

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

# Estudo de sínteses e caracterização de filmes de óxido de tungstênio

\* Synthesis and characterization study of tungsten oxide films

**Sabrina Esperança Nunes**

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Porto Alegre  
2019

---

\* Trabalho realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Alvanir e Neli, minhas irmãs Débora e Mariana e ao meu noivo Maurício que estiveram sempre ao meu lado e me apoiaram.

# Agradecimentos

O Doutorado me proporcionou conhecer pessoas especiais que contribuíram demais para minha formação e para o desenvolvimento do trabalho aqui apresentado. Desse modo, agradeço:

- Inicialmente a Deus pela oportunidade da vida, pela família maravilhosa e pelas oportunidades de estudo.
- Aos meus pais, Neli e Alvanir, por todo amor, carinho, dedicação para eu nunca desistir de meus sonhos, pelos diversos puxões de orelha e por todo o apoio que me deram em todos os momentos da minha vida.
- Ao orientador Dr. Carlo Requião da Cunha pela orientação, paciência e por manter o trabalho mesmo com tantos processos árduos.
- Ao meu noivo Maurício por todo apoio, carinho, atenção e amor durante toda minha vida acadêmica, sempre lutando ao meu lado, sem você certamente teria sido muito difícil.
- Minhas irmãs Débora e Mariana, sem vocês a vida não seria a mesma, entre abraços e brigas todas estamos trilhando no caminho certo. Aos amores da minha vida, Bruno e Manu, pois o carinho de vocês me fez superar os dias mais difíceis, vocês são a luz que me guia e melhores sobrinhos do mundo, incluindo a Bianca que está a caminho.
- Aos amigos que a vida acadêmica me proporcionou, Lutiene, Eduardo, Horácio, Rován, Fabiano, Ana Paula, Andreia e Jean que estiveram ao meu lado e sabem como foi a trajetória para chegar até aqui, sem os conselhos, ideias e colaborações em medidas eu jamais teria conseguido. Em especial, a Laura que muito me ajudou e ensinou, serei sempre grata pela amizade e inúmeras ajudas e dicas.
- Aos queridos professores, Dr. Henri Boudinov, Dr. Antônio Marcos Andrade, Dr. Marcelo Pereira, Dra Raquel Giulian, Dr. Paulo Pureur, Dra Carla, Dr. Marcos

---

Vasconcelos, Dr. Sérgio Teixeira, Dra Irene Garcia... pelos ensinamentos, material fornecido, disponibilidade dos fornos e gases e ajuda em medidas que foram fundamentais para o desenvolvimento desta Tese.

- Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica, Centro de Microscopia e Microanálise, Laboratório de Microeletrônica, Laboratório de Conformação Nanométrica, em especial, ao Júlio que não mediu esforços para ajudar em minhas medidas, Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais e aos alunos Lucas e Rodrigo pelas medidas realizadas, Laboratório de Altas Pressões, em especial, ao seu Otelo que sempre auxiliou nas medidas de DRX e ao LAMAD - Laboratório de Materiais Dentários. Todos foram fundamentais para o desenvolvimento e entendimento do trabalho, o meu muito obrigada à vocês.
- Aos meus familiares, a minha sogra Clenira, a Dani e o Fabricio, que sempre torceram por mim e apoiaram meus estudos, em especial, a minha dinda Maria de Lourdes que tinha sempre uma palavra de incentivo.
- A N&M Festas e Eventos por permitir que eu faça parte dessa equipe maravilhosa e pela ajuda financeira durante o período que estive sem bolsa. Com certeza, os dias trabalhados foram muito divertidos e ajudaram a espairer nas horas vagas. Aos colegas que fazem parte da equipe obrigada pela parceria e por animar as noites de trabalho.
- A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade e a todos seus funcionários
- A CAPES pela Bolsa concedida.

# Resumo

O óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) é um semicondutor de *bandgap* indireto e muito utilizado em aplicações tecnológicas, principalmente, como eletrodo em células solares e baterias de lítio-íon. No entanto, a eficiência destes materiais nas aplicações ainda é pequena. Nesta Tese dois métodos de sínteses de amostras de  $\text{WO}_3$  foram estudados: deposição por pulverização catódica e pelo método sol-gel. Em cada síntese, alguns parâmetros foram variados, e sua influência sobre as propriedades estruturais, ópticas e de composição química dos filmes foram estudadas. Nos filmes depositados por pulverização catódica foi estudado a influência do oxigênio sobre os filmes que passaram por tratamento térmico variando a temperatura de 300 até 700 °C. Em amostras sintetizadas pelo método sol-gel o estudo foi realizado variando a concentração de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  no matriz do polímero.

O estudo com as amostras depositadas por pulverização catódica e, posterior, tratamento térmico em fluxo de oxigênio mostraram que estas mantêm-se uniformes até 500 °C, com pequena variação do tamanho de grão. Após essa temperatura a superfície foi severamente afetada, tornando-se fortemente texturizada a 700 °C. Com o tratamento térmico a tendência é de aumento do *bandgap* devido à redução das vacâncias de oxigênio. Os resultados indicaram também que para temperaturas elevadas começa a ocorrer a interdifusão do  $\text{WO}_3$  no substrato e a sublimação do semicondutor, inicialmente. As análises de Raman sugerem que o tratamento térmico reduz o número de ligações das hidroxilas na superfície do filme, bem como, o conteúdo *bulk* tende a reduzir com o tratamento.

Ao comparar as amostras submetidas a tratamento térmico em atmosfera de oxigênio com uma obtida por tratamento térmico em vácuo a 500 °C notou-se que houve o rompimento do filme com tratamento em vácuo, o que não é observado no tratamento em fluxo de oxigênio para a mesma temperatura. Esse comportamento sugere que o tratamento térmico em oxigênio mantém o filme estável e impede a fácil nucleação dos grãos para temperaturas mais elevadas.

No estudo feito com a variação da concentração de dopante no PVA o aumento da concentração de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  tende a reduzir o *bandgap*. O aumento da concentração de  $\text{WO}_3$  acarreta uma maior dopagem do PVA e o aglomerado de nanopartículas passa da forma esférica para a forma de bastões. As análises de TGA e DrTGA indicaram que para baixas temperaturas tem-se evaporação de água que está presente na superfície das amostras. Uma forte decomposição do PVA foi observada em ambas amostras restando, posteriormente, uma pequena quantidade de material inorgânico.

As amostras obtidas pelo método de pulverização catódica com excesso de oxigênio apresentaram características importante para o uso em baterias de lítio-íon com o oxigênio

em excesso atuando como defeito intersticial que facilita a intercalação/desintercalação de íons de lítio. Já as amostras com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  sugerem uma redução do *bandgap* com o aumento de  $\text{WO}_3$  e, com isso, podem absorver mais energia na região do visível.

Palavras-chave:  $\text{WO}_3$ , método sol-gel, pulverização catódica, influência do oxigênio, tratamento térmico.

# Abstract

Tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) is an indirect bandgap semiconductor that is widely used in technological applications such as solar cells and Li-ion batteries. Nonetheless, the efficiency of these materials is still small. Here we present two routes of synthesis for  $\text{WO}_3$  films: sputtering and sol-gel growth. In both routes we studied the structural, optical and elemental properties of the films as functions of some parameters. Specifically for samples produced by sputtering we studied the influence of oxygen on thermally treated samples where the annealing temperature ranged from 300 to 700 °C. For sol-gel grown samples, the concentration of chemicals was the independent variable.

Our study with samples produced via sputtering and post-annealing processing shows that the films are stable up to an annealing temperature of 500 °C with little grain size variability. The surface of the films is drastically damaged for higher temperatures until it is strongly texturized at an annealing temperature of 700 °C. The bandgap tends to increase with an increasing annealing temperature and this is due to oxygen vacancies. Our results indicate that interdiffusion between the  $\text{WO}_3$  films and the underlying substrate as well as sublimation of the semiconductor occur at high temperatures. Raman spectroscopy reveals that the thermal treatment reduces the number of  $\text{OH}^-$  groups on the surface of the films as well as the bulk contents.

We observed that the films treated in vacuum at an annealing temperature of 500 °C suffer a breakdown that is not observed in the samples treated under an oxygen atmosphere. This behavior suggests that the thermal treatment with oxygen keeps the film stable and hinders the nucleation of grains at high temperatures.

Our study with the sol-gel grown films indicates that an increasing amount of precursors tends to reduce their bandgaps. Also, the increase in  $\text{WO}_3$  concentration leads to a higher doping of the PVA matrix and the nanoparticles produced by this process change from spheres to rods. TGA and DSC analyses indicate that low temperatures evaporate water absorbed on the surface of the films. A strong decomposition of the PVA matrix was observed in all samples leading to a small amount of inorganic material.

Samples produced by the sputtering route exhibit oxygen excess and show important characteristics necessary for applications in Li-ion batteries. In this situation that excess oxygen acts as an interstitial defect that facilitates the intercalation and deinterleaving of lithium ions. On the other hand, samples produced with different  $\text{WO}_3$  contents suggest that the bandgap reduces with an increase of this content. Thus, they are capable of absorbing energy in a visible region.

Keywords:  $\text{WO}_3$ , sol-gel growth, sputtering, oxygen influence, thermal annealing.

