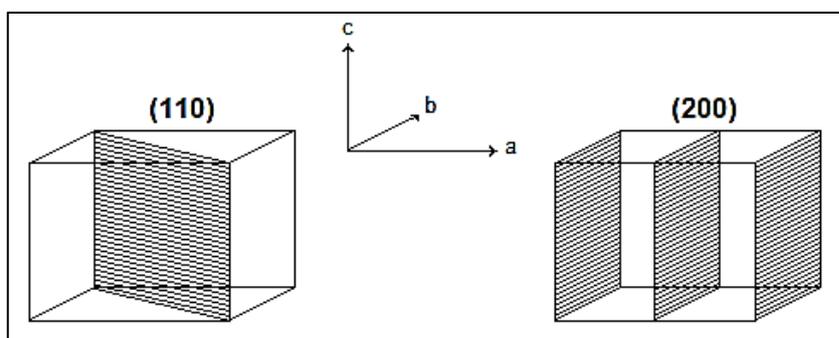


Figura 2-12. Exemplos de planos cristalográficos identificados pelos índices (hkl) , adaptada da referência 32.

Cada pico em um difratograma provém de um conjunto de planos (hkl) difratados em um determinado ângulo 2θ e ajuda a identificar a cela unitária que constitui a rede cristalina, além de permitir identificar as distâncias interplanares, volume e densidade da cela unitária. Contudo, somente é possível identificar a estrutura cristalina em um dos sistemas de celas unitárias através da coincidência de 3 picos de difração e quando os mesmos não são afetados por picos de outras estruturas cristalinas numa determinada amostra.

2.3.5 Reflectometria de Raios X (XRR)

A técnica de reflectometria de raios X, de modo análogo ao DRX, se baseia no fenômeno de espalhamento elástico, porém, em ângulos rasantes, favorecendo a reflexão total interna pelo material. O fenômeno acontece de modo análogo à reflexão especular de ondas eletromagnéticas de comprimento de onda na faixa do visível. Portanto, há reflexão total de raios X quando ocorre incidência de radiação em ângulos rasantes, menores que o ângulo crítico (Figura 2-13 (a)). Para ângulos de incidência levemente superiores ao ângulo crítico (ângulo limite no qual começa a ocorrer absorção de radiação na amostra), conforme mostra a Figura 2-13 (b), a reflexão especular diminui em decorrência da penetração de parte da radiação na amostra, como no caso ilustrado de refração da luz.

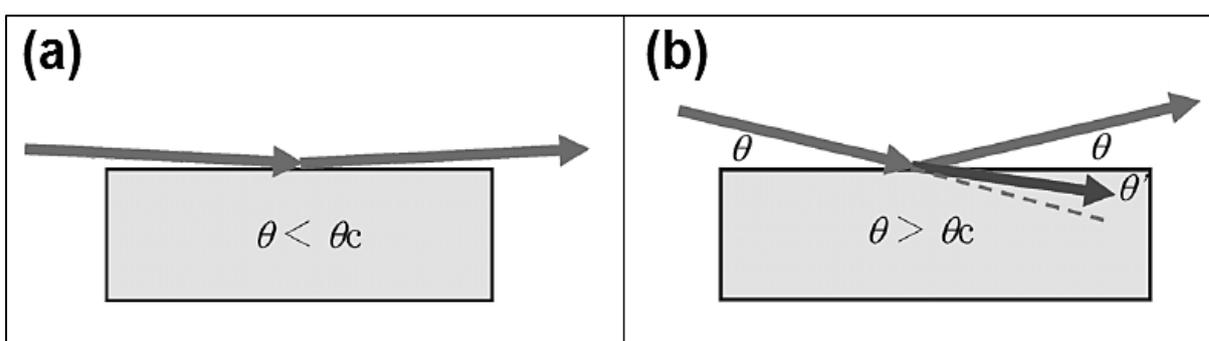


Figura 2-13. Exemplos de (a) reflexão total para ondas incidentes em ângulos rasantes e (b) fenômenos de reflexão e refração para ondas incidentes em ângulos superiores ao ângulo crítico (θ_c) de uma amostra. Adaptada da referência 34.

Se o índice de refração da amostra for inferior a 1 para a radiação incidente, é possível obter a reflexão total em ângulos rasantes. O índice de refração de um material pode ser determinado através da Equação 23. Observa-se que o índice de refração (n_r) é função da densidade do material (ρ), do comprimento de onda dos

raios X incidentes (λ), do número atômico (Z), do raio clássico do elétron ($r_e = 2,82 \times 10^{-15}$ m) e do fator de espalhamento atômico (f').^{34,35} A parte imaginária da Equação 23 se refere à absorção das ondas incidentes (μ_x se refere ao coeficiente de absorção linear) e é usualmente muito pequena para os ângulos de incidência rasantes, podendo ser desprezada, enquanto que a parte real da equação está associada à dispersão dos raios X incidentes.

$$n_r = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e N_A \rho (Z + f') - i \frac{\lambda}{4\pi} \mu_x \quad \text{Eq. 23}$$

O valor da dispersão das ondas de raios X também serve para determinar o ângulo crítico (θ_c) de uma amostra³⁴ (Equação 24):

$$\theta_c = \sqrt{\frac{2\lambda^2}{2\pi} r_e N_A \rho (Z + f')} \quad \text{Eq. 24}$$

Observa-se que o ângulo crítico – ângulo que delimita a reflexão total de ondas pela amostra – é dependente do comprimento de onda e das características do material. Em uma medida de XRR comumente se utiliza radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541$ Å). A espessura da amostra pode ser obtida através da modificação da *Lei de Bragg* considerando d como a espessura do filme. Através da separação angular entre as *franjas de Kiessig* ($\Delta\theta$), indicada na Figura 2-14, se obtém a espessura total de uma camada (Equação 25).³⁵

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{sen } \Delta\theta} \quad \text{Eq. 25}$$

Isso somente é possível para filmes de densidade uniforme, cuja refletividade fica modulada por oscilações devido à interferência das ondas refletidas nas interfaces (ar/filme e filme/substrato).

Com exceção à geometria de ângulos rasantes de incidência de ondas utilizado em XRR, o aparato experimental se assemelha ao de DRX.³²

À medida que o ângulo aumenta, a intensidade do feixe refletido diminui, em consequência da interferência entre o feixe refletido pela superfície e o feixe absorvido pelas camadas internas do material, formando o padrão de franjas de

interferência característico em um reflectograma, como o exemplo citado na Figura 2-14. A partir de um reflectograma é possível simular curvas de reflectância, atribuindo valores às diversas camadas que podem compor um filme. As simulações permitem obter informações sobre a espessura, densidade e rugosidade do material.

³⁶ Os reflectogramas deste trabalho foram tratados através do *software Wingixa*[®].

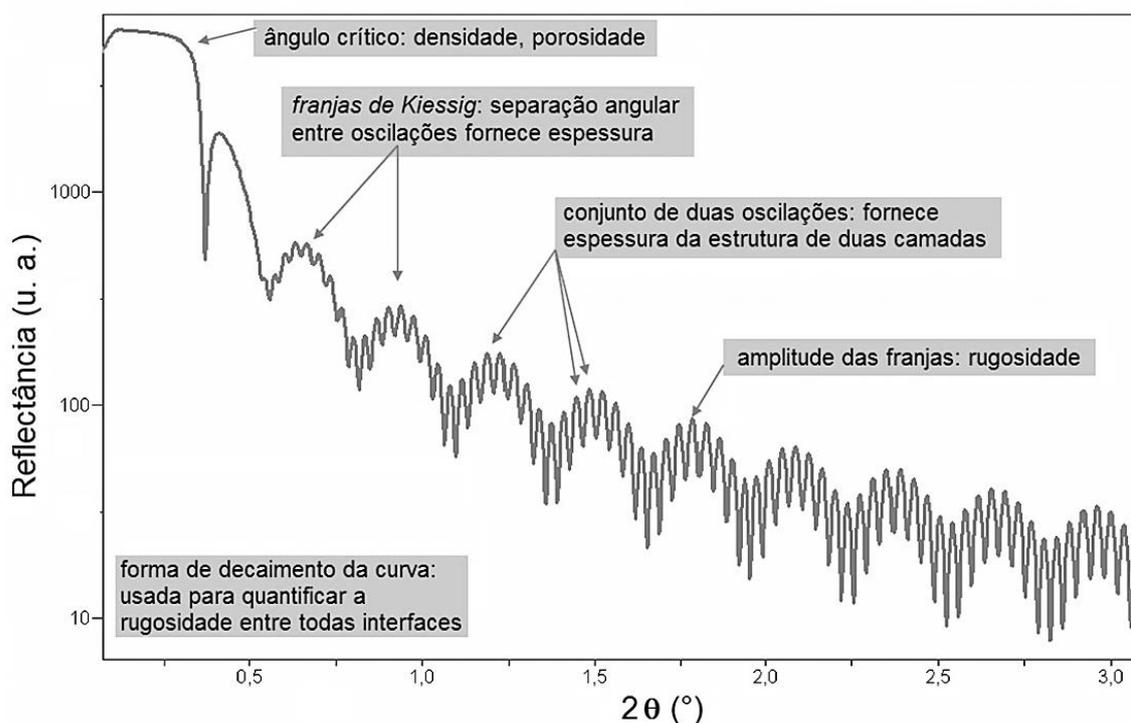


Figura 2-14. Exemplo de reflectogramas obtidos por reflectometria de raios X e tratadas no *software Wingixa*[®].

A técnica é útil na caracterização de materiais monocristalinos, policristalinos e também materiais amorfos. É aplicável em filmes compostos de uma única camada ou multicamadas com espessura entre 1 e 1000 nm; porém, a técnica é limitada com relação a processos entre misturas, seja por implantação ou difusão de átomos em uma mesma camada. ³⁶ Filmes muito rugosos também impossibilitam obter reflectogramas precisos, devido à grande quantidade de radiação espalhada aleatoriamente.

3 Objetivo do trabalho

O objetivo do trabalho, definido junto à revisão da literatura, foi obter filmes de óxido de tungstênio através do processo de evaporação térmica em baixas pressões, utilizando um forno tubular industrial e modificando parâmetros de deposição: temperatura de substrato, tempo de patamar de deposição e tipo de substrato (Au/Si ou ITO/vidro). A caracterização dos filmes tem como objetivo elucidar a composição e espessura, além do modo de estruturação dos filmes e estrutura cristalina, com a proposta de desenvolver dispositivos com aplicação potencial em fotocatalise.

4 Parte experimental

4.1 Materiais utilizados

A obtenção de filmes de WO_x foi efetuada utilizando como material de partida para deposição pó de óxido de tungstênio (VI), produzido pela *Sigma Aldrich*[®], com grau de pureza superior a 99,5%. O material possui cor levemente amarelada, massa molar de $231,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densidade de $7,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e funde entre 1470 e 1475 °C.

Os substratos utilizados na deposição foram *wafers* de silício monocristalino 100 e substrato de ITO/vidro produzidos pela *Sigma Aldrich*[®]. Sobre o substrato de silício foi depositada uma camada de ouro, através de *sputtering* reativo (pulverização catódica), com espessura média de $25,7 \pm 8 \text{ nm}$, avaliada por RBS. As principais propriedades físicas do substrato de silício, ouro e ITO estão descritas na Tabela 4-1. O substrato com depósito de ouro foi identificado como substrato Au/Si.

Tabela 4-1. Propriedades físicas dos constituintes dos substratos Au/Si e ITO.

Propriedades	Unidade	Silício	Ouro	ITO
Densidade a 25 °C	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,33	19,30	7,14
Massa atômica	uma	28,0855	196,967	-
Gap de energia a 25 °C	eV	1,12	-	2,6 a 3,6
Ponto de fusão	°C	1414	1064	-
Índice de refração ($\lambda = 0,25 \mu\text{m}$)		1,58	1,48	2,35
Coefficiente de absorção ($\lambda = 0,25 \mu\text{m}$)	cm^{-1}	$1,83 \times 10^6$	$8,35 \times 10^5$	$1,06 \times 10^5$

Os substratos de ITO/vidro utilizados na deposição são constituídos por uma camada de ITO, constituído de filme de 15 a 30 nm contendo uma mistura entre óxido de índio e óxido de estanho em uma proporção de 80 a 90% de In_2O_3 e 10 a 20% de SnO_2 . A camada de ITO encontra-se depositada sobre uma lâmina de vidro com 1 mm de espessura, conforme ilustra a Figura 4-1. Os substratos possuem

resistividade entre 450 e 645 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ e transmitância nominal de 86% ($\lambda = 550 \text{ nm}$). Todos os substratos foram cortados em filetes de aproximadamente 2,5 cm de comprimento com auxílio de uma ponteira constituída de uma liga de metais como tungstênio, titânio e cobalto.

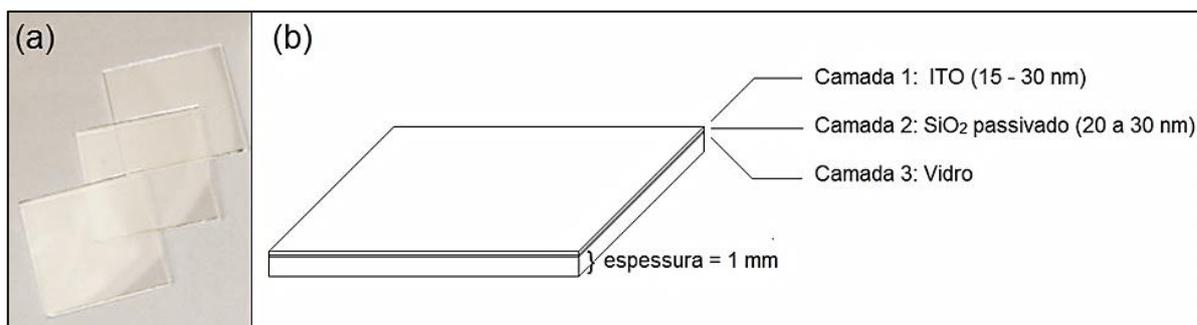


Figura 4-1. (a) Fotografia de lâminas de ITO/vidro e (b) ilustração da disposição das camadas.

4.1.1 Limpeza dos substratos

Os substratos Au/Si foram tratados previamente às deposições através de imersão em acetona por 10 minutos e posteriormente lavados vigorosamente com água destilada. A secagem dos substratos foi feita em estufa, durante 2 horas em temperatura de 60 °C, resfriados até temperatura ambiente e armazenados em dessecador. O mesmo tratamento foi utilizado para a limpeza da barca de cerâmica, utilizada como recipiente para o pó de WO₃. Os substratos ITO/vidro, por estarem devidamente isolados e vedados pela embalagem do fornecedor, foram utilizados sem tratamento prévio.

4.2 Metodologia de deposição dos filmes

Para a deposição dos filmes foi utilizado um forno industrial da marca *Sanchis*[®] contendo uma câmara tubular constituída de cerâmica refratária de 3,50 cm de diâmetro interno. O forno possui programação para a taxa de aquecimento, além de termopar para controle local da temperatura. O forno tubular foi calibrado quanto às diferentes zonas de temperatura. A calibração foi efetuada mantendo o forno aquecido em temperatura de 1100 °C (temperatura de deposição) e medindo a temperatura com auxílio do termopar, em função da distância ao centro do forno. A Figura 4-2 ilustra as dimensões do forno e a representação do processo. No centro

do tubo foi posicionada a barca de cerâmica, contendo 2,00 g do pó de WO_3 usado como material de partida. Na região de saída do tubo foi posicionada uma régua metálica utilizada como porta-substratos, contendo marcações das diferentes zonas de aquecimento.