# Sumário

<b>1. Introdução</b> . . . . .	17
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> . . . . .	21
2.1 Trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) . . . . .	21
2.1.1 Nanopartículas de óxido de tungstênio . . . . .	23
2.2 Tratamento térmico . . . . .	23
2.3 Influência do oxigênio . . . . .	25
2.3.1 Influência de outros gases . . . . .	26
2.4 Álcool Polivinílico . . . . .	27
2.5 Aplicações do $\text{WO}_3$ . . . . .	28
2.5.1 Aplicações eletrocromicas . . . . .	28
2.5.2 Sensores de gases . . . . .	31
2.5.3 Eletrodo negativo - ânodo . . . . .	31
2.5.4 Baterias de Lítio . . . . .	32
2.5.5 Fotocatálise . . . . .	33
<b>3. Técnicas Experimentais</b> . . . . .	35
3.1 Síntese dos filmes finos por pulverização catódica . . . . .	35
3.1.1 Preparação do substrato . . . . .	35
3.1.2 Deposição dos filmes finos de $\text{WO}_3$ . . . . .	37
3.1.3 Tratamento térmico . . . . .	38
3.2 Método sol-gel . . . . .	39
3.3 Caracterização dos filmes - pulverização catódica e tratamento térmico . . . . .	42
3.3.1 Difração de raios X (DRX) . . . . .	42
3.3.2 Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica . . . . .	43
3.3.3 Bandgap . . . . .	45
3.3.4 Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford (RBS) . . . . .	47
3.3.5 Espectroscopia Raman . . . . .	49

3.4	Caracterização dos filmes - método sol-gel . . . . .	50
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	50
3.4.2	Medidas de Espectroscopia no Visível . . . . .	50
3.4.3	Análise Térmica (TGA e DSC) . . . . .	51
3.4.4	Emissão de Raios X Induzidos por Partículas (PIXE) . . . . .	52
<b>4.</b>	<b>Resultados . . . . .</b>	<b>54</b>
4.1	Amostras obtidas por pulverização catódica e tratamento térmico . . . . .	54
4.1.1	Difração de raios X . . . . .	54
4.1.2	Microscopia óptica, eletrônica de varredura e força atômica . . . . .	60
4.1.3	Bandgap óptico das amostras com tratamento térmico em fluxo de O <sub>2</sub> . . . . .	69
4.1.4	Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford . . . . .	71
4.1.5	Espectroscopia Raman . . . . .	75
4.2	Tratamento térmico em vácuo . . . . .	77
4.2.1	Microscopia óptica e de MEV . . . . .	77
4.2.2	Difração de raios X . . . . .	78
4.2.3	<i>Bandgap óptico para amostra tratada em vácuo</i> . . . . .	80
4.2.4	RBS . . . . .	80
4.2.5	Espectroscopia Raman . . . . .	81
4.3	Amostras sintetizadas pelo método sol-gel . . . . .	82
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	82
4.3.2	Difração de raios X . . . . .	86
4.3.3	Bandgap óptico nas amostras obtidas pelo método sol-gel . . . . .	86
4.3.4	Termogravimetria (TGA) . . . . .	87
4.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) . . . . .	90
4.3.6	Emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE) . . . . .	92
<b>5.</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>6.</b>	<b>Apêndice . . . . .</b>	<b>97</b>
6.1	Producing Oxygen-rich WO <sub>3</sub> Thin Films by Post-Deposition Thermal Annealing . . . . .	97
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>98</b>

# Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina do óxido de tungstênio na fase monoclínica. O íon definido como A está ausente na estrutura, sendo o $\text{WO}_3$ considerado uma perovskita aberta [9]. . . . .	21
2.2	Células unitárias de diferentes fases do $\text{WO}_3$ . As esferas cinzas indicam os átomos de $\text{WO}_3$ e as vermelhas os átomos de oxigênio [13]. . . . .	22
2.3	Influência da temperatura durante a deposição. (a) Difratoograma de raios X de filmes finos de $\text{WO}_3$ depositados por <i>sputtering</i> reativo e (b) comportamento do <i>bandgap</i> óptico em função da temperatura e pressão durante a deposição [14] (adaptada). . . . .	24
2.4	(a) Espessura e taxa de deposição e (b) difratograma de raios X do óxido de tungstênio com variação do fluxo de oxigênio na deposição por pulverização catódica [27] (adaptada). . . . .	25
2.5	Influência do hidrogênio no tratamento térmico. (a) Difratoograma de filmes finos de $\text{WO}_3$ e (b) Gráfico <i>Tauc</i> para determinação do <i>bandgap</i> de amostras $\text{WO}_3$ . Ambos depositados por evaporação térmica com posterior recozimento em diferentes temperaturas em atmosfera de hidrogênio. [31] (adaptada). . .	27
2.6	Estudo do <i>bandgap</i> com a variação da dopagem do PVA com nanopartículas de CuO em função da energia do fóton. Adaptado de Abdullah. [38]. . . . .	29
2.7	Esquemático de um dispositivo eletrocromico usado em janelas inteligentes. [48] (adaptada). . . . .	30
2.8	Evolução das baterias com relação ao tamanho e leveza de acordo com o material utilizado. Fonte FAPESP [60] . . . . .	33
3.1	Esquemático da estrutura da amostra depositada por pulverização catódica com diferentes pressões . . . . .	38
3.2	Representação esquemática da transição sol-gel dividida em etapas (a-f) [71] (adaptada). . . . .	40
3.3	Filme de $\text{WO}_3$ + PVA transparente e flexível obtido pelo método sol-gel, representação da amostra Sol70. . . . .	42

3.4	Esquema do processo de interação entre o íon incidente ( $M_1$ ) com velocidade $v_0$ e energia $E_0$ e um átomo de massa $M_2$ [91]. . . . .	48
3.5	Esquema de níveis de energia em um cristal. As setas representam as transições Stokes, Rayleigh e anti Stokes [95] (adaptada). . . . .	49
3.6	Termograma característico de uma análise DSC com as principais transições que ocorrem durante a medida [97]. (adaptada) . . . . .	52
4.1	Difratogramas de raios X das amostras depositadas por pulverização catódica a 500 °C em diferentes condições de pressão. . . . .	55
4.2	Difratogramas de raios X das amostras que passaram por tratamento térmico em atmosfera de oxigênio e da amostra como depositada. . . . .	56
4.3	Posição do pico de maior intensidade (002) em função da temperatura. . . . .	57
4.4	Gráfico dos valores de largura à meia altura nos filmes que passaram por tratamento térmico e na amostra como depositada. . . . .	58
4.5	Gráfico com os valores do tamanho de cristalito estimados a partir da equação de Debye-Scherrer. . . . .	59
4.6	Gráfico do <i>strain</i> nos filmes que passaram por tratamento térmico e na amostra como depositada. . . . .	60
4.7	Imagens de microscopia óptica das amostras (A) como depositada, amostras com tratamentos térmicos a (B) 300 °C, (C) 400°C, (D) 500 °C, (E) 600 °C e (F) 700 °C. . . . .	61
4.8	Imagens de MEV com feixe de elétrons secundários das amostras (A) como depositada, com tratamentos térmicos em fluxo de oxigênio a: (B) 300 °C, (C) 400 °C, (D) 500 °C, (E) 600 °C e (F) 700 °C. . . . .	63
4.9	MEV e EDS nas regiões 1 e 2 para a amostra como depositada. . . . .	64
4.10	MEV e EDS nas regiões 1 e 2 para a amostra com tratamento térmico a 700 °C. . . . .	64
4.11	MEV e análise de perfil de uma região selecionada na amostra com tratamento térmico a 700 °C. . . . .	65
4.12	Imagens de AFM em duas e três dimensões das amostras como depositada e tratamentos térmicos até 400 °C. . . . .	66
4.13	Imagens de AFM em duas e três dimensões das amostras com tratamentos térmicos de 500 até 700 °C. . . . .	67
4.14	Estimativa da rugosidade das amostras com tratamento térmico e na amostra como depositada obtidos a partir da análise de AFM. . . . .	68
4.15	Média do tamanho de grão das amostras com tratamento térmico em fluxo de oxigênio e como depositada. . . . .	69

4.16	Energia do <i>bandgap</i> em função da temperatura. No <i>inset</i> da figura é apresentado o gráfico de Tauc pela energia onde é extraído o <i>bandgap</i> para determinada temperatura. . . . .	70
4.17	Espectro de RBS em função do canal para as amostras com tratamento térmico e para a amostra como depositada. . . . .	71
4.18	Espectro de RBS para a amostra como depositado (a) e para as amostras que passaram por tratamento térmico em diferentes temperaturas em fluxo constante de oxigênio (b)-(e). Em vermelho, o espectro experimental, e o espectro em roxo representa a simulação RUMP [93]. . . . .	73
4.19	a) Estimativa da relação oxigênio-tungstênio em função da profundidade para amostras tratadas em diferentes condições. . . . .	74
4.20	Espectro Raman dos filmes finos de WO <sub>3</sub> em função do número de onda para as diferentes temperaturas de recozimento as quais foram submetidas as amostras. . . . .	76
4.21	Imagem de microscopia óptica (primeira foto) e imagens de MEV da amostra de WO <sub>3</sub> com tratamento térmico a 500 °C em vácuo. . . . .	78
4.22	Difratograma de raios X da amostra de WO <sub>3</sub> com tratamento térmico a 500 °C em vácuo e, para comparação, os difratogramas das amostras a 500 e 600 °C em fluxo de oxigênio são apresentadas. . . . .	79
4.23	Gráfico de Tauc em função da energia do fóton para determinação do <i>bandgap</i> a partir da extrapolação linear. O resultado é referente à amostra de WO <sub>3</sub> com tratamento térmico a 500 °C em vácuo. . . . .	80
4.24	Espectro de RBS para a amostra de WO <sub>3</sub> com tratamento térmico a 500 °C em vácuo. . . . .	81
4.25	Espectro Raman do filme fino de WO <sub>3</sub> com tratamento térmico a 500 °C em vácuo. . . . .	82
4.26	Imagem de MEV das amostras com $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> . As imagens (A) e (B) são referentes a amostra com 10 $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> , a imagem (C) é referente a amostra com 30 $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> , (D) e (E) são referentes a amostra com 50 $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> e (F) e (G) referentes a amostra com 70 $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> . . . . .	83
4.27	Microscopia eletrônica de varredura com EDS e mapa composicional das amostras com 50 e 70 $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> + PVA. . . . .	85
4.28	Difratograma de raios X da amostra de PVA com 50 $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> . . . . .	86
4.29	Gráfico do plot Tauc em função da energia do fóton para determinação do <i>bandgap</i> a partir da extrapolação linear para as amostras com diferentes $\mu\text{l}$ de WO <sub>3</sub> . . . . .	87

---

4.30	Dados de termogravimetria indicando a perda de massa em função da temperatura para o evento 1 e a massa residual após o processo a decomposição dos materiais até a temperatura de 650 °C, para as duas atmosferas que foram submetidos os filmes de PVA com $\mu\text{l}$ de $\text{WO}_3$ . . . . .	89
4.31	Comportamento do fluxo de calor em função da temperatura para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel com diferentes concentrações de $\mu\text{l}$ de $\text{WO}_3$ . . . . .	91
4.32	Gráfico de contagens de raios X em função da energia das amostras com $\mu\text{l}$ de $\text{WO}_3$ com identificação de alguns elementos presentes na amostra. . . . .	93
6.1	Resumo do artigo publicado . . . . .	97