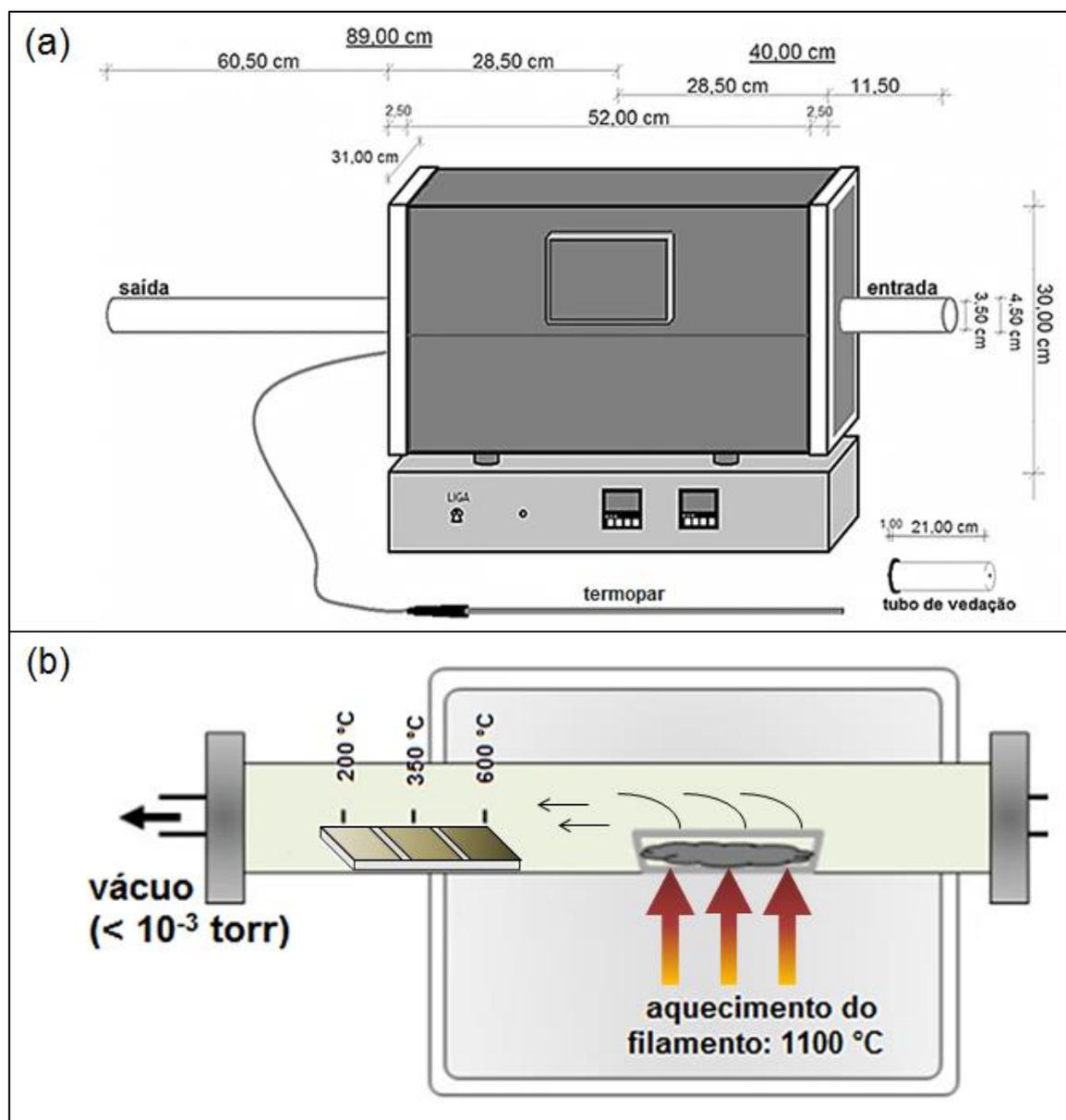


Figura 4-2. (a) Ilustração tridimensional do forno e suas dimensões e (b) representação do processo de evaporação térmica no interior da câmara tubular.

Os substratos foram colocados sobre as demarcações e alinhados longitudinalmente de acordo com a zona de temperatura determinada. Gás oxigênio foi admitido através da extremidade de entrada do tubo e na extremidade de saída foi fixada uma bomba de vácuo operando em 15 mtorr. A seguir, estão descritos os

parâmetros variáveis utilizados nos processos de deposição. A temperatura do substrato na deposição está identificada junto à distância do substrato com relação ao centro do tubo:

- Tipo de substrato: Au/Si; ITO/vidro.
- Temperatura do substrato (função da posição no tubo): 200 °C (35 cm); 350 °C (30 cm); 600 °C (25 cm).
- Tempo de deposição (com óxido de tungstênio da barca em temperatura de 1100 °C): 60 min; 90 min.

Todos os parâmetros foram utilizados alternadamente, obtendo-se amostras com condições experimentais distintas entre si. A programação do forno consistiu em partir da temperatura inicial de 25 °C, aquecendo a uma taxa de 20 °C·min⁻¹ até atingir a temperatura máxima de 1100 °C, sendo mantida tal temperatura de acordo com o tempo de deposição empregado. Após, o forno foi resfriado até temperatura ambiente de modo gradual, sem retirar as amostras para evitar choque térmico. As amostras obtidas foram identificadas e armazenadas individualmente.

Previamente aos processos de deposição, foram efetuadas medidas de resistência da superfície dos substratos utilizando um multímetro *Fluke*[®] modelo 15B, sobretudo para identificar a superfície contendo ITO nos substratos ITO/vidro (por se tratar de um substrato transparente), confirmando assim a resistividade indicada pelo fornecedor. Os substratos Au/Si contém uma superfície dourada característica da deposição de ouro e resistividade inferior a 10 Ω·cm⁻².

4.3 Caracterização dos filmes obtidos

Os filmes foram caracterizados quanto à estequiometria por espectroscopia de fotoelétrons (XPS), realizada nas dependências do Instituto de Física da UFRGS. As medidas foram adquiridas em um analisador *Omicron* modelo EA 125 utilizando radiação Mg-K α com energia de 1253,6 eV em condições de vácuo (10⁻⁶ mtorr) e temperatura ambiente. As regiões de energia específicas para W 4f, O 1s e C 1s, foram analisadas em alta resolução, bem como as de Au 4f nas amostras contendo substrato Au/Si. Foi utilizado um detector com ângulo de 53° com relação a normal à superfície das amostras.

As medidas de espectrometria de retroespalhamento *Rutherford* (RBS) e de reação nuclear ressonante (NRA) foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, utilizando acelerador de partículas *TANDEM High Voltage Engineering Europe* de 3 MV. A configuração utilizada para as medidas de RBS inclui ângulo de incidência de 0° com relação a normal à superfície da amostra e detector sólido de Si/Li com ângulo de detecção de 15° em relação ao feixe incidente. Para todas as análises de RBS foi utilizado feixe de íons He⁺ com energias de 800, 1000 e 1300 keV. As condições de análise foram previamente simuladas através do *software RUMP*[®] e *SRIM*[®] visando a aprimorar o experimento.

Os perfis de oxigênio em profundidade foram obtidos através de reação nuclear ressonante (NRA), utilizando como projétil um feixe de partículas α que gera reações nucleares do tipo $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ com energia de ressonância $E_r = 3045$ keV. As faixas de energia utilizadas foram de 3047 a 3089 keV, correspondendo às profundidades de 7,5 até 165 nm, com resolução de profundidade de 37,5 nm. A geometria para o feixe de entrada de íons e para a detecção do feixe é idêntica à utilizada para RBS. O detector Si(Li) produz um sinal analógico proporcional à energia da partícula detectada. O sinal é amplificado e, após, um analisador multicanal processa e armazena o sinal do detector em forma de espectros da contagem de partículas por canal.

Os espectros micro-Raman foram obtidos no Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS pela incidência de laser de He-Ne de 10 mW e $\lambda = 632,9$ nm na amostra. A luz espalhada e coletada é levada a um monocromador *Yobin-Yvon* modelo HR 320 equipado com grades holográficas de 1800 linhas·mm⁻¹. A aquisição dos dados foi realizada com detector criogênico *EGG Princeton Application Research* 1530-C-1024S. A radiação espalhada foi coletada na região de 100 a 1000 cm⁻¹. O microfeixe possui aproximadamente 2 μm de diâmetro e foi movimentado aleatoriamente e rapidamente na superfície do filme para evitar aquecimento e alterações pela luz do laser. Os espectros foram obtidos em tempos de aquisição que variaram de 2 a 10 s, dependendo da fluorescência apresentada.

As análises envolvendo microscopia eletrônica foram efetuadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFRGS). As microscopias eletrônicas foram obtidas em dois microscópios da marca *JEOL*. O microscópio *JEOL* modelo JSM 6060 foi utilizado para obter micrografias de melhores resoluções, enquanto que o

microscópio *JEOL JSM 5880* foi utilizado para a obtenção de micrografias e análise de energia dispersiva de raios X (EDX), para a identificação de elementos químicos. O preparo das amostras para MEV envolveu metalização utilizando uma camada de 15 a 30 nm de ouro para aumentar a condutividade sobre a superfície de óxido de tungstênio e diminuir o acúmulo de cargas por parte das amostras. As amostras foram submetidas a um ambiente de vácuo durante a análise e a voltagem de aceleração utilizada foi de 20 kV. A aquisição de imagens foi efetuada através de um dispositivo de carga acoplada (CCD), com faixa de magnificação de 1000x a 30000x. Obtiveram-se micrografias da superfície e de cortes transversais.

As micrografias de transmissão foram obtidas em um microscópio *JEOL* modelo JEM 2010, com tensão de aceleração de 200 kV. As magnificações utilizadas foram de 100000x a 450000x permitindo obter imagens de alta resolução. As amostras foram preparadas no modo *cross section*. O processo de obtenção da amostra em *cross section* envolve a etapa de junção das interfaces que contêm filme depositado, utilizando uma resina adesiva da marca *Gatan*[®] específica para essa finalidade (junto às amostras, são fixados outros dois substratos de silício em cada extremidade, formando um “sanduíche”). A etapa de cura foi efetuada através de secagem do sanduíche, prensado, em estufa durante 2 horas a 200 °C.

Posteriormente, foi efetuado um corte ultrassônico da *cross section* do sanduíche, delimitando o perímetro com diâmetro de 3 mm (necessário para fixação no porta-amostras do equipamento) e desbaste mecânico nas duas faces, utilizando politriz e lixas d'água (nº 600 e posteriormente 1200 para acabamento) até obter espessura de 100 µm. Após, foi efetuado um abaulamento em forma de impressão côncava da face polida utilizando um *dimpler*, conforme mostra a Figura 4-3 (a), que consiste em um suporte giratório, ao qual é fixado a amostra. Sobre a amostra é posicionado um braço contendo uma lâmina de cobre ou feltro de moagem e a força de fricção sobre a amostra é ajustada através de um contrapeso.³⁷ A técnica de *dimpling* envolve as seguintes etapas:

- Abaulamento mecânico da amostra utilizando serra de cobre e pasta de diamante ($\varnothing_{\text{grão}} = 3 \mu\text{m}$) até obter espessura de 50 µm.
- Abaulamento utilizando serra de cobre e pasta de diamante ($\varnothing_{\text{grão}} = 1 \mu\text{m}$) até obter espessura de 25 µm.

- Polimento utilizando serra de feltro e pasta de diamante ($\varnothing_{\text{grão}} = 3 \mu\text{m}$) até o aparecimento de uma mancha vermelha (utilizando microscópio de luz acoplado ao equipamento).
- Acabamento final utilizando serras de feltro e pastas de diamante ($\varnothing_{\text{grão}} = 1 \text{ e } \frac{1}{4} \mu\text{m}$, respectivamente). Cada acabamento consiste em duas repetições de dois minutos, evitando possíveis danos à amostra.

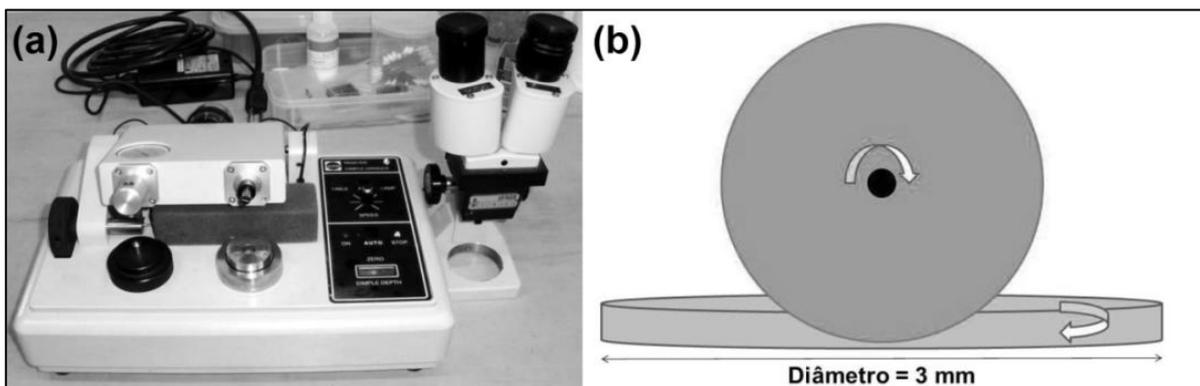


Figura 4-3. (a) Equipamento *dimpler*, contendo um braço para fixação de serra circular, suporte giratório para amostra, sistema de contrapeso e lupa e (b) ilustração do processo de *dimpling*, constituído de fricção entre movimentos circulares.

Por último, uma pequena perfuração da amostra é efetuada através de processo denominado *ion milling* utilizando feixe de argônio com energia de 3 keV com ângulo de incidência de 7° até atingir 2° , formando uma camada suficientemente fina para a penetração do feixe de elétrons. A Figura 4-4 ilustra uma amostra *cross section* ao término do preparo, onde estão destacadas as regiões de análise no microscópio de transmissão. Também foram efetuadas medidas de EDX em regiões específicas das amostras analisadas. Os espectros de EDX foram obtidos a partir de um analisador acoplado ao microscópio de transmissão, inserido à coluna próximo à altura da amostra. Um detector Si(Li) acumula os sinais de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra. Um analisador multicanal *dead time* controla o acúmulo de pulsos gerados, evitando danos ao equipamento, além de efetuar processamento do sinal em forma de espectro.

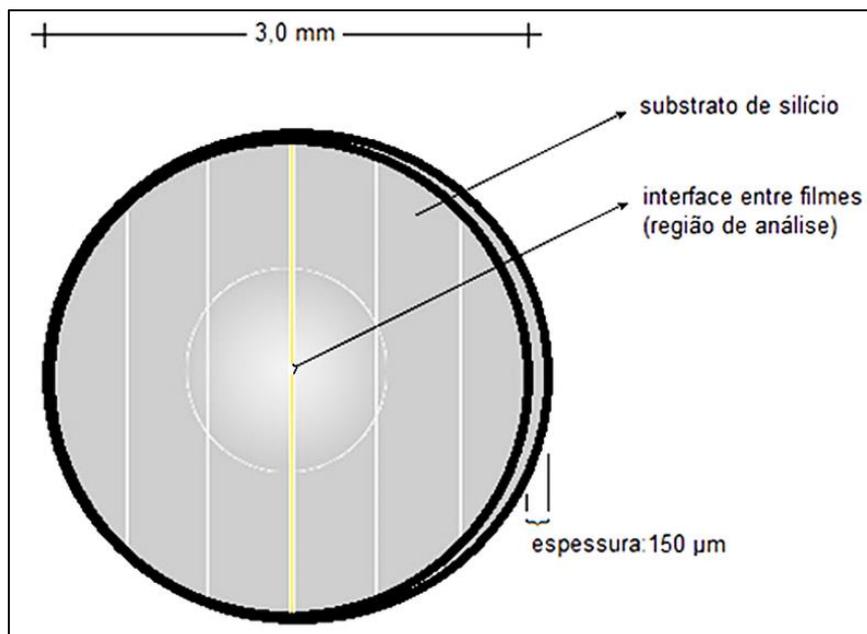


Figura 4-4. Ilustração da amostra preparada pelo método *cross section* para ser utilizada em microscopia eletrônica de transmissão.

As análises de difração (DRX) e reflectometria de raios X (XRR) foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Ambas as análises foram efetuadas em um difratômetro *Brüker D8 Advance* utilizando geometria de *Bragg-Brentano* (θ - 2θ), com tubo contendo ânodo de cobre (radiação $K\alpha$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) e detector *LinksEye*. As medidas de difração de raios X foram efetuadas na faixa de ângulo de 5° até 65° com passo angular de $0,5^\circ$ por minuto. Não foi efetuado o ajuste do *background* para evitar erros no tratamento dos dados. O tratamento dos dados obtidos foi efetuado através uso da biblioteca de padrões de difração catalogado JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), auxiliado pelo *software* de bases cristalográficas *Match!*[®].

Para medidas de XRR foi utilizado na saída do tubo um sistema óptico denominado "*espelhos de Gubel*" com a finalidade de tornar o feixe praticamente paralelo à amostra, além de uma lâmina de proteção contendo alguns milímetros de largura sobre a amostra, a fim de evitar que passe radiação direta do tubo para o detector. Os parâmetros utilizados foram ângulos de espalhamento de $0,15^\circ$ a $1,5^\circ$ e passo de $0,015^\circ$ por minuto.

5 Resultados e discussão

5.1 Composição e espessura

Na Figura 5-1, observam-se os espectros de XPS compreendendo as energias de ligação características dos elementos presentes na superfície dos filmes de óxido de tungstênio depositados em substratos de Au/Si (em azul) e de ITO/vidro (vermelho). Os sinais comuns às duas amostras estão sinalizados em preto. É possível afirmar, a partir desses espectros que ambos os filmes não são homogêneos, visto que na fina camada superficial analisada por XPS (na ordem de ~ 2 nm) há sinal referente ao ouro, na amostra $WO_x/Au/Si$, e de índio e estanho, na amostra $WO_x/ITO/vidro$.