# Lista de Tabelas

3.1	Tabela com dados sobre as deposições dos filmes finos de $\text{WO}_3$ por <i>sputtering</i> reativo. . . . .	38
3.2	Tabela com os tratamentos térmicos nos filmes finos de $\text{WO}_3$ submetidos a pressão de oxigênio e vácuo num forno por 4h. . . . .	39
3.3	Tabela com dados utilizados para a síntese das amostras de PVA + $\mu\text{L}$ de $\text{WO}_3$ via método sol-gel. . . . .	41
4.1	Estimativa da espessura e composição elementar para o $\text{WO}_3$ e $\text{SiO}_2$ obtida a partir dos espectros de RBS. . . . .	75
4.2	Área sob os picos do espectro Raman para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. $R_1$ é a relação entre os picos próximos a $135\text{ cm}^{-1}$ e $810\text{ cm}^{-1}$ e os valores $R_2$ foram obtidos a partir da relação dos picos $1040\text{ cm}^{-1}$ e $810\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	77
4.3	Tabela com valores estimados dos processos de perda de massa e massa residual para as amostra com diferentes concentrações de $\text{WO}_3$ em atmosfera inerte e oxidante. . . . .	88
4.4	Tabela com as temperaturas de transição extraídas dos gráficos de DSC. . . . .	92
4.5	Concentração dos elementos presentes no material em análise determinados por PIXE para as amostras com diferentes concentrações de $\text{WO}_3$ dispersos na matriz do PVA. . . . .	93

# Lista de Abreviaturas

- $\alpha$  - Coeficiente de absorção
- AFM - Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope*)
- Ar - Gás argônio
- BiVO<sub>4</sub> - Bismuto de vanádio
- E<sub>g</sub> - Largura da banda proibida (*bandgap*)
- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O - Álcool isopropílico
- CuO - óxido de cobre
- $\delta$  - Diferença de fase
- D - Tamanho de cristalito
- DrTGA - Derivada da TGA
- DRX - Difração de Raios X
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
- $\epsilon$  - *Strain*
- EDS - espectroscopia por Energia Dispersiva
- F(R) - Equação de Kubelka-Munk
- FIB - Microscópio de Íons Focalizados
- FWHM - Largura à meia altura (*full width at half maximum*)
- GIXRD - Difração de Raios X com Incidência Rasante (*Grazing Incidence X Ray Diffraction*)
- H<sub>2</sub>O - Água
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Peróxido de hidrogênio
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido sulfúrico
- HCl - Ácido clorídrico
- HF - Ácido fluorídrico
- K - Fator cinemático
- LCN - Laboratório de Conformação Nanométrica
- Li<sup>+</sup> - íons de Lítio
- $\mu$ l - Microlitros
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- N - Índice de refração complexo

$N_2$  - Nitrogênio

NaOH - Hidróxido de sódio

$Na_2WO_4$  - Tungstato de sódio

$NH_4OH$  - Hidróxido de amônia

Ni-Cd - Níquel-cádmio

$NO_2$  - Dióxido de nitrogênio

$OH^-$  - Hidroxila

PIXE - Emissão de raios X induzida por partículas (*Particle Induced X ray Emission*)

POA - Processo oxidativo avançados

Ppm - partes por milhão PVA - Álcool polivinílico

R - Reflexão difusa

$R^p$  -  $R^s$  - Componentes da luz refletida paralela e perpendicular

RBS - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford

RCA - Radio Corporation of American

Si - Silício

$SiN_4$  - Nitreto de silício

$SiO_2$  - Óxido de silício

$TiO_2$  - Óxido de titânio

T - Transmissão óptica

$T_{c1}$  e  $T_{c2}$  - Temperaturas de fusão do semicondutor

$T_D$  - Temperatura de decomposição do PVA

$T_E$  - Temperatura de evaporação de água e gases

$T_g$  - Transição vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

$WO_3$  - Óxido de tungstênio

## Capítulo 1

# Introdução

As matrizes energéticas do Brasil e do mundo se apoiam fortemente nos combustíveis fósseis para suprir a demanda de energia. Ainda que sejam crescentes os esforços políticos e avanços tecnológicos, a mudança no sistema energético mundial é um processo bastante lento.

O aumento da demanda por tecnologias de armazenamento ou fontes de energia limpa tem crescido muito e visa a melhorar a vida cotidiana das pessoas e reduzir os impactos ambientais. Muitas fontes de energias utilizadas são a partir de materiais esgotáveis e poluentes [1]. No entanto, muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de melhorar a eficiência de energias renováveis [2]. Os estudos não abrangem somente o desenvolvimento de células solares, mas também baterias de Lítio-íon recarregáveis e duráveis, fotocatalise para descontaminar água e muitos outros setores.

A demanda por tecnologias contribui para o avanço do uso de materiais nanoestruturados, ainda muito complexos, mas com crescente desenvolvimento. Porém, ainda são necessários muitos estudos para seu entendimento e domínio. A investigação destas propriedades em escala nanométrica bem como das suas aplicações associadas à tecnologia, constitui uma área de pesquisa desafiadora e promissora.

Os materiais nanoestruturados tem constituído um dos mais importantes campos de investigação na área da física, química, biologia e outros devido a seu potencial de aplicações. Estudos e aplicações com nanomateriais vêm crescendo nas últimas décadas, e essa classe de materiais vem ganhando destaque dentro da área da física [3,4]. Devido às suas propriedades estruturais, elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas os materiais em escala nanométrica são diferenciados se comparados com materiais convencionais, o que os torna de grande interesse para aplicações tecnológicas. Entre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer incluem-se: materiais leves, com grande área de superfície para estudo, resistentes, de menor custo, possibilitando a obtenção de dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas.

Muitos estudos são realizados para aperfeiçoar os materiais utilizados em aplicações

tecnológicas. Um ponto muito importante para melhorar o desempenho de baterias, por exemplo, é o eletrodo utilizado. Para desempenhar o papel de anodo o eletrodo precisa ter boa estabilidade em relação as propriedades térmicas e estruturais, alta densidade de energia, longo ciclo de vida, sendo ideal que o material seja de baixo custo e abundante para que não ocorra sua escassez rapidamente [5].

A busca por materiais semicondutores que contribuam para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis faz com que o óxido de tungstênio seja estudado para diferentes aplicações e este foi o material escolhido para estudo nesta Tese. O  $\text{WO}_3$  tem boa estabilidade eletroquímica, boa condutividade e alta densidade de energia quando comparado com outros materiais. No entanto, alguns problemas estão sendo enfrentados com esse material devido a quebra da estabilidade do eletrodo.

O tratamento térmico em amostras de  $\text{WO}_3$  mostra que o aquecimento do substrato desempenha o papel de liberar o estresse dos filmes depositados devido ao aumento da energia cinética das partículas adsorvidas [6]. Além disso, a temperatura faz com que os grãos se aglomerem devido ao aquecimento. Estudos com variação do fluxo de oxigênio durante a deposição do  $\text{WO}_3$  apontam para uma melhora na condutividade elétrica e uma morfologia favorável para difusão do íon de lítio. A larga superfície rugosa obtida com o aumento do fluxo de oxigênio pode melhorar a adsorção do  $\text{Li}^+$  na superfície [5]. No entanto, a quantidade de oxigênio utilizado interfere na espessura do filme obtido, podendo essa ser bem fina.

Esta Tese, em parte, propõe unir esses dois parâmetros (temperatura e oxigênio) para otimizar filmes a partir de tratamentos térmicos com excesso de oxigênio e com isso, não alterar a espessura. O procedimento foi realizado pelo recozimento, posterior a deposição, em fluxo de oxigênio. Este estudo carece de resultados e discussões na literatura, e com isso, esperava-se que o tratamento térmico nessas condições formassem filmes cristalinos ou que a estrutura se mantê-se cristalina, que amostras apresentassem maior rugosidade, a redução do *bandgap* e melhora na condutividade elétrica como foi observado na literatura em amostras que passaram apenas por tratamento térmico.

Na primeira parte da Tese foram obtidos filmes de  $\text{WO}_{3+x}$ , que são não estequiométricos. Foi elaborado um estudo do comportamento desses filmes em função da temperatura de recozimento. Esse trabalho buscou a resposta de muitas questões relativas ao efeito da incorporação do oxigênio durante o tratamento na superfície e morfologia da amostra, sobre a estequiometria do  $\text{WO}_3$  após o tratamento térmico; se o excesso de oxigênio contribuiu para reduzir o valor do *bandgap* e, se o tratamento térmico com oxigênio interfere no tamanho de grão. Com esse estudo foi avaliado qual faixa de temperatura do tratamento seria ideal para a se obter uma amostra com qualidade para aplicação.

Outro tópico abordado neste trabalho foi a contribuição da concentração de  $\text{WO}_3$  nos

filmes sintetizados pelo método sol-gel usando o PVA (álcool polivinílico) como matriz para o  $\text{WO}_3$ . O PVA foi utilizado para facilitar a formação de filmes uniformes e de boa qualidade. Visto que, quando utilizado meios ácidos ou básicos para a formação dos filmes de  $\text{WO}_3$  foi obtido apenas um material pastoso e não uniforme, sem a formação de um filme. Estudos mostram que o uso do  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$  em eletrodo para células solares sensibilizadas por corantes tem atraído a atenção, pois este óxido tende a ser estável em ambientes mais severos como a exposição à ácidos fortes [3].

Em células solares fotovoltaicas de terceira geração o  $\text{WO}_3$  pode ser sintetizado na forma nanoestruturada onde tem-se um aumento da relação superfície-volume para carga máxima de corante. No entanto, estudos na literatura apontam que a eficiência máxima desses filmes de  $\text{WO}_3$  foi de 0,75% enquanto a do  $\text{TiO}_2$  (óxido de titânio) foi de 12%. Para uma melhor absorção da luz é importante ter uma camada porosa, e que o semicondutor seja formado por *clusters* para um melhor desempenho da célula. Estudos foram realizados com  $\text{TiO}_2$  dispersos na matriz de PVA, a fim de obter filmes com alta área de superfície, boa dispersão de luz e estruturados [3, 7].

A fim de obter amostras com ampla área e flexíveis foram sintetizados também filmes pelo método sol-gel com diferentes concentrações de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ . Nesse sentido foi estudado como se distribuem essas nanopartículas de  $\text{WO}_3$  na matriz do PVA e avaliado sua influência no *bandgap* e na decomposição desse material quando análises com recozimento foram realizadas. O efeito do  $\text{WO}_3$  como dopante no filme de PVA foi brevemente analisado para verificar se facilitaria a eficiência desses eletrodos.

Esta Tese está dividida da seguinte maneira. No capítulo 2 será apresentado o semicondutor em estudo, contribuições quando diferentes parâmetros foram alterados durante a síntese, breve introdução sobre o polímero utilizado como matriz para o semicondutor e algumas aplicações do óxido de tungstênio.