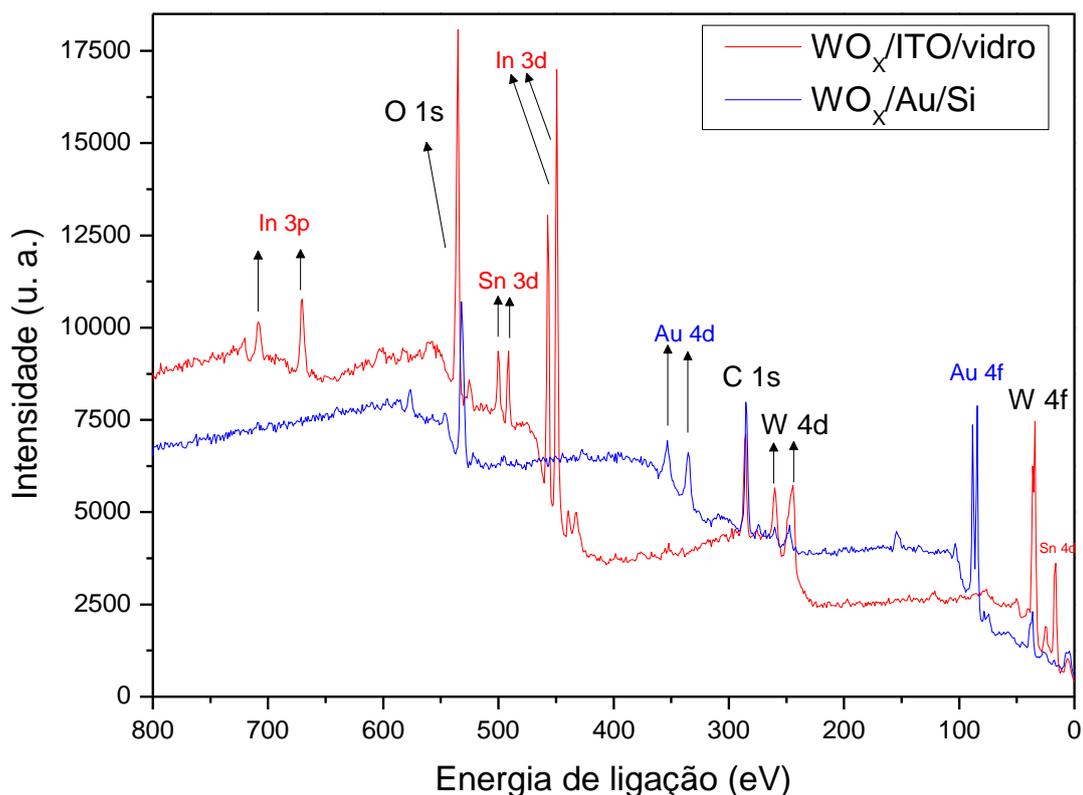


Figura 5-1. Espectros de XPS para amostras depositadas em tempo de 90 minutos e temperatura de deposição 350 °C, utilizando radiação Mg-K α (1253,7 eV).

5.1.1 Análises da amostra WO_x/Au/Si

Estão expressas na Tabela 5-1 as energias de fotoelétrons referentes a cada elemento e as intensidades absolutas de cada pico.

Tabela 5-1. Energia dos fotoelétrons gerados pelos elementos presentes em filmes finos por XPS, para amostra WO_x/Au/Si, t = 90 minutos e T_s = 350 °C.

Energia de fotoelétrons	Região do pico (eV)	Fator de sensibilidade atômico ³⁸	Área do pico (u. a.) [*]
W 4f _{7/2}	35,55	2,00	9424 ^{**}
W 4f _{5/2}	37,68		
Au 4f _{7/2}	83,55	4,95	9946 ^{**}
Au 4f _{5/2}	87,18		
Si 2p	103,28	0,27	6941
Si 2s	154,28	0.19	9223
C 1s	284,60	0,17	18290 ^{**}
Au 4d _{5/2}	330,20	2,05	3299
Au 4d _{3/2}	348,28	-	-
O 1s	530,20	0,63	29470 ^{***}
O 1s	532,19	0,63	64011 ^{***}

*Áreas dos picos já corrigidas com o fator de sensibilidade atômico (ASF).

**Picos obtidos através de XPS de alta resolução.

***Devido à sobreposição de dois sinais, foi feita deconvolução dos picos referentes ao oxigênio presente na amostra.

O espectro para o filme obtido em substrato de Au/Si indica a presença dos elementos utilizados no processo de obtenção da amostra (ouro, tungstênio e oxigênio), além da presença de carbono. Nos espectros de XPS de alta resolução das Figuras 5-2 (a), (c) e (e), observa-se a presença de dois sinais, um próximo à 36 eV devido aos fotoelétrons W 4f_{7/2} e outro próximo à 38 eV, referente aos fotoelétrons W 4f_{5/2}. A presença desses dois picos definidos e sem deslocamentos é indicativo somente de espécies nos estados mais oxidados (W⁺⁶ e W⁺⁵).

Fica evidente nas Figuras 5-2 (b), (d) e (f) a presença de dois picos atribuídos ao oxigênio, com energias de ligação distintas. Este deslocamento químico na região do oxigênio é relatado na literatura com sendo uma influência do ambiente químico ao qual se encontra o átomo excitado, ou seja, as ligações

químicas envolvendo oxigênio com espécies atômicas distintas podem acarretar nesse deslocamento. A deconvolução através de duas gaussianas, em XPS de alta resolução, revela um pico próximo à 530 eV em todas as amostras $WO_x/Au/Si$ analisadas, característico de oxigênio presente em óxido de tungstênio. Outros picos, próximos à 528 e 532 eV, não podem ser atribuído a quaisquer possibilidades de estados de oxidação envolvendo tungstênio ou ouro, tal como Au_2O_3 .

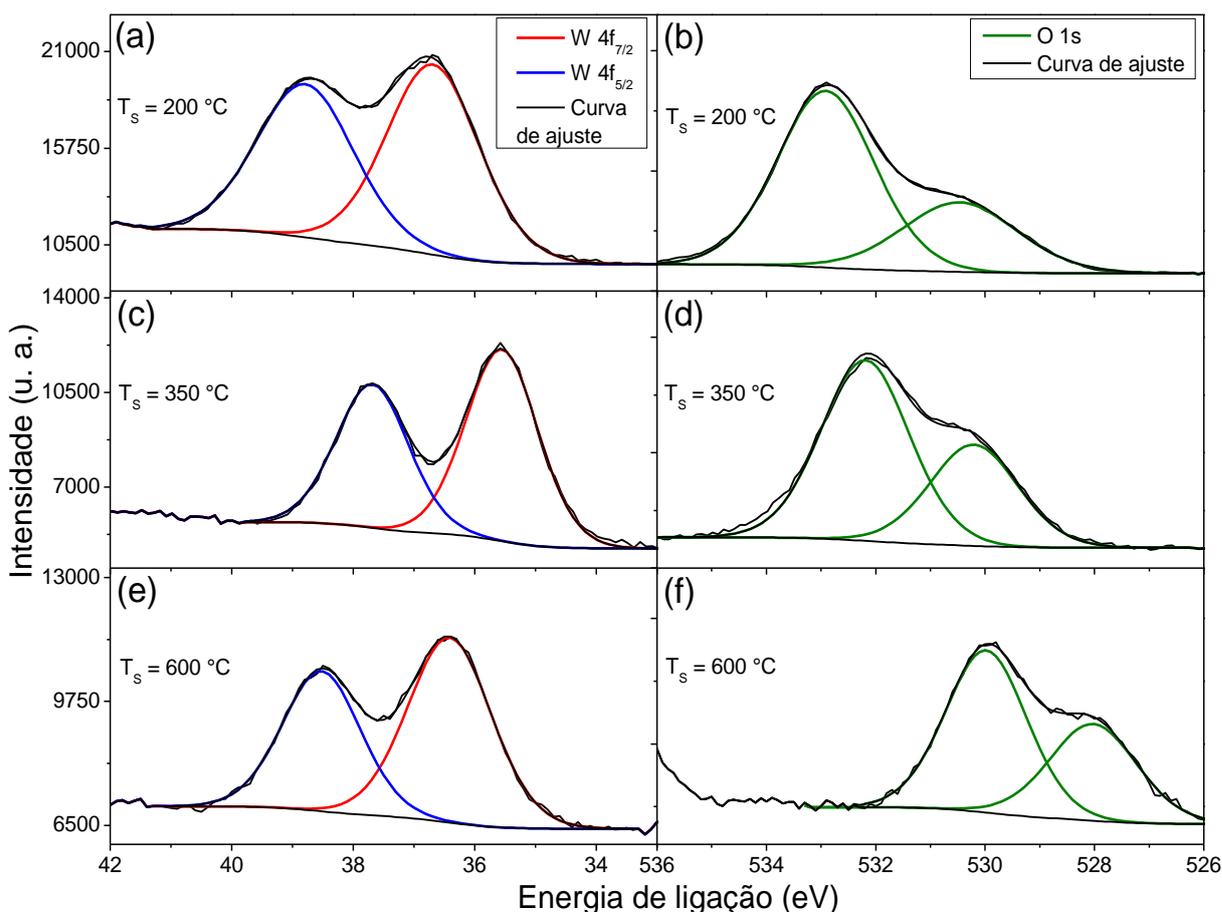


Figura 5-2. Espectros de XPS para amostras $WO_x/Au/Si$ ($t = 90$ minutos), utilizando radiação $Mg-K\alpha$ (1253,7 eV), para as regiões (a), (c) e (e) O 1s e (b), (d) e (f) W 4f.

De acordo com *Irissou* e colaboradores³⁹, estados oxidados em filmes finos de ouro são acompanhados de deslocamentos de energia observável dos fotoelétrons provenientes dos orbitais $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ do Au, não sendo observado esse deslocamento para o espectro obtido. A elevada intensidade verificada para fotoelétrons C 1s, além de O 1s na região de 532,2 eV são indícios de contaminação por compostos contendo ligações entre carbono e oxigênio, como álcoois, carbonilas e carboxila, sendo esse pico relatado também por *Amor* e colaboradores⁴⁰. *Urquhart* e colaboradores⁴¹ identificaram pequenos deslocamentos de energia de fotoelétrons

para diferentes moléculas contendo o grupo funcional carbonila e carboxila, o trabalho mostra resultados experimentais de XPS contendo sinais de O 1s dentro da faixa de 532 eV, sobretudo para ácidos carboxílicos. Ainda que confirmada a presença de compostos contendo ligações carbono e oxigênio, a técnica de XPS não permite determinar claramente a natureza dos compostos envolvendo essas espécies.

As razões entre átomos O/W, estimadas para as amostras WO_x/Au/Si por XPS analisando somente o pico próximo à 530,20 eV estão descritas na Tabela 5-2. Os valores de O/W encontrados na superfície da amostra (determinado até ~5 nm) estão de acordo com a estequiometria do WO₃ vendido comercialmente. Um pequeno acréscimo na razão O/W em relação à estequiometria 3/1 também foi relatado por *Wong* e colaboradores¹⁷, os quais reportaram um elevado grau de oxidação na superfície de filmes finos obtido por evaporação térmica.

Tabela 5-2. Razão O/W estimada por XPR para amostras WO_x/Au/Si obtidas em tempos de 90 minutos em diferentes temperaturas de substrato utilizando.

Temperatura de substrato, T _s (°C)	Área total dos fotoelétrons W 4f *	Área dos fotoelétrons O 1s * (~ 530 eV)	Razão O/W
200	59026	195098	3,3
350	9424	29470	3,1
600	30785	98824	3,2

*Áreas dos picos já corrigidas pelo fator de sensibilidade atômico (ASF)⁴².

A distribuição de átomos de oxigênio por reação nuclear ressonante ¹⁶O(α,α')¹⁶O revela a espessura absoluta dos filmes de óxido de tungstênio, com base no fato do mesmo não apresentar espécies oxidadas sobre o filme de ouro depositado. É possível estimar que próximo à superfície (aproximadamente 7 nm de profundidade) uma maior quantidade de oxigênio devido a presença de outras espécies contendo oxigênio, além do WO_{3,1}, na superfície.

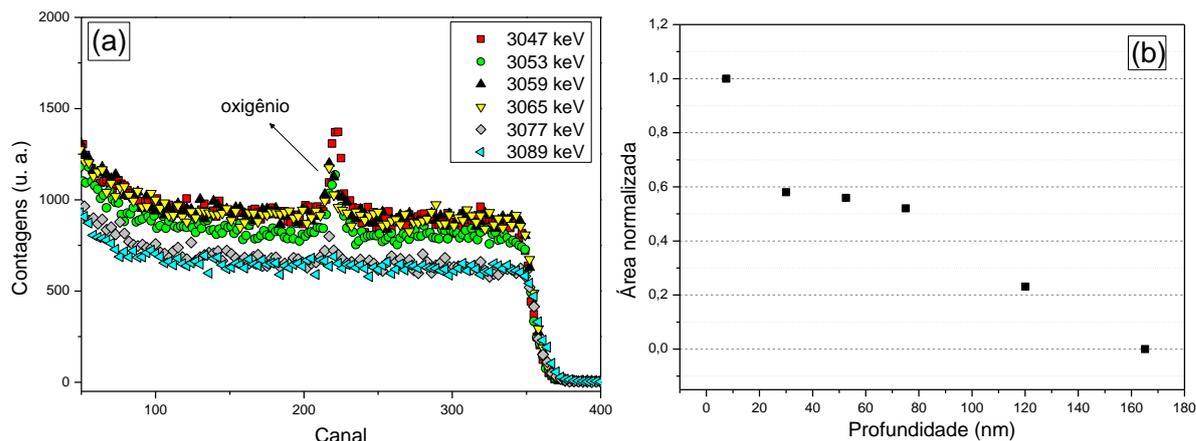


Figura 5-3. (a) Curvas de excitação utilizando análise nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ para a amostra obtida a 350 °C e (b) quantidade de oxigênio em profundidade nessa amostra.

Observa-se também para a Figura 5-3 (b) um decréscimo de 40% de oxigênio ao longo da superfície e profundidade de 30 nm, seguido de um patamar na composição de oxigênio nos filmes em função da profundidade, onde não há variação significativa na quantidade de oxigênio. Após essa faixa de espessura, a quantidade de oxigênio cai gradualmente até a região de interface com o ouro. Junto à análise nuclear ressonante, a espectrometria de retroespalhamento Rutherford utilizando íons He^+ foi empregada para mensurar a espessura do filme de tungstênio depositado na amostra à $T_s = 350$ °C. Para isso, foi necessário obter amostras sem depósito de ouro sobre o substrato de silício, mas em condições experimentais idênticas às amostras obtidas sobre Au/Si (Figura 5-4 (a) e (b)).

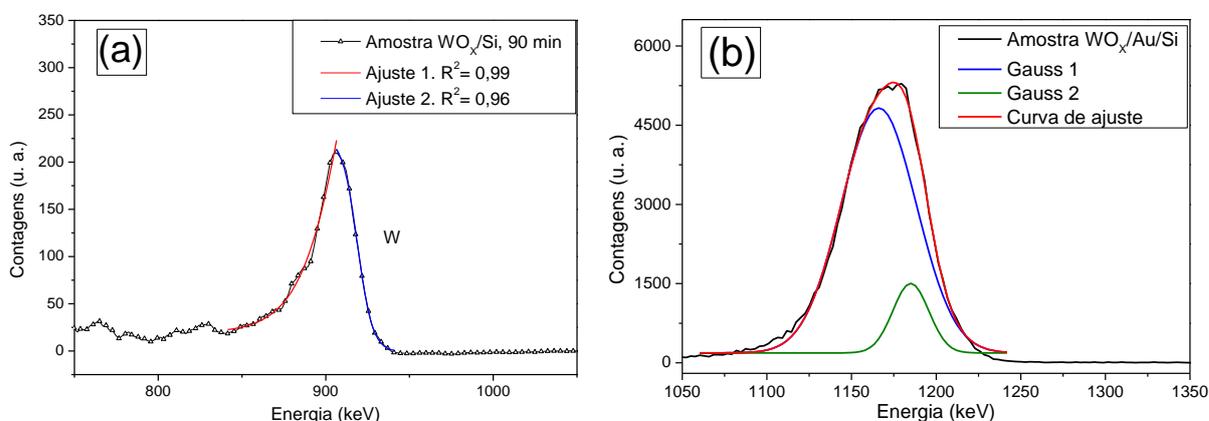


Figura 5-4. Espectro RBS para amostras utilizando tempo de deposição de 90 minutos e temperatura de deposição de 350 °C: (a) amostra obtida sobre silício puro (feixe He^+ 1000 keV); (b) amostra obtida sobre Au/Si (feixe He^+ 1300 keV).

A obtenção das amostras depositadas em substrato de silício foi necessária pois os fatores cinemáticos de tungstênio e ouro são muito próximos e há sobreposição entre os sinais desses elementos, impedindo uma aferição correta.