No capítulo 3 será abordado a síntese do  $\text{WO}_3$  obtido por pulverização catódica e posterior tratamento térmico em fluxo de oxigênio. Para verificar a contribuição do oxigênio durante o tratamento térmico foi apresentado o estudo em uma amostra que passou por tratamento térmico a 500 °C em vácuo. Posteriormente, foi estudada a síntese do  $\text{WO}_3$  pelo método sol-gel para amostras com diferentes concentrações de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ .

A caracterização dos filmes foi feita por diferentes técnicas experimentais, a fim de estudar a contribuição de cada tratamento na formação do filme. Nesta Tese serão apresentadas caracterizações básicas para descrever a contribuição das sínteses escolhidas para o estudo do material.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais separados pelo método de síntese. A caracterização para determinar as estruturas cristalinas dos materiais otimizados pela deposição e posterior tratamento térmico foram realizadas por difração de raios X. A

superfície e o tamanho de grão foram obtidos a partir da microscopia óptica, eletrônica de varredura e força atômica. Medidas ópticas como elipsometria e espectroscopia de luz na região do visível foram realizadas para estimar o *bandgap* nas duas técnicas de síntese. Para estudar a evolução do oxigênio nas amostras com tratamento térmico foram realizadas medidas de espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford e a espectroscopia Raman que apresenta o estudo das vibrações na rede e a fase cristalina nos processos de tratamento térmico.

Nas amostras obtidas pelo método sol-gel, além do DRX em uma das amostras, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura, medidas de análises térmicas para avaliar a perda de massa e as transições de fases do material proposto. Os elementos que compõem as amostras foram estimados por espectroscopia por energia dispersiva e emissão de raios X induzidos por partículas.

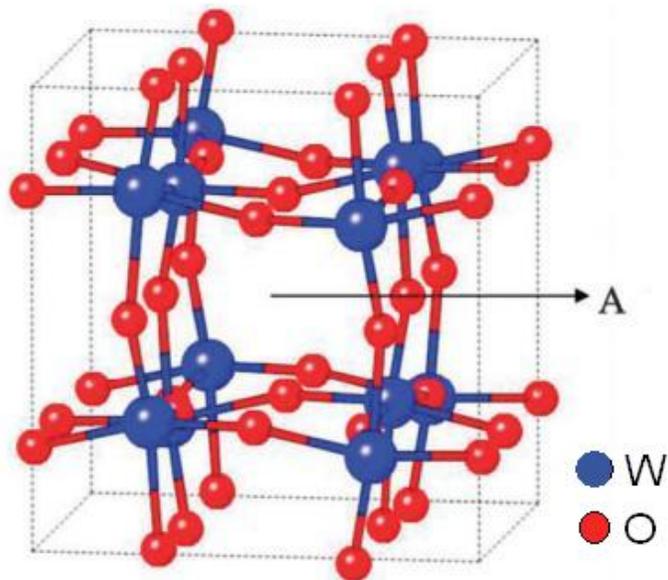
## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

### 2.1 Trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ )

O óxido de tungstênio possui estequiometria que se situa entre  $\text{WO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , sendo o  $\text{WO}_3$  o mais pesquisado devido à sua capacidade de absorver fótons na faixa do espectro visível, e também pela sua boa estabilidade química, ampla disponibilidade e boas propriedades de transporte de elétrons, resultando no armazenamento sustentável de energia [8].

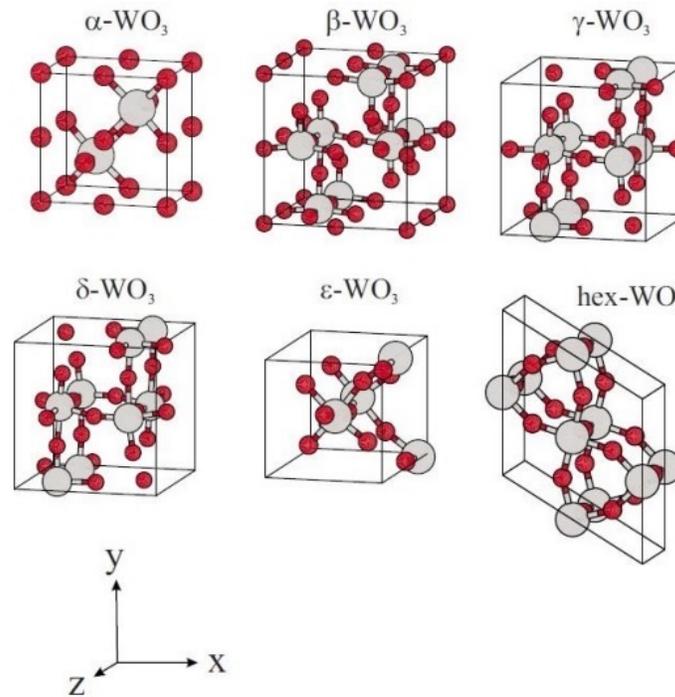
Os cristais de  $\text{WO}_3$  geralmente são formados por cadeias tridimensionais de octaedros de  $\text{WO}_6$  ligados pelos vértices, ou seja, cada íon de tungstênio é cercado por seis íons de oxigênio e cada íon de oxigênio é ligado a dois de tungstênio, como ilustra a Fig 2.1.



**Fig. 2.1:** *Estrutura cristalina do óxido de tungstênio na fase monoclinica. O íon definido como A está ausente na estrutura, sendo o  $\text{WO}_3$  considerado uma perovskita aberta [9].*

A estrutura do  $\text{WO}_3$  monoclinica, apresentada na Fig. 2.1, pode ser considerada uma perovskita aberta do tipo  $\text{ABO}_3$  onde A é um íon ausente na estrutura e B é o W. Este sítio vazio pode ser ocupado por outro elemento como, por exemplo, um íon de lítio e alterar propriedades importantes que facilitam o uso em aplicações diversas [10].

Um parâmetro muito importante na estabilidade do  $\text{WO}_3$  é a temperatura em que ele é processado. A fase cristalina majoritária depende da temperatura durante a síntese. Entre as fases mais comuns de serem encontradas estão a  $\epsilon$ -monoclínica I (menor que  $-43^\circ\text{C}$ ),  $\delta$ -triclínica ( $-43$  a  $17^\circ\text{C}$ ),  $\gamma$ -monoclínica II ( $17$  a  $330^\circ\text{C}$ )  $\beta$ -ortorrômbica ( $330$  a  $740^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -tetragonal (maior que  $740^\circ\text{C}$ ) e a h-hexagonal que pode ser obtida a temperatura ambiente, segundo técnicas experimentais mais comumente encontradas [11], mas a estrutura obtida pode variar com a técnica de deposição e parâmetros utilizados [12]. A Fig. 2.2 esquematiza as diferentes fases em que o  $\text{WO}_3$  é obtido.



**Fig. 2.2:** Células unitárias de diferentes fases do  $\text{WO}_3$ . As esferas cinzas indicam os átomos de  $\text{WO}_3$  e as vermelhas os átomos de oxigênio [13].

O  $\text{WO}_3$  é um material muito utilizado devido às suas propriedades elétricas, químicas e ópticas. Ele é um semicondutor do tipo  $n$ , ou seja, possui elétrons livres, com largo *bandgap* óptico, de 2,6 até 3,15 eV [14]. Devido à absorção na região visível do espectro eletromagnético este material apresenta vantagens quando comparado a outros semicondutores do tipo  $n$ , sendo um candidato interessante para conversão de energia solar.

O  $\text{WO}_3$  pode capturar aproximadamente 12% do espectro solar e pode absorver luz no espectro visível até 500 nanômetros (nm). No caso do  $\text{TiO}_2$ , com um *bandgap* de 3,2 eV, muito utilizado para processos fotocatalíticos, apenas 4% da irradiação solar é utilizada [15,16].

A concentração dos elétrons é determinada, principalmente, pela quantidade de defeitos estequiométricos como vacâncias de oxigênio [17]. Amostras de  $\text{WO}_3$  podem apresentar vacâncias de oxigênio em grande quantidade dependendo do método de síntese e atmosfera que são utilizadas. As vacâncias de oxigênio afetam principalmente a condutividade da amostra.

O  $\text{WO}_3$  pode ser sintetizado por diferentes técnicas experimentais como evaporação térmica [18], pulverização catódica (*sputtering*) [14], solvo térmico [12] e sol-gel [19].

### 2.1.1 Nanopartículas de óxido de tungstênio

Uma nanopartícula tem tamanho que situa-se entre 1 e 100 nm. O óxido de tungstênio pode ser obtido na forma de nanopartículas por diferentes técnicas de deposição, tais como: método sol-gel [20, 21], pulverização catódica [22], evaporação térmica [23] entre outros métodos.

Algumas vantagens das nanopartículas quando comparadas com a amostra *bulk* são o aumento da razão entre a área da superfície e o volume, além disso, o tamanho reduzido das nanopartículas leva a efeitos de confinamento quântico. O aumento da relação superfície-volume fornece maior área de superfície para interações químicas e físicas. O confinamento influencia significativamente o transporte de cargas, estrutura de banda eletrônica e propriedades ópticas [11].

Em nanoestruturas de  $\text{WO}_3$  o *bandgap*, geralmente, aumenta com a redução do tamanho do grão. Estudos mostram que frequentemente ocorre um deslocamento na faixa do azul na banda de absorção óptica em amostras com dimensões reduzidas. Esse efeito pode ser atribuído ao confinamento quântico [11].