Para a Figura 5-4, foi efetuado o ajuste da curva através de duas sigmoidais ajustadas com $R^2 > 0,95$. A largura a meia altura do pico é de 26,56 keV. Sendo conhecido o poder de freamento S , é possível relacioná-lo com os valores de energia dos íons He^+ de entrada e de saída e obter a espessura do filme:

$$t_W = \frac{\Delta E}{[S]_W^{\text{WO}_3}} = \frac{26560 \text{ eV}}{\left[0,92(385,3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1})_{1000 \text{ keV}} + \frac{1}{0,966}(389,0 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1})_{920 \text{ keV}}\right]}$$

$$t_W = 35 \text{ nm}$$

Onde t_W é a espessura de tungstênio no filme analisado, ΔE é a variação de energia dos íons hélio da superfície e da interface com o substrato e $S_W^{\text{WO}_3}$ é a seção de choque de freamento para os íons hélio tomando K_W para cálculo da energia de saída dos íons em matriz de WO_3 .

De acordo com a Figura 5-4 (b), a análise de espessura RBS para $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$ foi efetuada ajustando-se duas gaussianas para os picos de tungstênio e ouro. Considerando $K_W = 0,92$ na superfície, foram obtidos os seguintes dados: $\Delta E = 44,4 \text{ keV}$, com centro em 702 keV e $\Delta E = 21,2 \text{ keV}$ com centro em 726 keV. A espessura de tungstênio calculada é de 35 nm, valor próximo ao obtido para a deposição nas mesmas condições de tempo e temperatura para substrato de silício.

Há pequenas discrepâncias inerentes aos valores da espessura obtidas por RBS com relação à composição das obtidas por NRA através do perfil de oxigênio (Figura 5-3).

A temperatura mostrou-se um importante fator a ser considerado, conforme fica evidente na análise de NRA (Figura 5-5), influenciando na deposição de óxido de tungstênio e também na espessura. Fica evidente na Figura 5-5 (a) que não há deposição em baixas temperaturas.

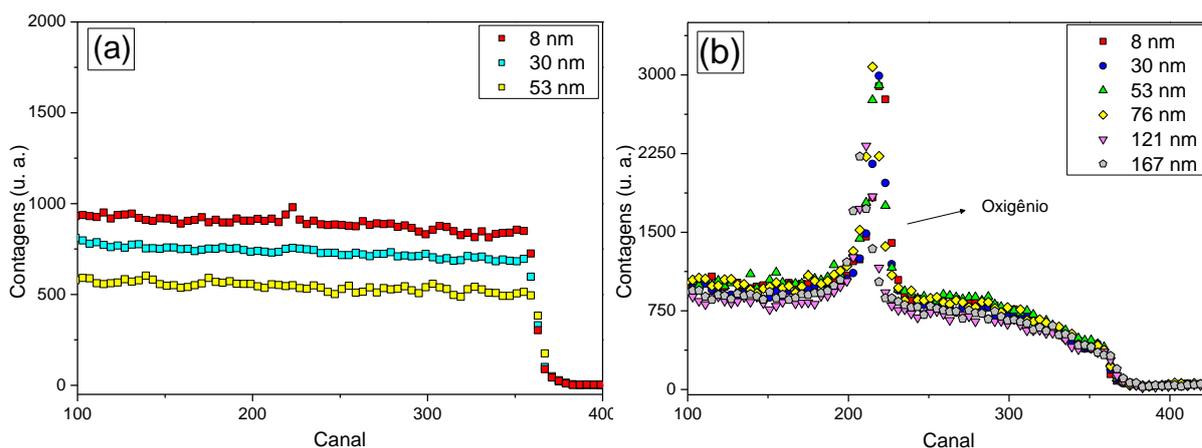


Figura 5-5. Curvas de excitação, obtidas por análise nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ para (a) amostra obtida a $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) amostra obtida a $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$. O substrato utilizado foi Au/Si e tempo de deposição de ambas as amostras foi de 90 minutos.

Para a amostra obtida em $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$ fica evidente uma uniformidade entre as curvas de excitação, tanto para energias próximas à energia de ressonância na superfície como em maiores energias, obtidas para maiores profundidades de análise. A Figura 5-6 revela o perfil de oxigênio em profundidade, na qual é possível verificar que não há uma diminuição na quantidade de oxigênio ao longo dos primeiros 80 nm de espessura, havendo uma diminuição de 20% em oxigênio para a profundidade de 120 nm.

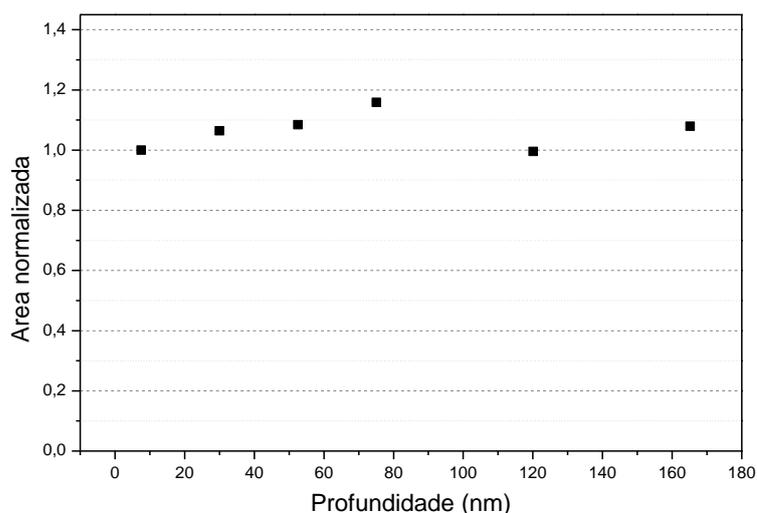


Figura 5-6. Quantidade de oxigênio em profundidade em amostra $\text{WO}_x/\text{Au/Si}$, obtida em $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$ e 90 minutos.

De modo semelhante à Figura 5-4 (a) foi efetuada uma deposição sobre substrato de silício na temperatura de 600 °C. Observa-se que a temperatura elevada favorece o aumento da espessura através da medida de RBS, na qual é possível verificar um alargamento do pico referente ao tungstênio (Figura 5-7).

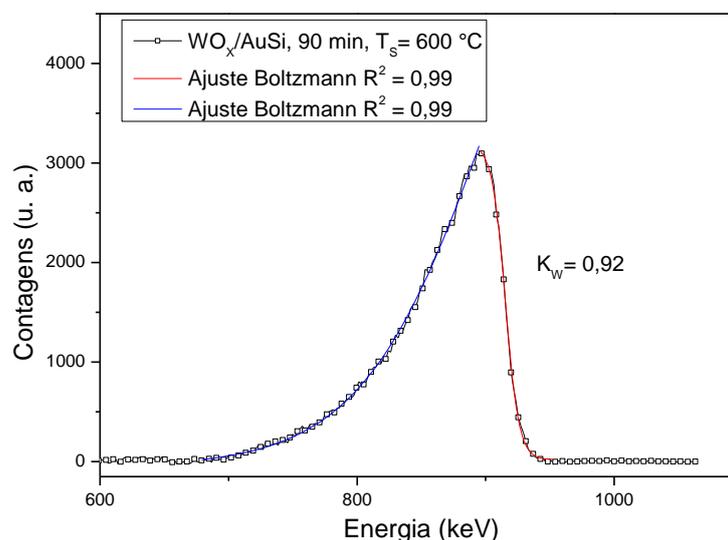


Figura 5-7. Espectro RBS de amostras utilizando tempo de deposição de 90 minutos e temperatura de deposição de 600 °C.

A espessura de tungstênio, calculada a partir da largura a meia altura de duas sigmoidais ajustadas com $R^2 = 0,99$ revela espessuras menores que a profundidade detectada para oxigênio por NRA, todavia, a espessura de tungstênio, descrita abaixo, é aproximadamente a mesma espessura onde se observa um valor máximo de oxigênios detectados (conforme mostra a Figura 5-6).

$$t_W = \frac{68896 \text{ eV}}{\left[0,92(385,3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1})_{1000 \text{ keV}} + \frac{1}{0,966} (389,0 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1})_{920 \text{ keV}}\right]} = 91 \text{ nm}$$

É possível verificar que os filmes de óxido de tungstênio possuem espessura mínima de 91 nm. Todavia, não é possível afirmar através de NRA a ocorrência de tungstênio em espessuras maiores que 91 nm, isso porque não há parâmetros relativos ao tungstênio na análise nuclear que confirmem uma maior espessura. Como há uma diferença entre a espessura por RBS e NRA nesta amostra, é possível inferir que fatores associados à rugosidade possam estar modificando a espessura ao longo do filme.

5.1.2 Análises da amostra WO_x/ITO/vidro

Na Tabela 5-3 estão expressas as energias de ligação referentes a cada elemento presente na amostra WO_x/ITO/vidro, obtido com a temperatura do substrato de 350 °C e tempo de deposição de 90 minutos.

Tabela 5-3. Determinação dos elementos presentes em filmes finos por XPS, para amostra WO_x/ITO/vidro, t = 90 minutos, T_s = 350 °C.

Energia de fotoelétrons	Energia de ligação (eV)	Fator de sensibilidade atômico ³⁸	Área do pico (u. a.) [*]
Sn 4d	20,24 – 21,20	2,7	12322
W 4f _{7/2}	35,71	2,00	6939 ^{**}
W 4f _{5/2}	37,83		
W 4d _{5/2}	248,19	1,57	9206
W 4d _{3/2}	264,24	-	-
C 1s	284,60	0,17	6232 ^{**}
In 3d _{5/2}	453,14	3,9	7561
In 3d _{3/2}	461,24	-	-
Sn 3d _{5/2}	495,20	4,3	1073
Sn 3d _{3/2}	499,24	-	-
O 1s	531,92	0,63	21697 ^{**}
In 3p _{3/2}	670,24	1,68	4605
In 3p _{1/2}	712,20	-	-

^{*}Áreas dos picos já corrigidas com o fator de sensibilidade atômico (ASF)⁴².

^{**}Picos obtidos através de XPS de alta resolução.

Para a amostra de WO_x/ITO/vidro, verifica-se a presença dos elementos W, O, In e Sn. A Figura 5-8 (b) mostra as regiões de alta resolução para o filme de WO_x obtido em ITO/vidro na qual percebe-se somente um pico referente aos fotoelétrons O 1s com energia de ligação 530,00 eV é oriundo de oxigênio de WO_x. Foram utilizadas as informações do fabricante dos substratos ITO/vidro (composto aproximadamente por 90,0% de In₂O₃ e 10,0% de SnO₂) e com isso estimou-se que 47,0% da intensidade do pico O 1s em 530,00 eV se refere ao In₂O₃ e SnO₂. A razão O/W calculada por XPS para a amostra WO_x/ITO/vidro também é de 3,1. Esta informação vai ao encontro da estequiometria obtida nas amostras WO_x/Au/Si.

Ainda para a amostra WO_x /ITO/vidro, verifica-se sinal de contaminantes contendo carbono em 284,60 eV, que tem as mesmas origens de espécies orgânicas determinadas para as amostras WO_x /Au/Si, porém, em intensidade relativamente baixa

Os espectros de XPS estão expressos nas Figuras 5-8 (a) e (b). Não foi efetuada espectroscopia de fotoelétrons de alta resolução nas regiões de emissão do índio e estanho, diminuindo a acurácia na obtenção das áreas dos respectivos elementos.

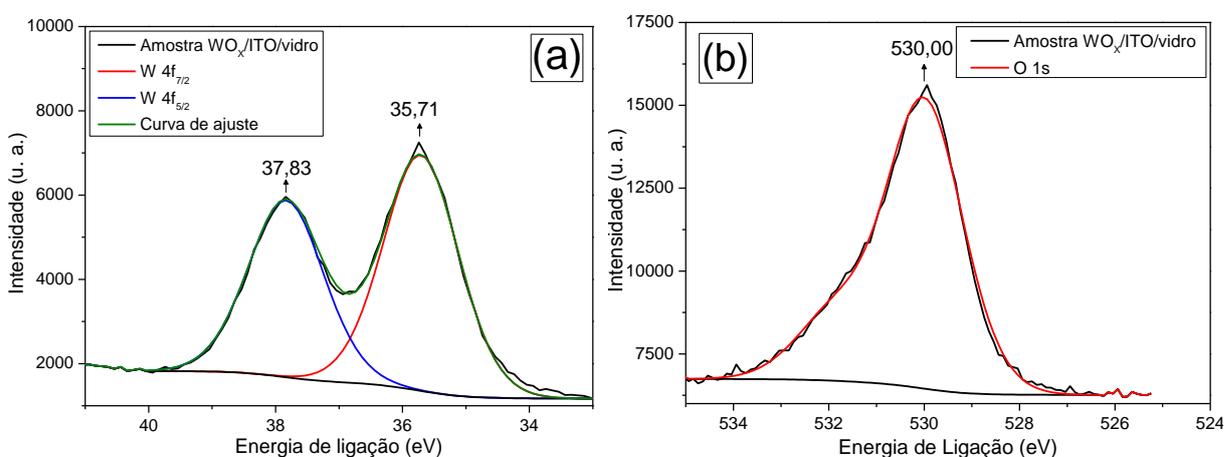


Figura 5-8. XPS de alta resolução, utilizando radiação Mg-K α (1253,7 eV), para amostra WO_x /ITO/vidro (90 min, $T_s = 350$ °C) das regiões (a) O 1s e (b) W 4f.

Tanto para a amostra utilizando substrato Au/Si como para amostras em ITO/vidro, observam-se fotoelétrons W 4f ocorrendo sem deslocamento químico, com dois sinais bem definidos na faixa entre 35 e 38 eV, indicando somente espécies de tungstênio nos estados mais oxidados (W^{+6} e W^{+5}).¹⁷

A composição de tungstênio em profundidade para a amostra WO_x /ITO/vidro, obtida por RBS em diferentes temperaturas está expressa na Figura 5-9. Para espectros utilizando feixe de íons He⁺ com energia de 1300 keV, o pico devido ao espalhamento de íons hélio pelo tungstênio ocorre em região distinta ao índio e estanho, devido aos diferentes fatores cinemáticos: $K_w = 0,92$ e $K_{In,Sn} = 0,87$.

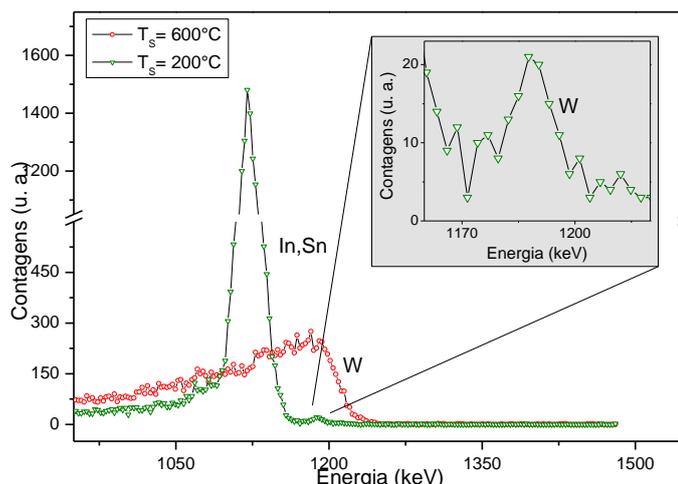


Figura 5-9. Espectros de RBS de amostras WO_x /ITO/vidro com tempo de deposição de 90 minutos e diferentes temperaturas de deposição (feixe He^+ 1300 keV) e imagem ampliada da região de sinal do tungstênio na amostra de baixa temperatura.

O espectro mostra filmes mais finos obtidos em temperatura de 200 °C, enquanto que em temperatura de 600 °C observa-se maior deposição de tungstênio devido ao degrau. Para a amostra obtida em $T_s = 600$ °C, não foi possível mensurar a espessura de tungstênio com precisão, pois ocorreram deformidades no substrato em decorrência de um amolecimento do vidro no processo de deposição. Os dados obtidos para a medida de espessura do filme de óxido de tungstênio (pelo *edge* do W) e para ITO (pelo *edge* do In) na amostra de $T_s = 200$ °C estão descritos na Tabela 5-4.

Tabela 5-4. Dados quantitativos da análise de RBS para a amostra WO_x /ITO/vidro, 90 minutos e $T_s = 200$ °C.

Elemento em análise	Fator de correlação R^2	Edge de entrada (keV)	Largura a meia altura, ΔE (keV)	Espessura (nm)
W	0,92	1196	10,0	11
In	0,99	1131	25,0	23

A baixa contagem indica pouca quantidade de tungstênio na amostra e há, portanto, a formação de filmes muito finos. Essa informação é corroborada com as micrografias e EDX da Figura 5-15.

Para a amostra obtida em temperatura de 350 °C (Figura 5-10) a análise de RBS foi realizada em diferentes pontos da amostra. Observa-se em pontos distintos

da amostra o pico referente ao índio e estanho, enquanto que em outras regiões há somente o pico do tungstênio. Através das curvas simuladas pelo *software RUMP*[®] fica evidente a identificação de diferentes *edges*, característicos de ITO e tungstênio, em pontos isolados. A simulação foi efetuada utilizando como parâmetros de uma amostra contendo um filme WO₃ sobre ITO, cada um com 30 nm de espessura homogênea, sobre vidro. A espessura obtida para os espectros da amostra WO_x/ITO/vidro de temperatura de substrato de 350 °C estão descritos na Tabela 5-5.

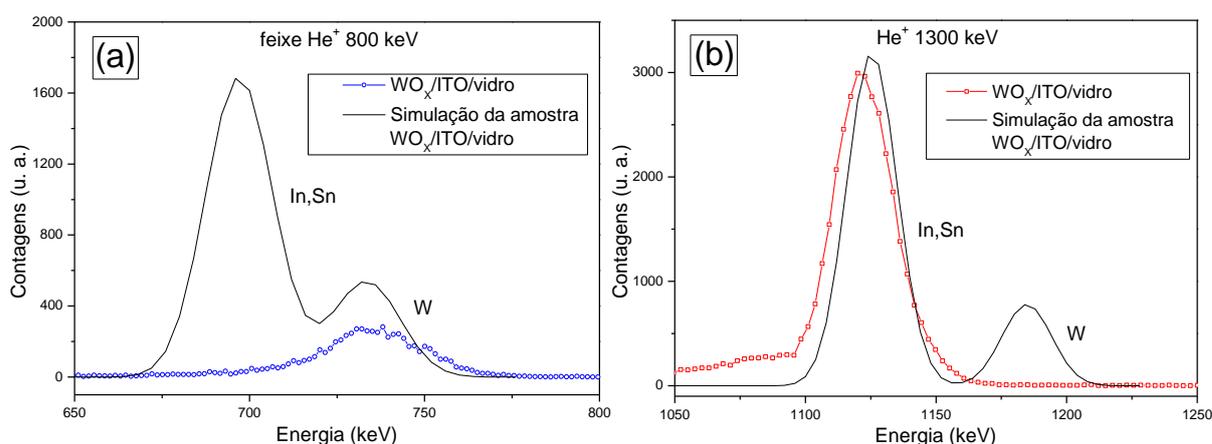


Figura 5-10. Espectro RBS de regiões distintas da amostra WO_x/ITO/vidro, com $t = 90$ minutos e $T_s = 350$ °C: (a) contendo apenas pico de tungstênio e (b) contendo apenas pico de índio. Comparadas às simulações obtidas pelo *software RUMP*[®].

Tabela 5-5. Dados quantitativos da análise de RBS para a amostra WO_x/ITO/vidro, 90 minutos e $T_s = 350$ °C.

Elemento em análise	Fator de correlação R^2	Edge de entrada (keV)	Largura a meia altura, ΔE (keV)	Espessura (nm)
W	0,98	735	26,4	28
In	0,99	1122	22,1	20

A análise de RBS revela um provável crescimento de estruturas no substrato ITO/vidro relacionado ao modelo de *Stranski-Krastanov* (conforme abordado na seção 2.2.) no qual o crescimento se dá em ilhas distribuídas em regiões distintas sobre um filme homogêneo. Além disso, nessa temperatura pode estar ocorrendo um eventual amolecimento do substrato, explicando a ausência de ITO em determinados pontos. Para avaliar parâmetros de espessura em uma maior extensão da superfície da amostra, bem como densidade e rugosidade desses filmes, foi utilizada a técnica de reflectometria de raios X.

5.2 Estruturação

O modo de estruturação foi avaliada de acordo com os parâmetros: tipo do substrato, temperatura do substrato e tempo de deposição.

5.2.1 Efeito do substrato

Através das micrografias da Figura 5-11 observa-se que há formação de filmes finos estruturados de WO_x para os substratos de Au/Si. Em substratos de ITO/vidro há estruturação, porém não ocorre com a distribuição homogênea observada para os filmes obtidos em Au/Si, todavia, há formação de grãos. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram para substrato Au/Si a formação de grãos distribuídos uniformemente ao longo do substrato.

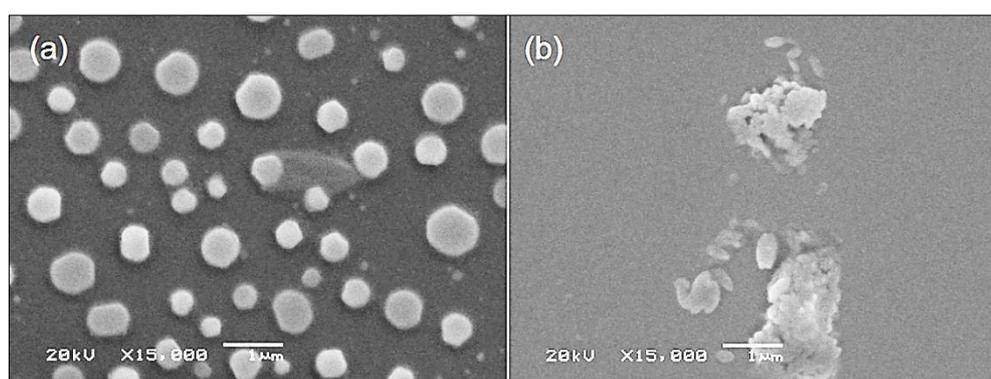


Figura 5-11. Micrografias das amostras obtidas sob $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$ e $t = 60$ minutos: (a) WO_x /Au/Si e (b) WO_x /ITO/vidro.

A disposição dos constituintes das estruturas formadas em substratos de Au/Si, através de amostras preparadas em *cross section*, foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5-12), que revela contraste de massa, devido aos elementos de número atômico distinto, além de contraste de fase, característico de espécies cristalinas, na zona de óxido de tungstênio. Observa-se ainda uma fina camada de óxido de silício amorfo formada sobre a superfície do substrato de silício, essa informação segue o modelo proposto de crescimento de filmes de *Stranski-Krastanov*. As micrografias de transmissão indicam formação de óxido de tungstênio não somente sobre as estruturas de ouro, mas também sobre o óxido de silício, conforme ilustra as Figuras 5-12 (a) e (b). Na imagem ampliada da Figura 5-12 (b), ainda é possível verificar a disposição dos planos atômicos para o óxido de tungstênio, cujo crescimento a partir do substrato (Au/Si) ocorre com

direção preferencial (001), a distância interplanar, medida através do *software imageJ*[®], é em média de 3,27 Å.

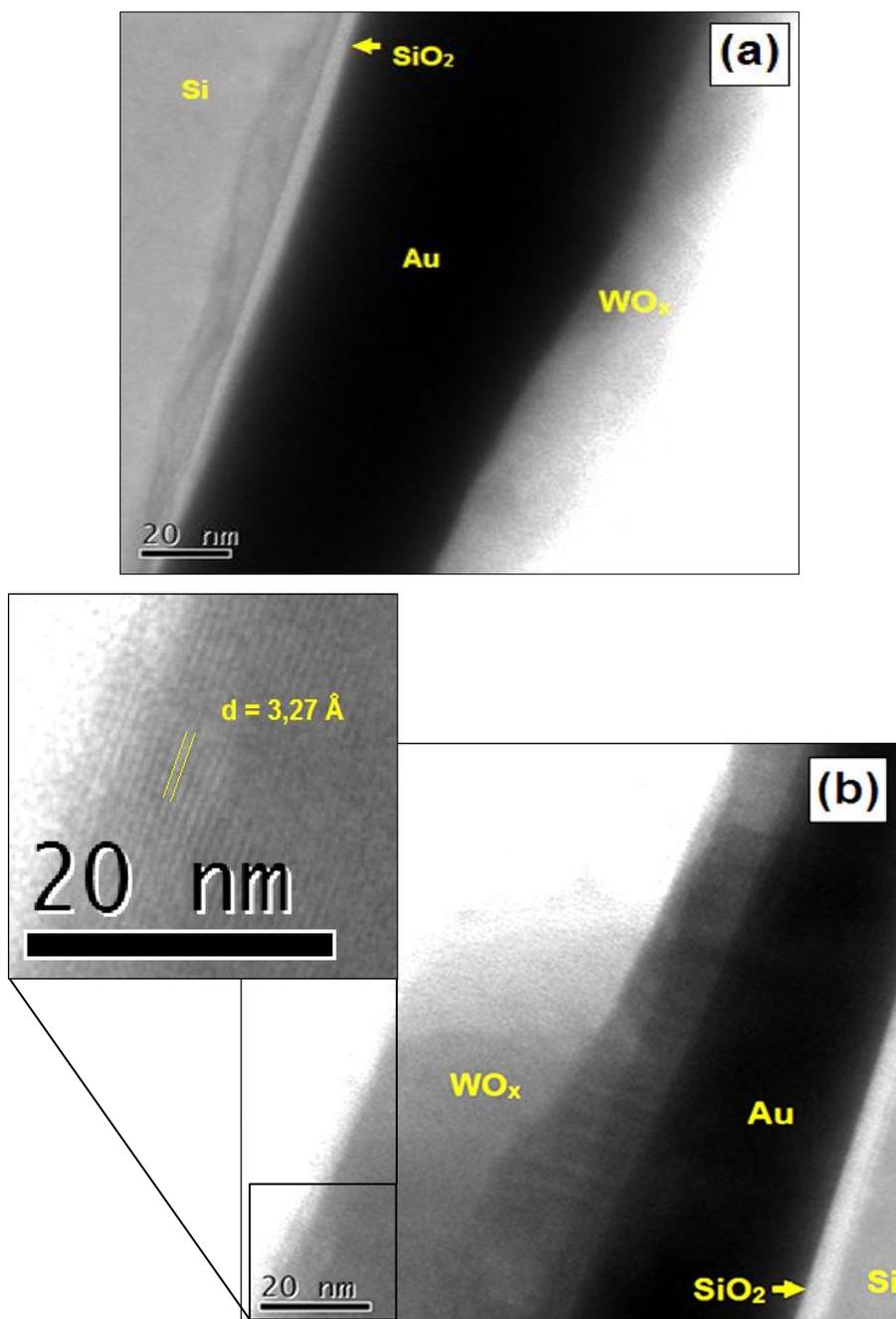


Figura 5-12. Micrografias de transmissão em *cross section* em regiões distintas da amostra WO_x/Au/Si, $t = 90$ minutos e $T_s = 350$ °C (a) e (b), evidenciando contraste de massas, além da imagem ampliada em (b) indicando os planos atômicos de WO₃.

Para cada região indicada na micrografia da Figura 5-13 (a) foi efetuada uma análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDX, Figura 5-13 (b)). Os raios X

identificados em preto tem origem a partir do suporte de cobre usado para fixar a amostra e evitar danos à mesma.

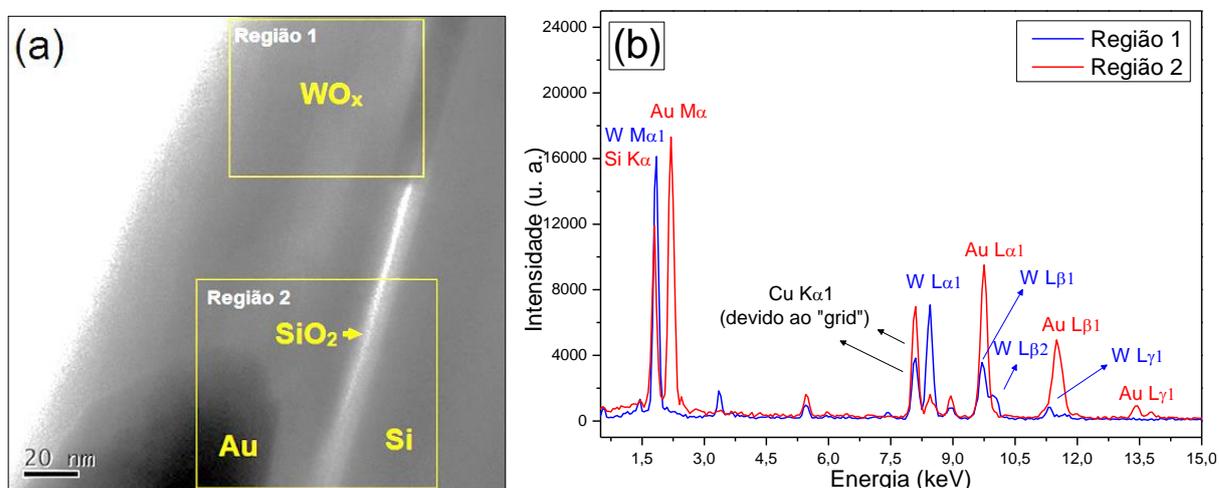


Figura 5-13. (a) Micrografia de transmissão em *cross section* para amostra $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$ ($t= 90$ minutos e $T_s= 350$ °C) e (b) EDX das regiões identificadas na micrografia, revelando sinais de diferentes espécies químicas.

Todas as micrografias de transmissão revelam uma monocamada de SiO_2 amorfa sobre a superfície de silício com espessura variando entre 1 a 4 nm. O filme de ouro (região mais escura) não é uniforme e possui espessura média de 30 nm, podendo ter até 50 nm em algumas regiões.

As observações relacionadas aos filmes de óxido de tungstênio nas micrografia de transmissão são corroboradas com os espectros obtidos por micro-Raman, os quais foram obtidos sobre os grãos estruturados e na região plana dos filmes (Figura 5-14 (a), (b) e (c)), utilizando microscópio para focar a região.

Observam-se bandas definidas nos espectros cujo feixe foi focado sobre o grão, quando comparadas às bandas nos espectros obtidos na região plana do filme. A técnica de micro-Raman permite relacionar as bandas com o grau de ordem/desordem em curto alcance,^{43,44} com isso, é possível que haja uma maior ordenação a curto alcance para as ligações W-O crescido nos grãos estruturados, independentemente do tempo ou temperatura de substrato utilizada no processo de obtenção dos filmes. A diminuição na ordem de curto alcance no filme sobre o substrato pode ser devido a polimorfismos ou mesmo à presença de óxido de tungstênio amorfo. O tratamento detalhado das bandas, observadas nas amostras $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$, está descrito na Seção 5. 2. 2.

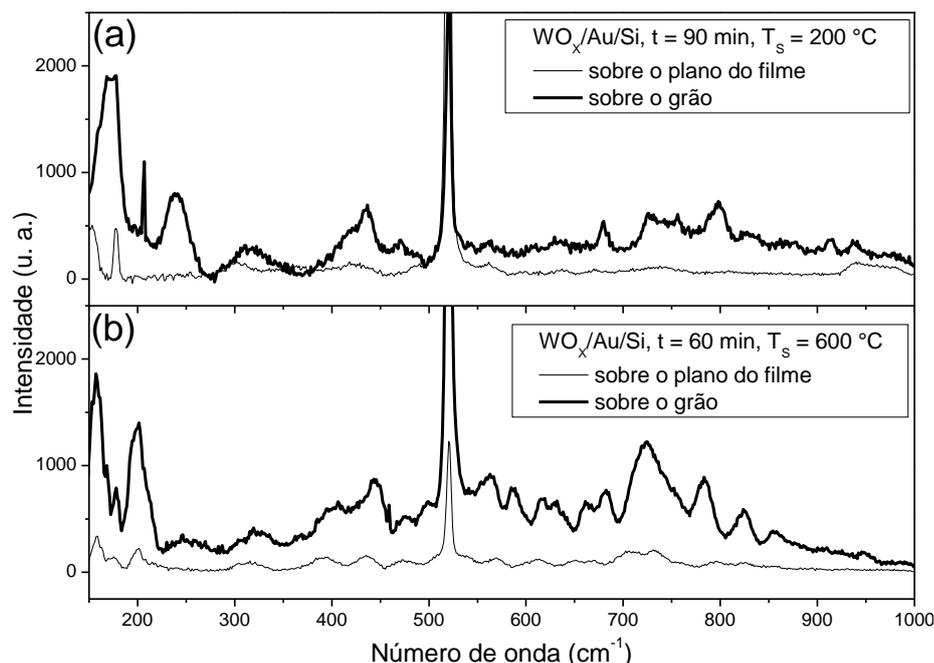


Figura 5-14. Espectros de micro-Raman, utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm), para $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$ obtidos em diferentes tempos de deposição e temperaturas de substrato, evidenciando uma maior ordenação a curto alcance na região sobre o grão.