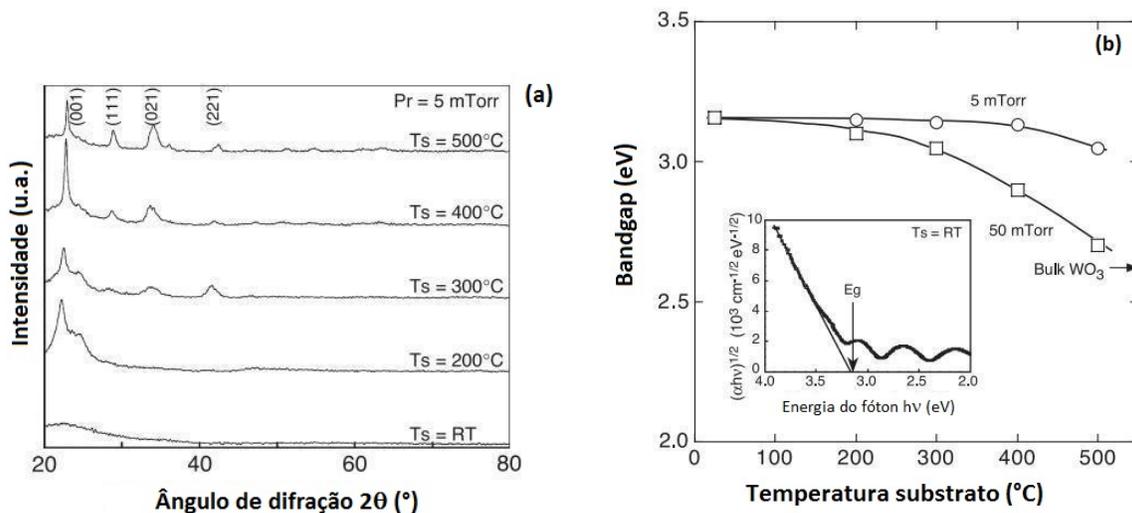
## 2.2 Tratamento térmico

A influência da temperatura na síntese das amostras de  $\text{WO}_3$  é muito importante. Tratamentos em amostras amorfas ou pouco cristalinas, por exemplo, podem resultar em amostras com estruturas cristalinas definidas e orientação preferencial, um aumento no tamanho do grão e redução do *bandgap*, contribuindo para melhor absorção na região do visível [14,24]. Com o aumento da temperatura, estudos mostraram que a rugosidade das amostras aumenta devido à coalescência dos grãos [25].

Filmes finos depositados por pulverização catódica apresentam resultados satisfatórios com relação a cristalinidade e *bandgap* quando os substratos em que são depositados estão sob tratamento térmico. Neste tipo de deposição o substrato pode ser mantido a uma temperatura constante durante a síntese da amostra.

Na Fig. 2.3 (a) são apresentados difratogramas de raios X de amostras de  $\text{WO}_3$  depositadas em diferentes temperaturas. A Fig. 2.3 (a) indica uma melhora na cristalinidade com o aumento da temperatura, que pode ser observado com o surgimento de novos picos mais intensos e definidos. Isso sugere que o tratamento produz amostras mais cristalinas. Já o estreitamento na largura dos picos sugere um aumento do tamanho do cristalito. A Fig. 2.3 (b) representa a variação do *bandgap* em função da variação da temperatura. Na Fig. 2.3 (b) também é possível observar a influência da pressão durante a deposição do filme, conforme demonstrado em estudo feito por Washizu e colaboradores [14]. Nota-se que o *bandgap* reduz com o aumento da temperatura, e isso pode ocorrer devido ao aumento das vacâncias de oxigênio, que tendem a aumentar com o aumento da temperatura ou defeitos estruturais.

Comportamento semelhante foi observado por Ahn e colaboradores ao estudarem o comportamento do tratamento térmico em amostras depositadas por evaporação [26].



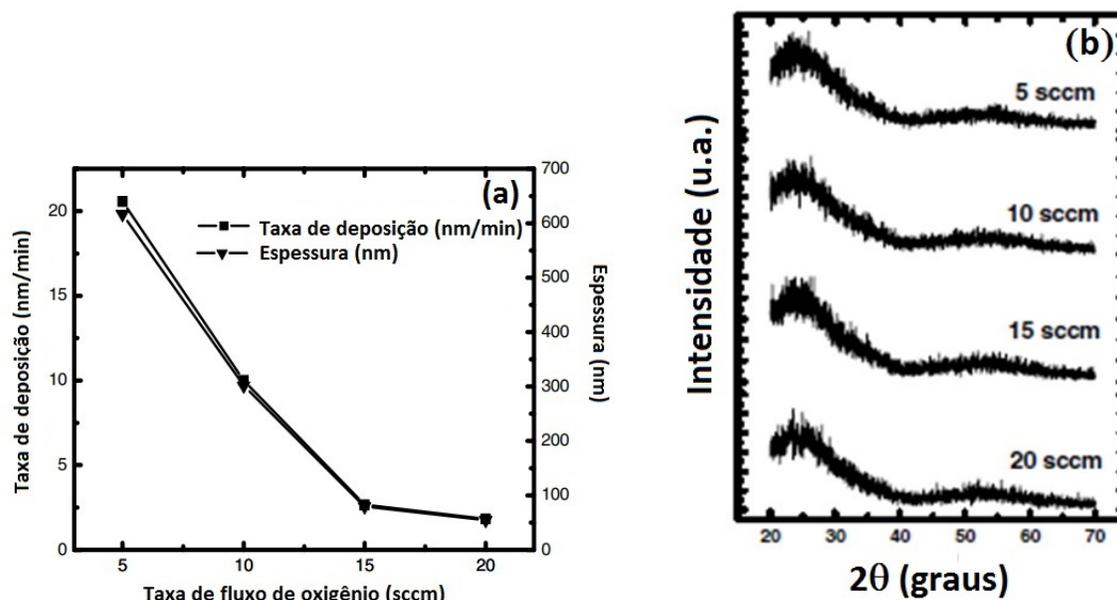
**Fig. 2.3:** *Influência da temperatura durante a deposição. (a) Difratograma de raios X de filmes finos de  $\text{WO}_3$  depositados por sputtering reativo e (b) comportamento do bandgap óptico em função da temperatura e pressão durante a deposição [14] (adaptada).*

## 2.3 Influência do oxigênio

Para algumas aplicações como, por exemplo, em sensores de gás, a morfologia e o tamanho dos grãos possuem um papel importante. Um método de alterar esses parâmetros é com a variação do fluxo de oxigênio durante a deposição por pulverização catódica reativa de tungstênio.

Estudos mostram que o aumento do fluxo de oxigênio deposita filmes com menores espessuras [27]. A quantidade de oxigênio influencia o tamanho do grão, mas o filme obtido apresenta um comportamento amorfo e não sofre modificações com a variação do fluxo de oxigênio, conforme mostra a Fig. 2.4 (b). O excesso de oxigênio indicou uma redução do grão com o aumento do fluxo, sendo uma contribuição positiva na sensibilidade em sensores de gases [27, 28]. A taxa de deposição sobre o substrato é afetada quando o conteúdo de oxigênio é maior, pois, aumenta a impedância do plasma e diminui a tensão entre o cátodo e o substrato. Isso pode ocasionar uma redução do número de íons incidentes de argônio no alvo de tungstênio. Com isso, filmes com menores espessuras são obtidos quando o fluxo de oxigênio é maior durante a deposição [27].

A Fig. 2.4 (a) mostra a taxa de deposição e as espessuras de filmes de  $\text{WO}_3$  depositados por pulverização catódica em função do fluxo. Essas medidas foram feitas com potência de 200 W e pressão total de 10 mTorr [27].



**Fig. 2.4:** (a) Espessura e taxa de deposição e (b) difratograma de raios X do óxido de tungstênio com variação do fluxo de oxigênio na deposição por pulverização catódica [27] (adaptada).

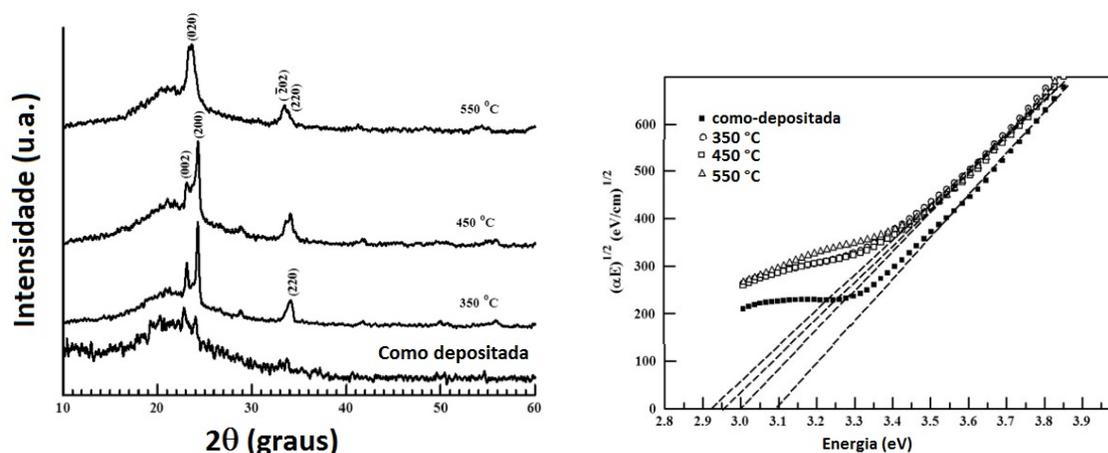
### 2.3.1 Influência de outros gases

O nitrogênio tem sido utilizado na dopagem do  $\text{WO}_3$  em algumas aplicações. É interessante que o  $\text{WO}_3$  apresente um *bandgap* menor que 2,6 eV para que absorva mais na região do espectro solar. Assim tem-se maior eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio, por exemplo. Outro problema enfrentado no uso de  $\text{WO}_3$  puro na aplicação acima é o alinhamento não otimizado da borda na banda de condução que é baixo com relação ao potencial de redução do hidrogênio, exigindo que sejam feitas multijunções para que o dispositivo apresente um desempenho considerável [29]. Estudos apontam para uma redução do *bandgap* com a dopagem de nitrogênio para pressões a partir de 4 mTorr variando de 2,5 eV para 1,9 eV [29]. Para quantidades muito pequenas de incorporação de nitrogênio, com pressão até 2 mTorr, não foi notada variação no *bandgap*. Porém, a densidade de corrente diminuiu com a incorporação de  $\text{N}_2$  devido a uma degradação das propriedades de transporte que podem impedir a retirada dos portadores do ânodo. Quando a concentração de nitrogênio aumenta, ocorre o crescimento de aglomerados de nanocristais arredondadas e uma rede altamente defeituosa, o que não é favorável para o uso de conversão de energia solar em hidrogênio [29].

Chawla e colaboradores concluíram que a banda de condução do filme de  $\text{WO}_3$  é afetada pelo nível de dopagem do nitrogênio e uma redução do *bandgap* é observada [30]. Já o tamanho do grão reduziu com o aumento do fluxo de nitrogênio. Eles também mostraram que quando um gás inerte é variado durante a deposição da amostra com nitrogênio algumas propriedades do filme podem ser alteradas. O tamanho de cristalito reduz quando o hélio é substituído por argônio e isso pode ser explicado com base no caminho livre médio do gás inerte usado [30].

Estudos sugerem que o recozimento em atmosfera de hidrogênio apresenta efeitos sobre a estrutura, morfologia e propriedades dos filmes de  $\text{WO}_3$ . Saleem e colaboradores depositaram por evaporação térmica óxido de tungstênio e após realizaram recozimento das amostras em atmosfera de hidrogênio. Assim, eles mostraram que o tratamento térmico resulta em amostras cristalinas quando comparada a amostra sem recozimento. Com o aumento da temperatura o autor observou que o pico de maior intensidade mudou para a amostra de 550 °C, conforme Fig. 2.5 (a). Essa cristalização é associada a defeitos intrínsecos causados pela incorporação de hidrogênio. Como apresentado na Fig. 2.5 (b), o autor observou uma redução do *bandgap* para temperaturas abaixo de 550 °C, sendo atribuída às vacâncias de oxigênio induzidas pela incorporação do hidrogênio. Quando a temperatura de recozimento aumentou para 550 °C, o intervalo da banda aumentou devido a interação aprimorada de hidrogênio e oxigênio. Isso resultou em vacâncias de oxigênio altamente densas [31].

A influência do hidrogênio no  $\text{WO}_3$  nanoestruturado também tem sido estudada e utilizada em várias aplicações, por exemplo, em nanoflocos de  $\text{WO}_3$  utilizados para fotocatalise.



**Fig. 2.5:** *Influência do hidrogênio no tratamento térmico. (a) Difratoograma de filmes finos de  $\text{WO}_3$  e (b) Gráfico Tauc para determinação do bandgap de amostras  $\text{WO}_3$ . Ambos depositados por evaporação térmica com posterior recozimento em diferentes temperaturas em atmosfera de hidrogênio. [31] (adaptada).*

Foi observada uma melhora na densidade de corrente e na foto-estabilidade [32]. Outra aplicação utilizada foi no uso como eletrodo em células sensibilizadas por corante. Nesse caso foi notado que o tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio introduz vacâncias de oxigênio que contribuem positivamente para a condutividade elétrica e atividade catalítica [33].

## 2.4 Álcool Polivinílico

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético semicristalino, hidrossolúvel e sólido, podendo ser encontrado na forma de pó ou granular. Possui excelente capacidade de formar filmes e excelente aderência a diferentes substratos. O PVA é obtido através de duas reações químicas consecutivas do acetato de vinila. A polimerização dá origem ao poli(acetato de vinila) e posterior hidrólise dos grupamentos de acetato forma o PVA.

As propriedades do PVA estão relacionadas com o grau de polimerização e com o grau de hidrólise. O grau de hidrólise está relacionado com o número de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) presente no material. Quanto maior o número de hidroxilas no material maior será o grau de hidrólise. O PVA é solúvel em água, mas essa solubilidade depende do grau de hidrólise. Quanto maior o grau mais difícil de solubilizar em água. Isso ocorre devido à presença de grupos hidroxilas que promovem ligações de hidrogênio entre grupos de diferentes cadeias dos polímeros fazendo com que seja mais difícil dissolvê-lo. Para o PVA totalmente hidrolisado é necessário temperaturas próximas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para que solubilize em água. Aquecendo a

solução ocorre o rompimento das regiões cristalinas do material que possuem altas energias associadas à dissolução [34].

O PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais, pois é um excelente adesivo, flexível, possui boa resistência à solventes, óleos e graxas. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água. Também tem sido utilizado em processamento de papel, fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes [35, 36].

Uma forma de obter filmes nanoparticulados de  $\text{WO}_3$  é através do método sol-gel com adição de PVA na sua síntese. O PVA é muito utilizado como ligante para formar filmes estruturados e favorece a formação de filmes sem alteração do pH com bases ou ácidos. É um polímero facilmente dissolvido em água, biodegradável e uma melhora em suas propriedades mecânicas e ópticas é observada devido à sua alta interação interfacial entre as partes orgânicas e nanopartículas inorgânicas e transparência [37].

Estudos mostram que a adição de uma pequena porcentagem em massa de nanopartículas na matriz do polímero afeta aspectos ópticos, mecânicos, químicos e propriedades elétricas de polímeros. Outro aspecto importante é que o polímero pode efetivamente proteger nanopartículas da degradação no meio em que se encontram.

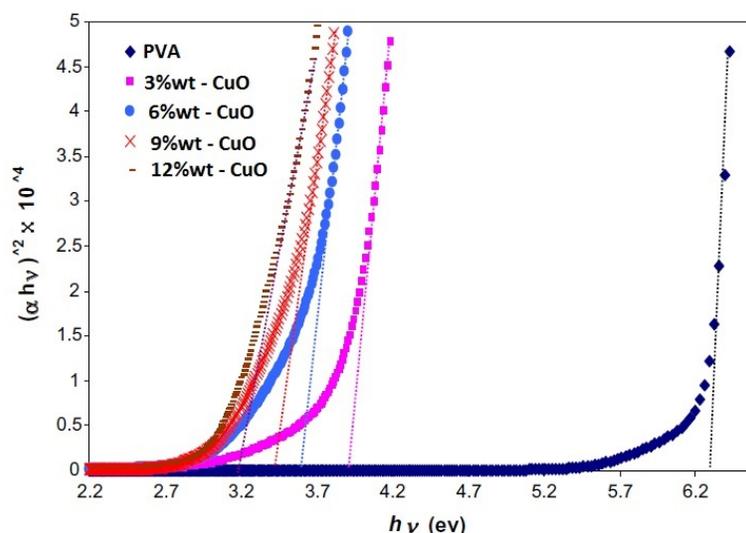
Estudos com a variação da concentração de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) na matriz do PVA indicam que o *bandgap* das amostras reduz com o aumento da concentração de dopantes, como pode ser observado na Fig. 2.6 [38]. Essa variação indica que as nanopartículas de  $\text{CuO}$  podem alterar o estados de energia entre as bandas de valência e de condução do PVA. Essa grande variação na estrutura do PVA é atribuída ao fato de que nanopartículas de  $\text{CuO}$  incorporadas no PVA podem formar lacunas na banda óptica do PVA que atuam como armadilhas e centros de recombinação [39]. A diminuição do *bandgap* também pode ser explicada pelo aumento do grau de desordem nas amostras, que surge devido a mudanças na estrutura do polímero [40].

## 2.5 Aplicações do $\text{WO}_3$

O  $\text{WO}_3$  tem sido amplamente estudado em aplicações tecnológicas, principalmente, devido suas propriedades ópticas, químicas e eletrônicas, sendo muito utilizado em dispositivos electrocrômicos, sensores de gás e outros.

### 2.5.1 Aplicações electrocrômicas

Os materiais chamados de crômicos apresentam uma propriedade específica: a capacidade de mudar sua coloração (propriedades ópticas) em resposta às alterações no meio. Os



**Fig. 2.6:** Estudo do bandgap com a variação da dopagem do PVA com nanopartículas de CuO em função da energia do fóton. Adaptado de Abdullah. [38].

materiais crômicos são denominados como:

- Materiais fotocrômicos quando mudam suas propriedades ópticas devido à alterações na luz [41, 42];
- Materiais termocrômicos quando se tem mudanças nas propriedades ópticas devido à alterações na temperatura [43];
- Materiais eletocrômicos quando sofrem mudanças nas propriedades ópticas devido à variações na tensão [44].

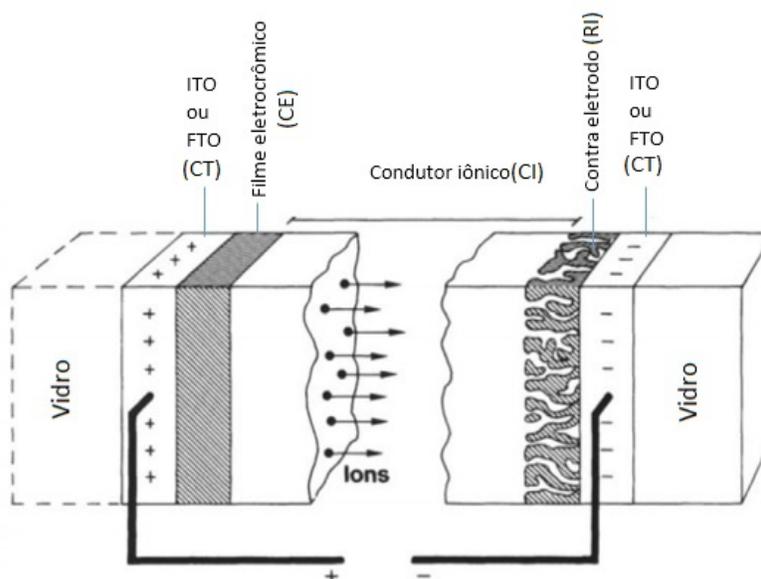
Um dos primeiros trabalhos relatando a mudança na coloração de um material eletocrômico foi apresentado por Brimm e colaboradores em 1951 no estudo do tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ). Ao utilizar o material como eletrodo em uma célula eletroquímica o autor observou que havia uma mudança de cor dependendo se ele era utilizado como ânodo ou cátodo [44].

O  $\text{WO}_3$  é um dos materiais mais estudados quando se trata das propriedades eletocrômicas por apresentar alta eficiência de coloração e estabilidade eletroquímica. É um dos materiais mais estudados por ser uma perovskita aberta tendo um átomo ausente na sua estrutura. Assim, essa ausência é utilizada como local para intercalação/desintercalação de íons. Filmes de  $\text{WO}_3$  amorfos são mais promissores para aplicações eletocrômicas porque a mudança de coloração é mais pronunciada [45]. Nesses filmes ocorrem a criação de centros

de cores devido a presença de elétrons em vacâncias de oxigênio [46]. No entanto, materiais cristalinos electrocrômicos de  $\text{WO}_3$  têm tempos de resposta mais longos, e materiais nanoestruturados melhoram o desempenho de eficiência de coloração e durabilidade quando comparados com filmes amorfos ou cristalinos. Em nanoestruturas observou-se um aumento na área de superfície ativa para reação do processo electroquímico, baixa densidade do filme, estabilidade do ciclo e melhor contato com o eletrólito [47].

Uma das aplicações electrocrômicas muito estudadas são as janelas inteligentes (*smart window*). Essas janelas apresentam transmitância variável e são capazes de minimizar a passagem de raios ultravioletas e infravermelhos para ambientes interiores (prédios, casa, etc). Com isto, evitam o aquecimento de ambientes. O uso das janelas inteligentes permite a redução do consumo excessivo com aparelhos de ar condicionado [48].