As micrografias de varredura para a amostra $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$ mostram poucas partículas sem uma morfologia específica dispersas numa matriz lisa (Figura 5-15). Para essas condições de baixa temperatura ($T_s = 200$ °C) verifica-se uma fina camada de tungstênio (11 nm, conforme determinado por RBS) através da espectroscopia de dispersão de raios-X para uma micrografia em *cross section*. Verifica-se também sinal característico de tungstênio nos aglomerados, que são prováveis núcleos de crescimento.

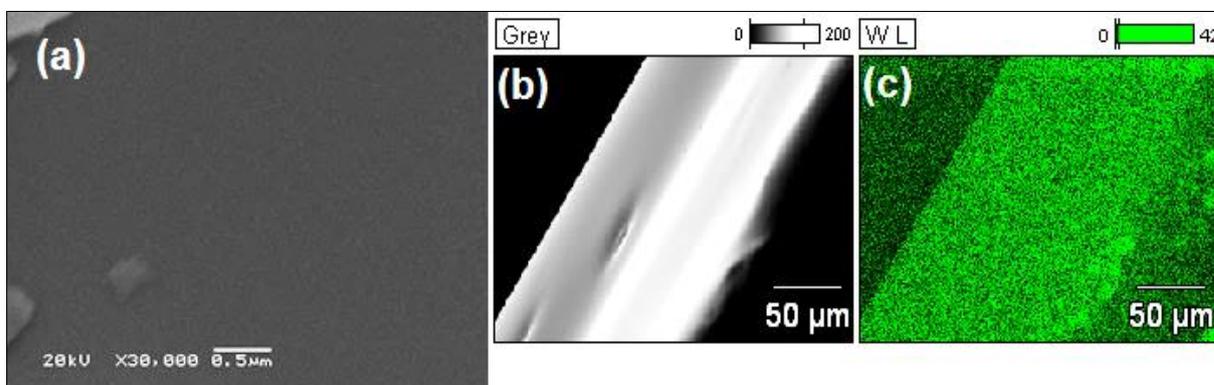


Figura 5-15. Micrografia de varredura para filme depositado em ITO/vidro, sob $T_s = 200$ °C e 90 minutos: (a) visão frontal; (b) vista de perfil; (c) Mapeamento da emissão característica de tungstênio (W L).

5.2.2 Efeito da temperatura do substrato

Observa-se a temperatura como fator determinante na morfologia dos grãos em substratos de Au/Si sob mesmas condições de tempo. Através da Figura 5-16 é verificado em amostras obtidas em menores temperaturas (200 °C) estruturas com dimensões aproximadas de 100 nm (medidas através do *software imageJ*[®]), que coalescem para a amostra obtida à $T_s = 350$ °C, observada pela formação de aglomerados com larga distribuição de tamanho e irregularidades quanto à forma (Figura 5-16 (b)). É possível afirmar, também, que há elevada percentagem de grãos com dimensões até 200 nm. Para amostra obtida à $T_s = 600$ °C, na Figura 5-16 (c), há uma pequena ocorrência de migração dos grãos sobre o substrato através de marcas de deslocamento.

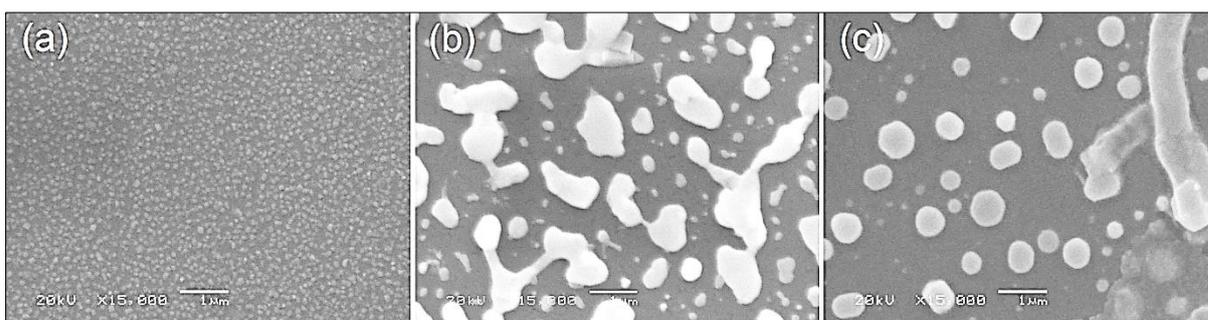


Figura 5-16. Micrografia das amostras obtidas com substrato Au/Si com tempo de 90 minutos e temperatura de substrato de: (a) 200 °C (b) 350 °C e (c) 600 °C.

Conforme mostra o histograma da Figura 5-17, a distribuição de tamanho de grãos é estreita em amostra obtida em $T_s = 200$ °C. A distribuição de dimensão dos grãos para a amostra de $T_s = 350$ °C foi calculada para os grãos com formas regulares, mesmo que sobrepostos sobre as estruturas sem uma morfologia específica. Todavia não é possível obter com precisão uma dimensão visto que a amostra apresenta grãos bastante disformes. A distribuição de grãos da amostra de $T_s = 600$ °C indica diminuição de processos de coalescência junto a uma maior estabilidade quanto à formação das estruturas, além da uniformidade nas dimensões. Esse fato confirma que a temperatura do substrato acelera o processo de migração e estruturação. Os filmes depositados e crescidos em maiores temperaturas de deposição não apresentam tamanhos superiores aos filmes crescidos sob temperaturas de 350 °C, evidenciando o fato de que a temperatura de

deposição não estabelece crescimento contínuo na faixa compreendida entre 350 e 600 °C, mas afeta a morfologia dos grãos.

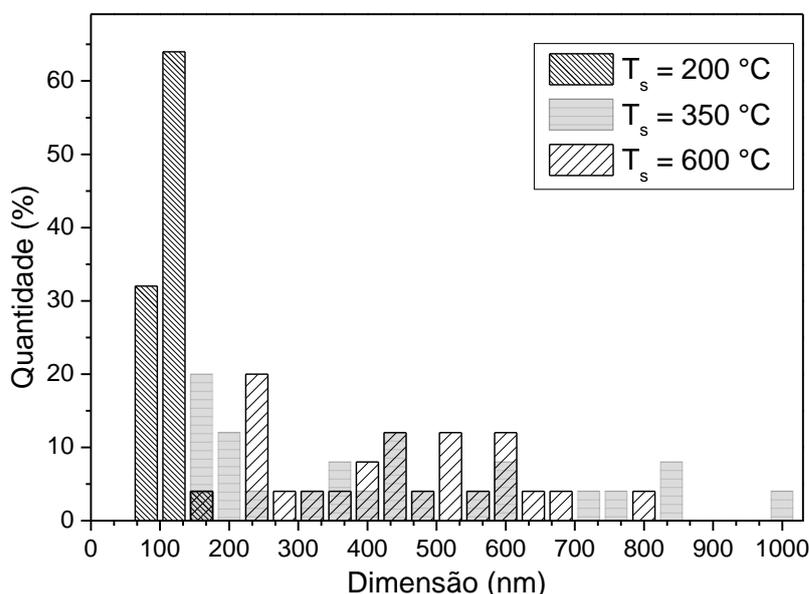


Figura 5-17. Histograma de distribuição das dimensões de grãos, obtidos para filmes depositados em Au/Si com tempo de 90 minutos e temperatura de substrato de 200 °C, 350 °C e 600 °C.

A Figura 5-18 mostra espectros Raman dos filmes obtidos em diferentes temperaturas de substrato Au/Si. É possível confirmar, junto aos resultados de reação nuclear ressonante (Figura 5-5 (a)), que não há deposição efetiva em condições de baixa temperatura (200 °C), verificando-se para essa amostra somente duas bandas destacadas em 178 cm⁻¹ que se deve a estiramento envolvendo ouro⁴⁵, além da banda característica do substrato de silício em 520 cm⁻¹. Bandas na região entre 750 – 950 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos assimétricos de M-O, como $\nu_{as}(W-O)$ e estiramento simétrico de O-M, como $\nu_s(O-W)$.⁴⁶ Para as amostras obtidas em 350 °C e 600 °C há bastante concordância com relação às bandas características do óxido de tungstênio. De modo semelhante às análises de XPS e NRA, identifica-se nas amostras de 350 °C e 600 °C bandas característica de espécies hidratadas, contendo ligações W-OH₂. Também ocorrem nessas duas amostras as bandas envolvendo ouro, próximas a 178 cm⁻¹. Outras bandas observadas para estas duas amostras estão descritas na Tabela 5-6.

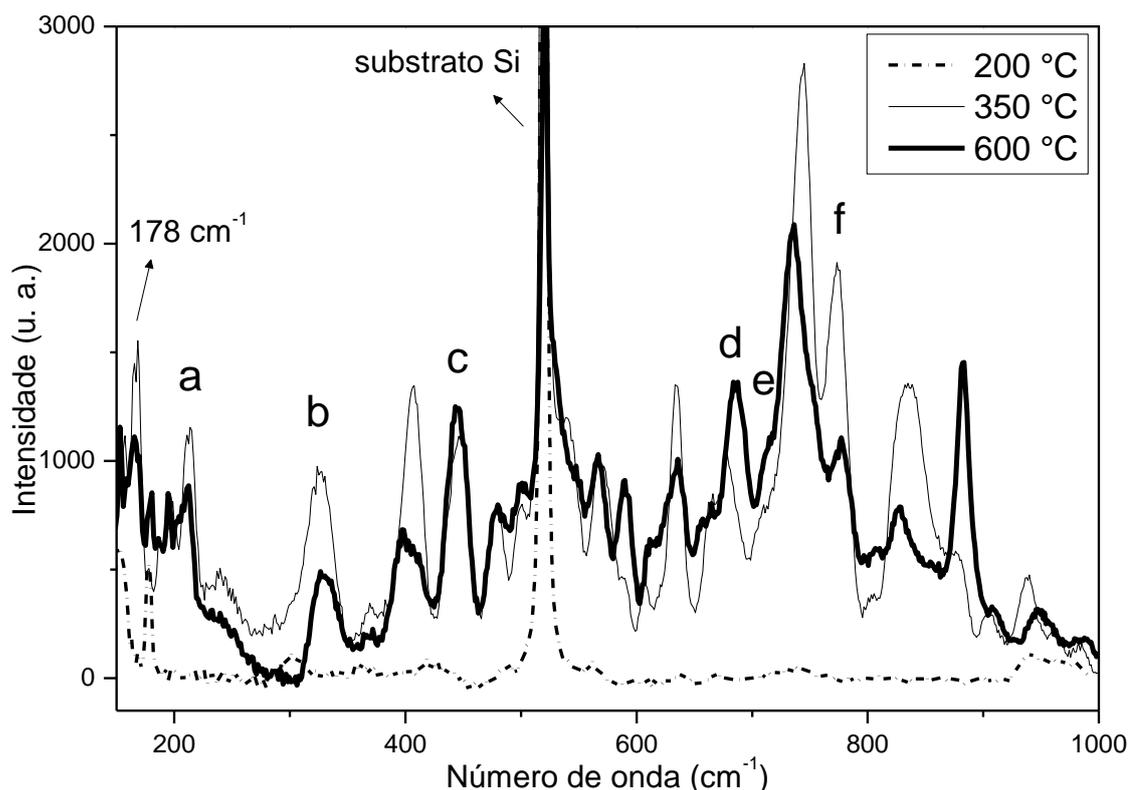


Figura 5-18. Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm) para amostras de WO_x depositadas em substrato Au/Si ($t = 90$ min), em diferentes temperaturas de substrato para deposição.

Tabela 5-6. Bandas de espectroscopia Raman características de óxido de tungstênio⁴⁷ para as amostras $\text{WO}_x/\text{Au/Si}$ em diferentes temperaturas de deposição.

Designação	Origem da banda	Número de onda característico (cm^{-1})	Região observada no espectro (cm^{-1})	
			$T_s = 350$ °C	$T_s = 600$ °C
	ν_{as} e $\nu_s(\text{W-O})$	entre 750 e 950		
(a)	$\nu(\text{W-O})$ em $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	210	212	210
(b)	$\nu(\text{W-OH}_2)$ em $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	320	325	326
(c)	W-OH_2 e W-O	471	478	478
(d)	$\nu(\text{W-O})$ em $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	680	682	679
(e)	$\gamma\text{-WO}_3$	715	712	715
(f)	$\text{W}^{6+}\text{-O}$	770	775	773

Como pode ser visto nas micrografias da Figura 5-19, a temperatura do substrato ocasiona alterações na superfície dos filmes depositados em substrato de ITO/vidro. Todavia, a estruturação em função da temperatura para as amostras WO_x /ITO/vidro não ocorre de modo similar às de WO_x /Au/Si.

Nas temperaturas $T_s = 200\text{ °C}$ e $T_s = 350\text{ °C}$ verifica-se um aumento na quantidade de partículas dispersas de modo não uniforme na superfície lisa. Esse modo de distribuição de partículas sobre um filme homogêneo remete ao modelo de crescimento de filmes de *Stranski-Krastanov*, abordado na Figura 2-3. Em temperatura de substrato de 600 °C ocorre formação de aglomerados de partículas, sendo possível supor que as partículas menores sofrem nucleação e originam os centros de crescimento, devido aos percursos de partículas visíveis entre os aglomerados, os quais não apresentam uma morfologia específica e estão dispersos ao longo da superfície. A falta de morfologia específica pode ser devido às perturbações ocasionadas pelo amolecimento ocorrido durante o processo de deposição. Os aglomerados da Figura 5-19 (c) apresentam dimensões de até $20\text{ }\mu\text{m}$, porém as dimensões são bastante variadas.

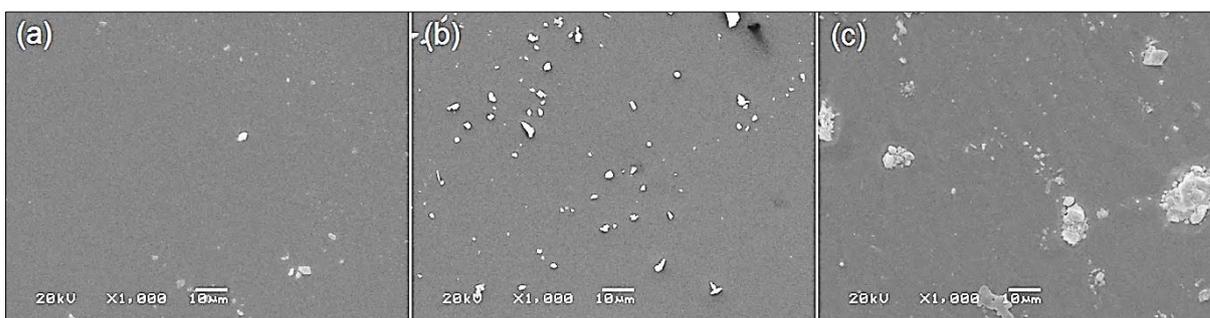


Figura 5-19. Micrografias da superfície de filmes de WO_x obtidos em ITO/vidro, mostrando a influência da temperatura sobre a estruturação (tempo de deposição de 90 minutos): (a) $T_s = 200\text{ °C}$, (b) $T_s = 350\text{ °C}$ e (c) $T_s = 600\text{ °C}$.

É importante frisar que a amostra de $T_s = 600\text{ °C}$ sofreu alterações físicas macroscópicas, como o surgimento de tonalidade amarelada e a rugosidade como consequência do amolecimento do substrato no processo de deposição.

Nos espectros Raman para amostras, WO_x /ITO/vidro apresentados na Figura 5-20, observam-se *background* característico de fluorescência do ITO, relatada por Yang e colaboradores⁴⁸, que impede a verificação correta de possíveis bandas característica de óxido de tungstênio em regiões de maior número de onda.

Porém, em baixo número de onda são observados para amostras com $T_s = 350\text{ °C}$ e 600 °C bandas em 319 cm^{-1} associadas a estiramento W-O e W-OH₂ (identificada como “a”).⁴⁹ As bandas em 175 cm^{-1} e 246 cm^{-1} não possuem correspondência com óxido de tungstênio. Berengue e colaboradores⁵⁰ identificaram bandas contendo modos vibracionais de Sn-O em 175 cm^{-1} e 248 cm^{-1} , essas regiões estão de acordo com as observadas no espectro da Figura 5-20, identificadas como “b” e “c”, respectivamente. Na amostra de $T_s = 350\text{ °C}$ é possível identificar um pequeno pico referente ao silício em 520 cm^{-1} .