As janelas inteligentes são constituídas de cinco camadas, como indicado na Fig. 2.7: vidro/CT/CE/CI/RI/CT/vidro.



**Fig. 2.7:** Esquemático de um dispositivo electrocrômico usado em janelas inteligentes. [48] (adaptada).

Na Fig. 2.7, CT é um condutor transparente de ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor), CE é o filme electrocrômico, CI é o condutor iônico e RI é o filme reservatório de íons ou contra eléctrodo.

Os dispositivos electrocrômicos são amplamente pesquisados, e o avanço das pesquisas está permitindo o uso de várias outras formas. Em automóveis como o *Audi* e *BMW* estão sendo instalados retrovisores electrocrômicos. O princípio de funcionamento desse dispositivo é reduzir a incidência direta de luz proveniente do farol de outros carros no campo de visão

do motorista. Nesses dispositivos um material eletrocromico é colocado entre duas lâminas de vidro, sendo o material depositado com uma substância refletora e a outra superfície com um filme condutor transparente (CT). Próximo aos espelhos tem um sensor que capta a intensidade da luz e ajusta essa intensidade a partir do material eletrocromico (CE).

Lentes para óculos também estão utilizando materiais eletrocromicos para ajustar a intensidade da luz. O dispositivo é feito com um material eletrocromico pela combinação de polímeros.

### 2.5.2 Sensores de gases

Para segurança e saúde da população é muito importante monitorar a qualidade do ar nos ambientes. A demanda por sensores de gases cresce cada vez mais, principalmente na indústria, que precisa monitorar a produção de gases tóxicos, inflamáveis e explosivos, como exemplo, o monóxido de carbono.

Basicamente, a função do sensor de gás é emitir um sinal sonoro quando exposto a um determinado gás. A eficiência e sensibilidade desse sensor estão relacionadas com as reações químicas que ocorrem na superfície dele, sendo desejável que esse dispositivo tenha uma área superficial grande.

Os sensores de gás podem ser classificados quanto ao mecanismo de operação, sendo os mais utilizados aqueles para detecção do gás no infravermelho, eletroquímicos, catalíticos e os semicondutores [49, 50].

O óxido de tungstênio tem sido muito utilizado como sensor de gás devido a sua alta sensibilidade na detecção de gases como: ozônio e  $\text{NO}_2$ . Estudos mostram que o semicondutor utilizado constitui um dispositivo com maior eficiência quando contém vacâncias de oxigênio. Pesquisas mostram que a sensibilidade do sensor está diretamente relacionada ao tamanho da partícula e este parâmetro pode ser controlado pelo método de síntese. Meng mostrou que a sensibilidade do sensor de  $\text{NO}_2$  feito com partículas menores que 100 nm de raio apresentaram alta sensibilidade para 1 ppm de  $\text{NO}_2$  em baixa temperatura de operação [51]. Estudos recentes mostraram que nanoesferas de óxido de tungstênio dopado com ferro, por exemplo, apresentam maior sensibilidade quando comparado com o dispositivo fabricado com  $\text{WO}_3$ . Isso ocorre devido ao aumento de vacâncias de oxigênio. O estado químico de superfície foi modificado pela adição de ferro, resultando em mais adsorção de gás e difusão. E isto apresenta um desempenho aprimorado de detecção de gás [4].

### 2.5.3 Eletrodo negativo - ânodo

Existe uma constante busca por células solares fotovoltaicas com alta eficiência em conversão de energia. Muitos materiais e métodos estão sendo testados. Em células solares

sensibilizadas por corante, o  $\text{WO}_3$  é um material promissor para ser utilizado como eletrodo. A eficiência das células utilizando o  $\text{WO}_3$  é de 0,74%. Outro semicondutor muito usado como ânodo é o  $\text{TiO}_2$  e apresenta eficiência de conversão de 12 a 12,6% [52,53]. Resultados mostram que nanopartículas de  $\text{WO}_3$  apresentam maior eficiência quando utilizadas juntamente com  $\text{TiO}_2$ . A eficiência das células é de 1,46% quando utilizado o  $\text{TiO}_2$  com 12  $\mu\text{m}$  de  $\text{WO}_3$ . Estudos recentes de células com  $\text{WO}_3$ , juntamente com  $\text{TiO}_2$ , apresentaram eficiência de 6,12% para concentração 1% de  $\text{WO}_3$  [54].

O  $\text{WO}_3$  como fotoânodo também está sendo utilizado na produção de hidrogênio. Isto é importante para armazenar a energia obtida a partir de energia solar e eólica. A ideia é usar a corrente elétrica produzida por esses métodos de energia renovável para quebrar as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio então pode ser armazenado para uso posterior na produção de energia elétrica.

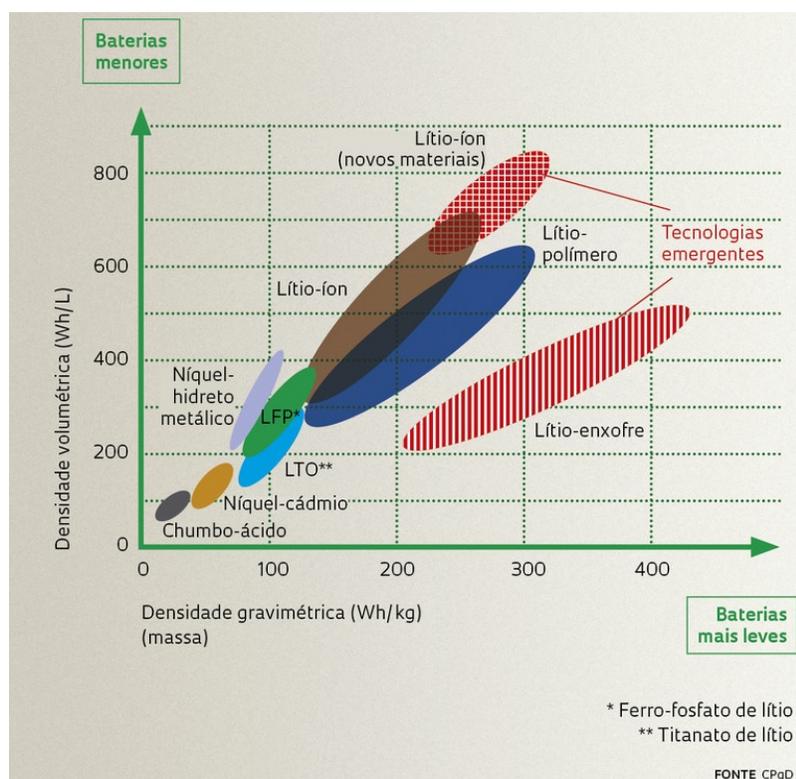
Heterojunções de  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  (vanadato de bismuto) têm apresentado eficiência de 7,7% na conversão de energia solar em hidrogênio [55]. Outras junções com  $\text{WO}_3$  têm sido estudadas, mas ainda não apresentam resultados sobre sua eficiência [56]. O uso de  $\text{WO}_3$  rico em vacâncias de oxigênio também é utilizado para se obter hidrogênio a partir da energia solar [29].

O uso do polímero como matriz para nanopartículas tem sido estudado para essa aplicação. Além de obter-se um material estruturado, o PVA pode ser removido facilmente com uma queima acima da temperatura de fusão ou ainda utilizado como camada protetora contra agentes externos.

#### 2.5.4 Baterias de Lítio

Uma bateria é composta por um ânodo (eletrodo negativo) e um cátodo (eletrodo positivo), ambos fontes de reações de oxidação-redução. Entre eles há um eletrólito que pode ser líquido ou de estado sólido. Nesta configuração é permitida a transferência de elétrons entre o ânodo e o cátodo por meio de um circuito elétrico externo. Atualmente existem baterias primárias que podem ser utilizadas apenas uma vez e as baterias secundárias que podem ser recarregadas após seu uso a partir de uma corrente aplicada em sentido contrário a corrente de descarga [57].

Existem diferentes tipos de baterias no mercado, tais como: de Ni-Cd (níquel-cadmio) [58], chumbo-ácido [59], no entanto, as mais eficientes são as de Lítio-íon [5]. O desafio nessa aplicação é obter baterias menores, de baixo custo e com capacidade de armazenar mais energia. O gráfico apresentado na Fig. 2.8 mostra a posição das baterias de lítio nos estudos de densidade volumétrica (tamanho da bateria) e densidade gravimétrica (leveza da bateria) quando comparadas com outras baterias de diferentes materiais.



**Fig. 2.8:** Evolução das baterias com relação ao tamanho e leveza de acordo com o material utilizado. Fonte FAPESP [60]

Estudos recentes apresentam o uso de  $\text{WO}_3$  como ânodo em baterias de Lítio-íon. Técnicas utilizadas para deposição do  $\text{WO}_3$  compreendem a pulverização catódica e o método sol-gel. Com estes métodos foram obtidos filmes nanoestruturados promissores para uso como ânodo em baterias de lítio [10,61]. Segundo Inamdar e colaboradores, filmes de  $\text{WO}_3$  com excesso de oxigênio podem produzir um novo estado de *gap* no  $\text{WO}_3$  que melhora a condutividade elétrica e a atividade eletrocatalítica. Neste estudo foi mostrado que a capacidade de armazenamento de carga dos filmes com excesso de oxigênio é de aproximadamente  $778 \text{ mAh.g}^{-1}$  para uma taxa de  $0.1 \text{ A.g}^{-1}$  sendo para o  $\text{WO}_3$  estequiométrico a capacidade de armazenamento de  $563 \text{ mAh.g}^{-1}$  [5]

### 2.5.5 Fotocatálise

A fotocatálise tem sido estudada desde 1970 quando Fujishima e Honda analisaram a fotocatálise do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  irradiado em um célula fotoeletroquímica para a geração de hidrogênio e oxigênio [62]. A fotocatálise é usada para mineralizar poluentes orgânicos e transformá-los em materiais não tóxicos a partir da geração de radicais livres  $\text{OH}^-$  [63]. Essa geração também é chamada de processo oxidativo avançado (POA) e a grande vantagem

é que durante o tratamento os poluentes são destruídos. A fotocatalise heterogênea é um dos processos que utiliza semicondutores como catalisadores para as reações de redução induzidas pela radiação.