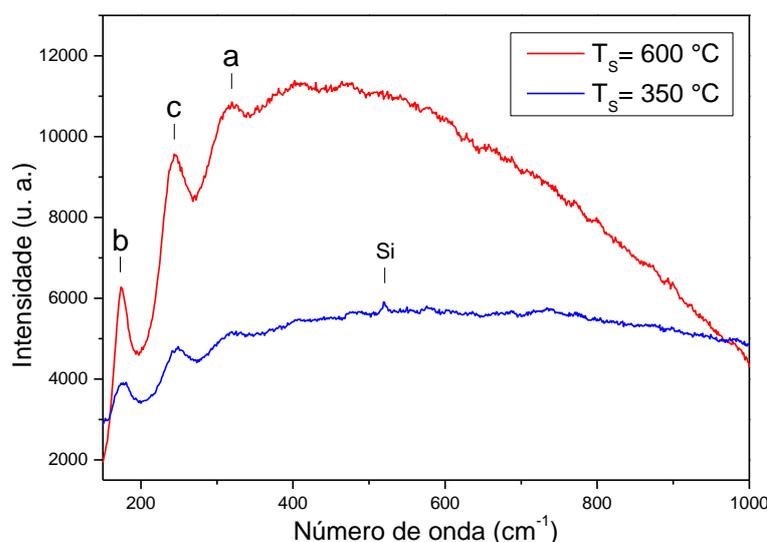


Figura 5-20. Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9\text{ nm}$) para amostras obtidas em substrato de ITO/vidro com diferentes temperaturas de deposição (tempo de deposição de 90 minutos).

As medidas de reflectometria de raios X, utilizadas para determinar parâmetros de espessura, densidade e rugosidade, foram utilizadas para avaliar cada camada constituinte das amostras de WO_x/ITO/vidro. A Figura 5-21 apresenta as curvas de reflectância para amostras obtidas em temperaturas de substrato de 200 °C e 350 °C , através dos dados obtidos nas curvas de simulação com o software *Wingixa*[®] é possível verificar alterações no modo de estruturação dos filmes em função da temperatura do substrato na deposição. Observa-se maior espessura e rugosidade nos filmes obtidos em $T_s = 350\text{ °C}$. É importante frisar que, junto ao aumento da temperatura do substrato, há a diminuição da distância entre o substrato e o centro do forno onde foi posicionada a barca contendo pó de WO₃. Esse efeito sinérgico é inerente à arquitetura do forno e do porta-substratos utilizado para posicionar os substratos no tubo de cerâmica (ver seção 3.2). Com isso, maiores

temperaturas estão associadas à menores distâncias percorridas pelas partículas vaporizadas, favorecendo uma maior quantidade de material depositado. Ainda na Figura 5-21 foi efetuada a obtenção dos dados quantitativos a partir das curvas simuladas através da ferramenta *fitting* no software *WinGixa*[®], partindo de valores de espessura obtidos por RBS e informações do fornecedor do substrato. Os valores de correlação entre as curvas experimentais e simuladas, bem como os dados de espessura, rugosidade e densidade obtidos nas simulações estão descritos na Tabela 5-7. Devido às deformidades causadas pela elevada temperatura, não foi possível analisar a amostra WO_x/ITO/vidro obtida a T_s = 600 °C.

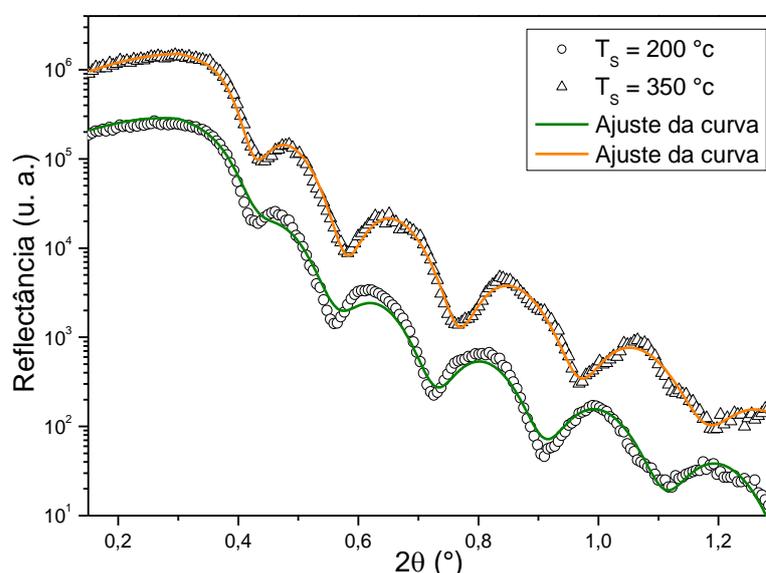


Figura 5-21. Reflectometria de Raios X, utilizando radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), para amostras WO_x/ITO/vidro (t = 90 minutos) em diferentes temperaturas de substrato e respectivas curvas simuladas.

Há relativa concordância entre as simulações e os valores das espessuras nominais obtidas para o filme de ITO, porém, devem ser levadas em consideração as limitações do *software* utilizado nas simulações para o ajuste da espessura de WO_x na superfície, pois as simulações consideram filmes homogêneos em toda área da amostra, mas conforme observado pelas microscopias de varredura e de transmissão há presença de grãos na superfície do substrato que agem como centros de espalhamento. Há uma pequena discordância entre os valores de espessura entre as análises de XRR comparadas aos valores obtidos por RBS, podendo essa discordância estar dentro de um erro experimental ou pelo fato do feixe de íons incidirem sobre uma região contendo grãos. A simulação considera

camadas separadas de WO_3 , ITO e SiO_2 . Deve-se salientar que o *software* utilizado para o ajuste das curvas possui limitações para resolver questões decorrentes de difusão e migração entre multicamadas, ou mesmo de misturas.⁵¹

Tabela 5-7. Parâmetros obtidos através do ajuste das curvas experimentais das amostras $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$, 90 minutos em diferentes temperaturas de substrato (simulando duas camadas, separadamente, sobre vidro).

Amostra	Valores de correlação (χ^2)	Espessura por XRR (nm)	Espessura por RBS (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$, $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$	0,0452	4,0 (WO_3)	10 (W)	1,07 (WO_3)	7,4 (WO_3)
		17,2 (ITO)	25 (In)	0,39 (ITO)	7,2 (ITO)
$\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$, $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$	0,0157	4,9 (WO_3)	28 (W)	0,85 (WO_3)	7,8 (WO_3)
		16,8 (ITO)	20 (In)	1,20 (ITO)	6,9 (ITO)

5.2.3 Efeito do tempo de deposição

Conforme mostra a Figura 5-22, as amostras $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$ não apresentam alterações significativas na forma de estruturação em escala nanométrica, tanto para tempo de deposição de 60 minutos como em 90 minutos.

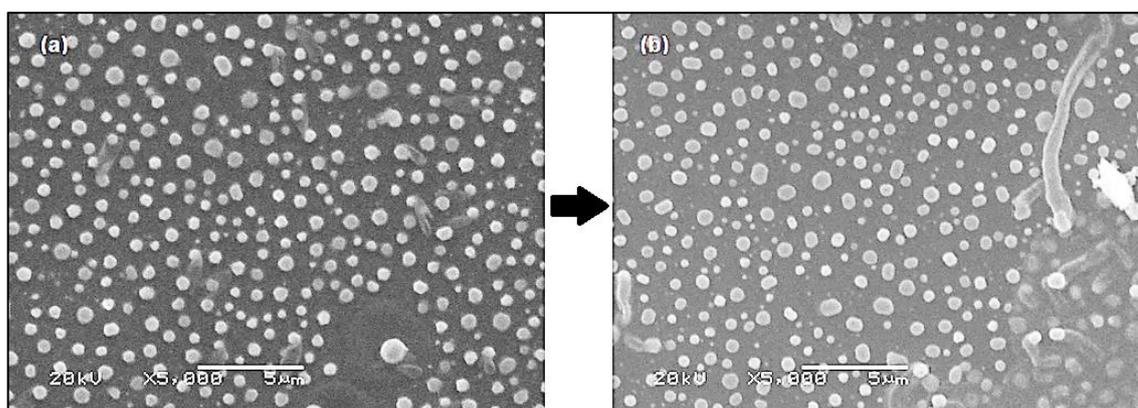


Figura 5-22. Micrografias da superfície das amostras $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$ em temperatura de deposição de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de deposição de (a) 60 minutos e (b) 90 minutos.

Nas amostras $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$ fica evidente, através de reflectometria de raios X, que o tempo de deposição não afeta a estruturação dos filmes, tanto em termos de espessura e como de densidade, diferentemente do efeito da temperatura do substrato na deposição. A Figura 5-23 apresenta as reflectometrias de raios X referentes às amostras de $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$ em diferentes condições de tempo de

deposição, onde é observada uma leve diminuição na rugosidade das amostras obtidas com $t = 60$ minutos, devido à diminuição na amplitude da onda, quando comparadas à amostra de $t = 90$ minutos. Os dados quantitativos para a comparação entre as duas curvas simuladas estão expressos na Tabela 5-8.

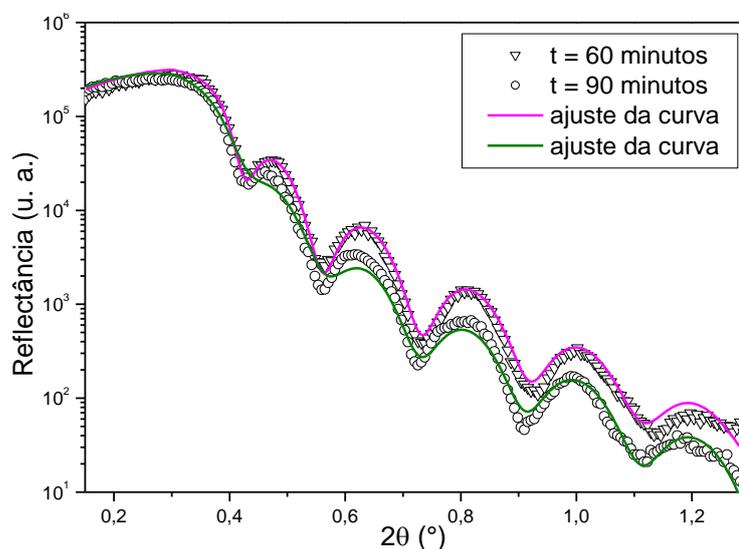


Figura 5-23. Reflectometria de Raios X para utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) para WO $_x$ /ITO/vidro obtido em $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes tempos de deposição e respectivas curvas de simulação.

Tabela 5-8. Parâmetros obtidos através do ajuste das curvas experimentais das amostras WO $_x$ /ITO/vidro de $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos de deposição (simulando duas camadas, separadamente, sobre vidro).

Amostra	Valores de correlação (χ^2)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
WO $_x$ /ITO/vidro, $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	0,0237	3,9 (WO $_3$) 17,9 (ITO)	0,68 (WO $_3$) 0,29 (ITO)	7,4 (WO $_3$) 7,1 (ITO)
WO $_x$ /ITO/vidro, $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	0,0452	4,0 (WO $_3$) 17,2 (ITO)	1,07 (WO $_3$) 0,39 (ITO)	7,4 (WO $_3$) 7,2 (ITO)

5.3 Estrutura cristalina

5.3.1 Estrutura cristalina das amostras WO $_x$ /Au/Si

Os difratogramas referentes às amostras obtidas em substrato de Au/Si são apresentados na Figura 5-24 (a) e (b). A fim de investigar as mudanças decorrentes dos diferentes parâmetros de deposição sobre o WO $_3$, foram previamente

identificados os picos referentes aos constituintes do substrato. Em $2\theta = 38,10^\circ$ ocorre o pico de intensidade máxima ($I_R = 100\%$), além de outros picos observados em $2\theta = 44,40^\circ$ e $64,55^\circ$, todos estes característicos de ouro na fase cúbica de face centrada (Au – CFC)⁵². Os pico característico da fase cúbica de face centrada para o silício (Si – CFC)⁵³ aparece com intensidade máxima em $2\theta = 69,10^\circ$, podendo ocorrer outros picos de baixa intensidade, devido à imperfeições do monocristal, próximos à $28,10^\circ$, $33,94^\circ$, $47,64^\circ$ e $56,56^\circ$. No difratograma para o substrato de silício sem filme depositado, é possível identificar apenas o pico de máxima intensidade, referente ao plano 400 e um pico de baixa intensidade em $33,94^\circ$, referente ao plano [200]. Os picos em $2\theta = 18,08^\circ$ e $61,67^\circ$ não coincidem com possíveis estruturas indexadas de WO_3 , bem como para fases cristalinas de ouro ou silício. É possível observar nos difratogramas um *background* com um padrão de amortecimento ondulatório, que diminui em função do aumento do ângulo de difração. Essa função ondulatória surge em decorrência do espalhamento de radiação devido ao material amorfo e é mais acentuado em filmes muito finos.

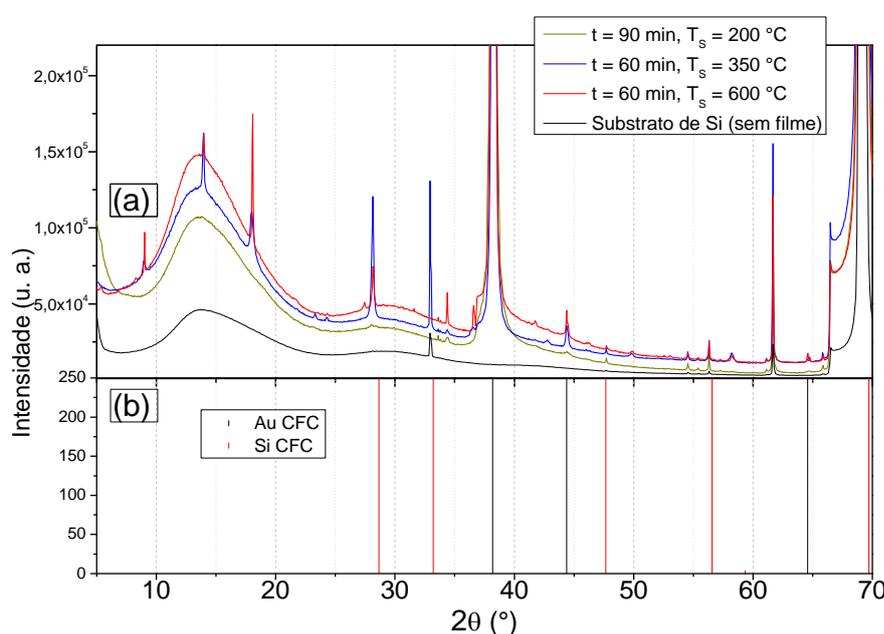


Figura 5-24. Difractometria de Raios X (Cu-K α , $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) para (a) amostras WO_x sobre substrato Au/Si em tempos e temperatura de deposição diferentes. (b) Difractogramas de duas estruturas cristalinas indexadas.

Os picos identificados na Figura 5-24 serviram como base para possibilitar a identificação das estruturas cristalinas do óxido de tungstênio. Na Figura 5-25 são apresentados os difratogramas com 2θ entre 10° e 50° . Nessa região, é possível

indexar quatro picos em $2\theta = 28,13^\circ$, $13,97^\circ$, $36,61^\circ$ e $23,32^\circ$, referentes ao WO_3 referente a fase cristalina hexagonal (h-WO_3)⁵⁴. O tamanho do cristalito para o plano [200], calculado através da fórmula de *Scherrer*, é de $8,9 \text{ \AA}$ para a amostra de $T_s = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e $11,0 \text{ \AA}$ para $T_s = 600$. No difratograma da amostra de $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ há uma diminuição dos picos característicos de h-WO_3 , esse resultado leva a hipótese de que ocorre uma perturbação na rede cristalina devido à elevada temperatura, a qual interfere na rede cristalina. A baixa intensidade para os picos de óxido de tungstênio também se deve ao fato dos filmes serem muito finos.

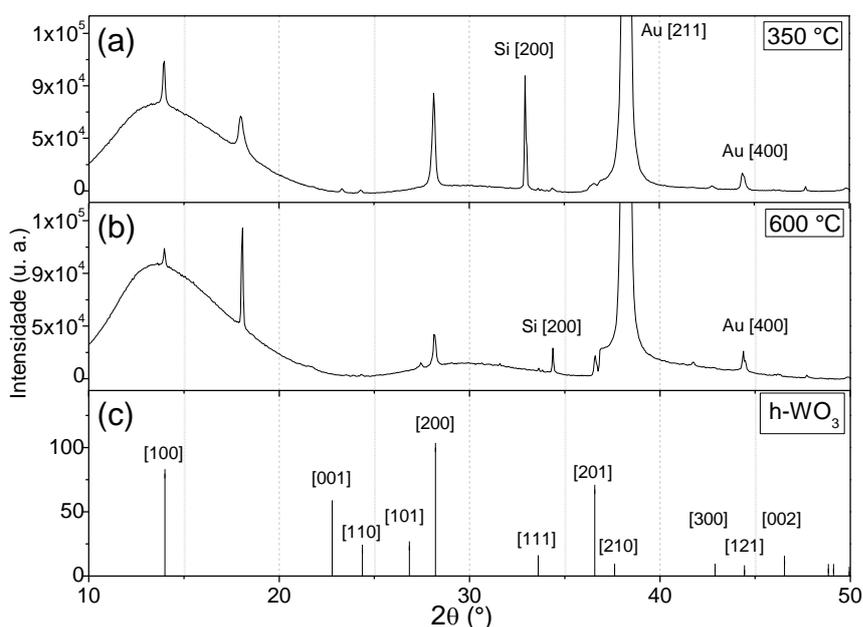


Figura 5-25. Difractometria de Raios X para amostras $\text{WO}_x/\text{Au}/\text{Si}$ com tempo de deposição de 60 minutos e T_s de (a) $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$. (c) Padrão indexado de WO_3 hexagonal.

Também na Figura 5-25, verifica-se para o difratograma da amostra de $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ uma diminuição dos picos característicos de h-WO_3 , esse resultado leva a hipótese de que ocorre uma perturbação na rede cristalina devido à elevada temperatura, ocasionando modificação da estrutura cristalina. Nenhum registro de picos em $2\theta = 18,10^\circ$ está relacionado com estruturas cristalinas de WO_3 , nem das fases cristalinas dos elementos que constituem o substrato.

5.3.2 Estrutura cristalina das amostras $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$

Os difratogramas das amostras obtidas em substrato de ITO/vidro são apresentados na Figura 5-26. Junto às amostras depositadas foi efetuada difração

de raios X no substrato de ITO/vidro (sem deposição de filme). Não há evidências de estruturas cristalinas contendo óxido de estanho (IV), mas há presença de óxido de índio (III) que compõe o filme de ITO. Todas as amostras obtidas a partir do processo de evaporação térmica, independentemente da temperatura ou tempo utilizado na deposição, apresentam quatro picos, sendo que na amostra de maior temperatura ocorre um pequeno deslocamento desses picos para ângulos de difração maiores. Não há nenhum pico na análise de DRX para o substrato de ITO/vidro sem filme depositado.

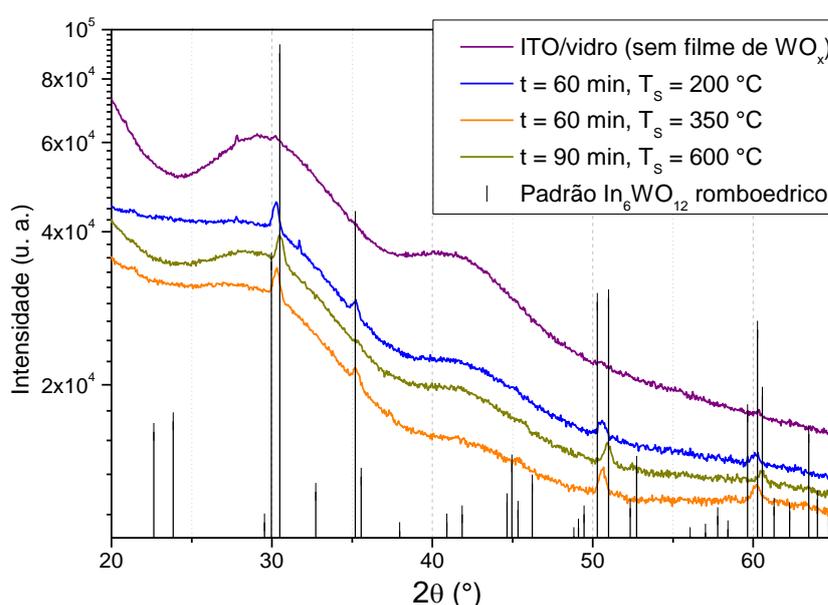


Figura 5-26. Difractometria de Raios X ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$): (a) amostras de $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$, depositados em diferentes tempos e temperaturas de deposição; (b) padrão de difração de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ romboédrico.

A Figura 5-26 ilustra, junto às amostras de $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$, o padrão indexado de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$, cuja estrutura é romboédrica⁵⁵ e tem picos de difração em $2\theta = 29,96^\circ, 30,49^\circ$ ($I_R = 100\%$), $50,29^\circ, 50,98^\circ$ e $60,27^\circ$. Essa estrutura indexada pode estar de acordo com a possível incorporação de partículas de tungstênio na matriz no processo de deposição, em decorrência do amolecimento do substrato de ITO/vidro, ocasionando migração e rearranjo da estrutura cristalina. O tamanho do cristalito para os plano [12-1], de intensidade relativa máxima, é de $3,3 \text{ \AA}$ em todas as amostras analisadas por DRX. Além dos picos indexados, observa-se um padrão com um fator de amortecimento devido à estrutura amorfa do vidro.

6 Conclusões

Filmes finos de óxido de tungstênio foram depositados com êxito em substratos de Au/Si e de ITO/vidro em diferentes temperaturas de substrato e tempos de deposição.

Para as amostras $WO_x/Au/Si$, razão O/W obtida por XPS sugere que não há grandes alterações na estequiometria do óxido de tungstênio em função da temperatura do substrato, permanecendo entre 3,1 e 3,3 átomos de oxigênio para cada tungstênio, valores considerados dentro da margem de erro experimental.

É observada uma grande variação na espessura, de acordo com a temperatura do substrato. As discordâncias entre as espessuras de tungstênio (obtidas por RBS) e de oxigênio (obtidas por NRA) podem ter origem em contaminantes contendo oxigênio adsorvido aos filmes, essa hipótese é sustentada através da medida de XPS, na qual se observa dois picos separados para fotoelétrons O 1s. A presença de espécies hidratadas com ligações do tipo $W-OH_2$ também levam à hipótese da presença de água na matriz. As espessuras para o tungstênio, por RBS, foram em média 35 nm para a amostra obtida à $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$ e 91 nm em amostra com $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$.

A estruturação nas amostras $WO_x/Au/Si$ ocorre na forma de grãos crescidos sobre filmes homogêneos. É possível classificar o modo de estruturação como sendo semelhante ao modelo de crescimento de *Stranski-Krastanov*, através das micrografias. Através de MET em *cross section*, observa-se WO_x na forma de grãos e sobre superfície do substrato. Os grãos possuem formas bem definidas em $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (dimensão de grãos máxima de 200 nm) e $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$ (dimensão máxima de 850 nm), porém, para $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$ eles não apresentam uniformidade, além de uma larga distribuição quanto à dimensão das estruturas, confirmando o fato de que a temperatura do substrato acelera o processo de migração e crescimento. Em $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorre um aumento nas dimensões dos grãos, mas sim uma distribuição mais homogênea entre 400 a 800 nm.

A análise da estrutura cristalina mostra preponderância de óxido de tungstênio na fase hexagonal para amostras com $T_s = 350$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo os tamanhos de cristalitos de 8,9 Å e 11,0 Å, respectivamente (calculados para o plano

200 da fase h-WO₃). Não há picos referentes à fase hexagonal em amostras obtidas em temperatura de substrato de 200 °C. Os espectros micro-Raman mostram ordem de curto alcance para as amostras analisadas, fato que pode estar associado a um grau de polimorfismo e desordem do arranjo cristalino.

Em substrato ITO/vidro, a composição dos filmes, determinada por XPS, é de WO_{3,1}/ITO/vidro. As amostras depositadas à T_s = 200 °C possuem espessura de 11 nm, calculadas por RBS, já os filmes obtidos à T_s = 350 °C apresentam espessura aproximada de 28 nm, porém, verifica-se regiões nesta amostra sem a presença de tungstênio. As descontinuidades verificadas nos filmes levam a inferir sobre a possibilidade de que a temperatura do substrato tenha causado modificações no substrato de vidro e conseqüentemente aos filmes.

As micrografias mostram para amostra WO_x/ITO/vidro obtida a T_s = 200 °C, uma homogeneidade na superfície, a qual apresenta somente alguns grãos dispersos com dimensões inferiores a 100 nm. As medidas de EDX confirmam a presença de WO_x em toda superfície, além das medidas de XRR que mostram uma baixa rugosidade para o filme de WO_x depositado. A partir dessas informações foi possível afirmar que a estruturação sobre o substrato ITO/vidro também ocorre de modo semelhante ao modelo de *Stranski-Krastanov*.

A estruturação ocorre de modo semelhante em WO_x/ITO/vidro à T_s = 200 °C e 350 °C, com exceção ao fato de que há presença de uma maior quantidade de grãos na de maior temperatura. As dimensões dos grãos são próximas a 100 nm. A rugosidade do filme de WO_x depositado foi inferior a 1 nm. Somente em T_s = 600 °C ocorrem alterações na estruturação da amostra WO_x/ITO/vidro com formação de centros de crescimento. A falta de uma morfologia específica leva a inferir que a elevada temperatura causa perturbações no processo de nucleação.

As amostras de WO_x/ITO/vidro apresentaram densidades entre 7,4 e 7,8 g·cm⁻³, estes valores encontra-se próximo ao valor da densidade do WO₃ em pó encontrada na literatura (7,2 g·cm⁻³). As deformações na matriz em conseqüência da temperatura de 600 °C utilizada no processo de deposição impediram resultados satisfatórios em algumas análises..

É possível identificar fase romboédrica de In₆WO₁₂ em todas as amostras WO_x/ITO/vidro. A estrutura cristalina pode ter surgido de uma modificação na rede gerada pela elevada temperatura, que ocasionou amolecimento do substrato ITO/vidro, favorecendo migração e rearranjo da estrutura cristalina.

7 Perspectivas para o prosseguimento do trabalho

Para o prosseguimento do trabalho é necessário concluir a caracterização óptica e obter o *band gap* dos filmes.

A etapa seguinte consiste em desenvolver uma metodologia para investigar a capacidade fotocatalítica dos filmes, através de estudos cinéticos de degradação de corantes luminescentes, utilizando radiação na faixa de comprimento de onda adequada ao *band gap* das amostras.

Irradiar os filmes de WO_x com íons e avaliar a relação existente entre as características físico-químicas das amostras e o poder fotocatalítico apresentado pelas mesmas, visando aperfeiçoar os filmes com relação às possíveis aplicações tecnológicas.

8 Trabalhos apresentados

CORRÊA, D. S.; FREITAS, M. A.; PAZINATO, J. C. O.; GARCIA, I. T. S. **Effect of thermal evaporation parameters on tungsten oxide structure.** *XI Brazilian Materials Research Society Meeting*, 2012. Florianópolis, Brasil.

CORRÊA, D. S.; FREITAS, M. A.; PAZINATO, J. C. O.; GARCIA, I. T. S. **Caracterização química e estrutural de óxidos de tungstênio obtida por evaporação térmica,** *XIV encontro de pós-graduação – UFPEL*, 2012. Pelotas, Brasil.

9 Referências

- 1 E. Lassner and W. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*, New York, **1999**, p. 422.
- 2 K. Viswanathan, K. Brandt and E. Salje, *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 36, 45-51.
- 3 H. Kim, K. Senthil and K. Yong, *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 120, 452-455.
- 4 S. W. Song and I. S. Kang, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2008**, 129, 971-976.
- 5 T. Vogt, P. M. Woodward and B. A. Hunter, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 144, 209-215.
- 6 M. Sundberg, N. D. Zakharov, I. P. Zibrov, Y. A. Barabanenkov, V. P. Filonenko and P. Werner, *Acta Crystallographica Section B* **1993**, 49, 951-958.
- 7 M. M. Dobson and R. J. D. Tilley, *Acta Crystallographica Section B* **1988**, 44, 474-480.
- 8 Y. A. Barabanenkov, N. D. Zakharov, I. P. Zibrov, V. P. Filonenko, P. Werner, A. I. Popov and M. D. Valkovskii, *Acta Crystallographica Section B* **1993**, 49, 169-171.
- 9 D. W. Bullett, *Solid State Communications* **1983**, 46, 575-577.
- 10 A. Polaczek, M. Pekala and Z. Obuszko, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, 6, 7909.
- 11 K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, *Thin film materials technology*, William Andrew, **2004**, p. 531.
- 12 A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, **1997**, p. 784.
- 13 L. Meda, R. C. Breitkopf, T. E. Haas and R. U. Kirss, *Thin Solid Films* **2002**, 402, 126-130.
- 14 K. N. Marushkin, A. S. Alikhanyan, J. H. Greenberg, V. B. Lazarev, V. A. Malyusov, O. N. Rozanova, B. T. Melekh and V. I. Gorgoraki, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1985**, 17, 245-253.

- 15 L. Yang, D. Ge, J. Zhao, Y. Ding, X. Kong and Y. Li, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *100*, 251-257.
- 16 N. Vourdas, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, M. Vasilopoulou and D. Davazoglou, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 3614-3619.
- 17 H. Y. Wong, C. W. Ong, R. W. M. Kwok, K. W. Wong, S. P. Wong and W. Y. Cheung, *Thin Solid Films* **2000**, *376*, 131-139.
- 18 K. J. Patel, C. J. Panchal, M. S. Desai and P. K. Mehta, *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *124*, 884-890.
- 19 K. Senthil and K. Yong, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 395604.
- 20 Z. S. Houweling, J. W. Geus, M. de Jong, P.-P. R. M. L. Harks, K. H. M. van der Werf and R. E. I. Schropp, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131*, 375-386.
- 21 M. H. Tabacniks in *XX Annual Meeting on Nuclear Physics*, Vol. Rio de Janeiro, **1997**.
- 22 M. Mayer in *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*, Vol. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, **2003**.
- 23 W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*, Academic Press, New York, **1978**, p. 384.
- 24 J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler in *SRIM: The stopping and range of ions in matter*, Vol. 1 disponível em www.srim.org, p. 280.
- 25 C. Lahanier, G. Amsel, C. Heitz, M. Menu and H. H. Andersen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1986**, *14*, vii-viii.
- 26 G. Amsel, C. Heitz and M. Menu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1986**, *14*, 30-37.
- 27 J. R. Tesmer and M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Pittsburgh, PA, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, **1995**, p. 498.
- 28 L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, New York, **2008**, p.
- 29 Y. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, Taylor & Francis Group, New York, **2006**, p. 779.
- 30 N. Yao and Z. L. Wang, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kluwer Academic Publisher, New York, **2005**, p. 745.

- 31 D. B. Williams and B. D. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York, **1996**, p. 760.
- 32 B. D. Cullity, *Elements of X Ray Diffraction*, Addison-Wesley, **1956**, p. 514.
- 33 A. R. West, *Basic solid state chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1999**, 217-218.
- 34 M. Yasaka in *X-ray thin-film measurement techniques V: X-ray reflectivity measurement*, Vol. 26 Rigaku Journal, **2010**, p. 1-9.
- 35 X. S. Wu, Q. S. Bie, Z. S. Lin, A. Hu, H. R. Zhai and S. S. Jiang, *Modern Physics Letters B* **1999**, 13, 325-335.
- 36 J. e. a. Langer, *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 5126-5134.
- 37 J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret and D. Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*, New York, **2010**, p. 338.
- 38 C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, USA, **1979**, p. 190.
- 39 E. Irissou, M.-C. Denis, M. Chaker and D. Guay, *Thin Solid Films* **2005**, 472, 49-57.
- 40 S. B. Amor, M. Jacquet, P. Fioux and M. Nardin, *Applied Surface Science* **2009**, 255, 5052-5061.
- 41 S. G. Urquhart and H. Ade, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 8531-8538.
- 42 C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. M. Raymond and L. H. Gale, *Surface and Interface Analysis* **1981**, 3, 211.
- 43 A. Marques, F. Picon, D. A. Melo, P. Pizani, E. Leite, J. Varela and E. Longo, *Journal of Fluorescence* **2008**, 18, 51-59.
- 44 I. V. Rosa, A. Marques, M. S. Tanaka, D. A. Melo, E. Leite, E. Longo and J. Varela, *Journal of Fluorescence* **2008**, 18, 239-245.
- 45 C.-C. Huang, C.-H. Huang, I. T. Kuo, L.-K. Chau and T.-S. Yang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 409, 61-68.
- 46 B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng and I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 7382-7387.
- 47 M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, 67, 235-247.
- 48 Y. Yang, T. Qiu, F. Kong, H. Ou, Q. Xu and P. K. Chu, *Journal of Applied Physics* **2012**, 111, 4. (*in press*).

- 49 M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović and S. Musić, *Materials Science and Engineering: B* **2000**, 77, 193-201.
- 50 O. M. Berengue, A. D. Rodrigues, C. J. Dalmaschio, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite and A. J. Chiquito, *Journal of Physics D-Applied Physics* **2010**, 43, 45401-45404.
- 51 K. N. Stoev and K. Sakurai, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1999**, 54, 41-82.
- 52 E. R. Jette and F. Foote, *Journal of Chemical Physics* **1935**, 3, 12. (JCPDS # 00-004-0784).
- 53 C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, *Physical Review B* **1992**, 46, 10086-10097. (JCPDS # 00-027-1402).
- 54 B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry* **1979**, 29, 429-434. (JCPDS # 01-075-2187).
- 55 D. Michel and A. Kahn, *Acta Crystallographica Section B* **1982**, 38, 1437. (JCPDS # 01-074-1410).