O  $\text{WO}_3$  tem apresentado um alto potencial para esse processo de fotocatalise devido a faixa de absorção de energia na região visível. Ele é assim capaz de provocar a completa mineralização do poluente, tem uma faixa de operação próxima a temperatura ambiente e não necessita de outros produtos químicos na degradação. Ele também possui boa estabilidade em ambientes ácidos, sendo ideal para tratamentos de água contaminada por ácidos orgânicos, além de ser um material de baixo custo.

A utilização do  $\text{WO}_3$  nanoestruturado pode melhorar a atividade catalítica devido ao aumento da superfície disponível para a atividade [64, 65]. Outra forma de melhorar a eficiência é a partir da adição de dopantes junto ao  $\text{WO}_3$ , o que aumenta o tempo de recombinação dos pares de elétron-lacuna [4].

Uma forma de obter o  $\text{WO}_3$  para uso como fotocatalisador é a partir do método sol-gel utilizando o polímero PVA para incorporar as nanopartículas de  $\text{WO}_3$ . Após o processo de síntese a amostra obtida passa pela calcinação para queima do polímero. Estudos mostram que o  $\text{WO}_3$  nessa forma apresenta elevada atividade catalítica [66].

## Capítulo 3

# Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as duas técnicas de síntese dos filmes de  $\text{WO}_3$  e os processos de tratamento térmico, ao qual uma das amostras depositadas por pulverização catódica foi submetida após ser fracionada. As técnicas de estudo serão separadas pelo método de síntese dos filmes. Os métodos de caracterização utilizados foram: microscopia óptica, força atômica (AFM) e de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), elipsometria e espectroscopia no visível-ultravioleta (UV-Vis), espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), espectroscopia Raman, análise térmica e emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE).

### 3.1 Síntese dos filmes finos por pulverização catódica

Os filmes finos de óxido de tungstênio foram depositados por pulverização catódica relativa sobre substratos de óxido de silício/silício ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), com variação da pressão. Após, o filme fino de  $\text{WO}_3$  que apresentou picos mais definidos e uma estrutura cristalina característica do  $\text{WO}_3$  passou por tratamento térmico em diferentes temperaturas com uma pressão de oxigênio constante por determinado tempo. Em uma outra amostra foi realizado um estudo com recozimento em vácuo.

#### 3.1.1 Preparação do substrato

Os filmes finos de óxido de tungstênio foram depositados sobre substratos de silício com uma camada de  $\text{SiO}_2$  de, aproximadamente, 1090 Å obtida via oxidação úmida, conforme descrito no procedimento abaixo.

Para a limpeza do *wafers* de Si antes da oxidação foram realizadas as limpezas RCA. Essa limpeza foi desenvolvida no ano de 1965 por Werner Kern que trabalhava na empresa *Radio Corporation of American* que originou o nome do processo [67]. O *wafers* de silício foi clivado em vários pedaços de 2 cm e foram realizadas limpezas RCA e com HF (ácido fluorídrico). Essas limpezas são utilizadas para remoção de compostos orgânicos, alcalinos e metálicos

que se encontram sobre a superfície dos substratos, assim como a camada de óxido nativo. Com isso, retira-se os contaminantes da superfície melhorando o desempenho, confiabilidade e a reprodutividade de dispositivos que serão construídos sobre esses substratos [68]. Os processos de limpeza seguem a descrição abaixo:

- Limpeza 1: Numa proporção de 4:1 uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ ) foi preparada, essa então foi aquecida a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e os substratos foram imersos na solução por 10 minutos (min) e após foram enxaguados em água deionizada por 5 min. Essa limpeza removeu compostos orgânicos da superfície dos substratos.
- Limpeza 2: A solução foi preparada em proporções de 4:1:1 de água, hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$ ), aquecida a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , os substratos foram colocados para limpeza por 10 min para remoção de metais e materiais orgânicos. Após a limpeza os substratos foram colocados para enxague em água deionizada por 5 min para remoção completa da solução.
- Limpeza 3: Outra solução com proporção de 4:1:1 de água, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2$ ) foi preparada a temperatura ambiente, os substratos foram colocados para limpeza por 10 min e após lavados em água deionizada por 5 min. Essa limpeza proporcionou a remoção de compostos alcalinos e íons metálicos.
- Limpeza HF: Para depositar um camada uniforme de  $\text{SiO}_2$  foi preciso remover o óxido nativo que estava sobre a superfície do silício. Uma solução de 1:10 de  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  foi preparada em um *becker* de plástico, os substratos foram colocados em um suporte de teflon e imersos na solução por, aproximadamente, 40 segundos ou até que fosse observado que a água não permanecesse sobre a superfície do substrato. Após, foram colocados em água deionizada por 5 min e secos com jato de  $\text{N}_2$ . Após os processos de limpeza os substratos estavam preparados para o processo de oxidação úmida.

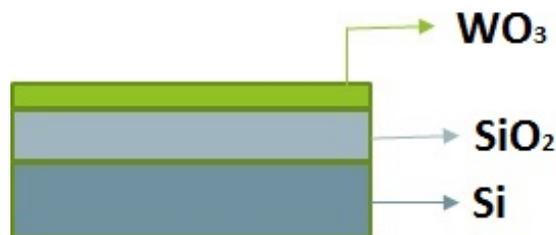
A oxidação úmida de  $\text{SiO}_2$  foi realizada em um forno com tubo de quartzo aquecido a  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 min, com circulação de água e uma tensão de 40,65 mV. Após estabilizar os parâmetros como temperatura e tensão, o fluxo de  $\text{N}_2$  foi interrompido e liberado o fluxo de argônio ( $\text{Ar}$ ) por 10 min. Em seguida, as lâminas de Si limpas foram colocadas no centro do forno com a parte espelhada do substrato para frente para que a oxidação fosse mais uniforme nessa face. O fluxo de  $\text{Ar}$  foi mantido por mais 5 min para remoção de impurezas e após, foi feita a oxidação com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) por 18 min e finalizado com mais 15 min em fluxo de  $\text{Ar}$  e, em seguida, o fluxo de  $\text{N}_2$  foi restabelecido, o qual permaneceu ligado quando foi finalizado o processo de oxidação.

### 3.1.2 Deposição dos filmes finos de $\text{WO}_3$

Num equipamento RF *magnetron sputtering* o substrato fica posicionado em uma câmara de baixa pressão entre dois eletrodos. O processo inicia-se na câmara de vácuo com uma descarga elétrica luminosa (o plasma) que é produzida por uma fonte de potência RF, sob uma pressão controlada por um fluxo de gás inerte (geralmente gás de argônio). Os íons positivos criados pela descarga são acelerados em direção ao alvo, por ação de um campo DC. Devido ao bombardeamento de íons de argônio produzidos na descarga, ocorre a erosão do alvo, chamado de pulverização catódica ou *sputtering*. A ionização do gás de argônio no plasma ocorre pelas colisões de elétrons com átomos neutros do gás, estes são confinados perto do alvo por um forte campo magnético mantido entre a superfície do cátodo e o alvo. Elétrons secundários, oriundos do plasma, fazem caminhos espiralados e percorrem distâncias muito maiores antes de atingirem o alvo ocorrendo mais colisões com os átomos de argônio na região [69]. Esse impacto resulta na liberação de átomos do alvo, que, em contato com a superfície do substrato, condensam e formam o filme. Para uma melhor homogeneidade da amostra o porta substrato pode rotacionar com uma velocidade de até 80 rpm, formando filmes mais uniformes.

No presente trabalho, os filmes de  $\text{WO}_3$  foram depositados por *sputtering* reativo a partir de um fluxo de oxigênio injetado junto ao fluxo de argônio. Esse tipo de deposição forma filmes de óxidos com alta qualidade, boa uniformidade e poucas impurezas agregadas. As deposições dos filmes finos foram realizadas utilizando o *magnetron sputtering* AJA modelo Orion-8 UHV no laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS (LCN). Antes do processo de deposição, todos os substratos foram limpos com acetona (30%) e, posteriormente, com álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). Cada solução foi aquecida a 50 °C e a limpeza foi realizada por 15 minutos, após os substratos foram secos com jato de  $\text{N}_2$  e levados para deposição de  $\text{WO}_3$ .

Antes da deposição dos filmes finos de  $\text{WO}_3$  foi realizado um *pré-sputtering* para remoção de impurezas do alvo e equipamento. Os filmes foram depositados a partir de um alvo de tungstênio com pureza de 99.95%, potência RF de 100 W. Com a taxa de deposição utilizada de 0,47 Å/s espera-se que os filmes tenham em torno de 50 nm de espessura [14]. A deposição foi feita sobre substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Fig. 3.1) e conforme as especificações da Tab. 3.1.



**Fig. 3.1:** Esquemático da estrutura da amostra depositada por pulverização catódica com diferentes pressões

Amostra	Temperatura (°C)	Pressão (mTorr)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)
sput5	500	5	10	3,5
sput30	500	30	10	3,5
sput50	500	50	10	3,5

**Tab. 3.1:** Tabela com dados sobre as deposições dos filmes finos de WO<sub>3</sub> por *sputtering* reativo.

### 3.1.3 Tratamento térmico

A partir da difração de raios X convencional (DRX) dessas amostras foi possível determinar qual amostra apresentou picos mais definidos e estrutura cristalina característica do WO<sub>3</sub>. A amostra depositada a 500 °C e pressão de 5 mTorr foi a que apresentou um difratograma de raios X mais cristalino com picos definidos, como será apresentado no próximo capítulo. Essa amostra foi escolhida para passar por vários tratamentos térmicos para avaliar a influência da temperatura quando a amostra está em uma atmosfera de oxigênio.

A amostra obtida por *sputtering* a 5 mTorr (sput5) foi cortada com serra de diamante em pedaços de aproximadamente 0,5 cm, sendo um dos pedaços reservado para estudos posteriores sem o recozimento, outro para estudo com tratamento em vácuo e os demais passaram por tratamento térmico de 300 °C até 700 °C com variação de 100 °C para cada amostra, conforme mostra a Tab. 3.2. O recozimento foi feito em atmosfera constante de oxigênio com uma pressão de 1 kgf/cm<sup>2</sup>. Para cada temperatura uma amostra foi colocada em um forno dentro de um tubo de quartzo vedado e com fluxo de oxigênio constante, quando foi estabilizada a temperatura estipulada, a amostra foi mantida por 4 h dentro do forno para o recozimento.

Em um dos filmes foi feito tratamento térmico a 500 °C por 4h em vácuo (Tab. 3.2). Este recozimento foi realizado para observar o comportamento do filme quando submetido a vácuo e comparar com os filmes obtidos em atmosfera de oxigênio. Os resultados serão apresentados no próximo capítulo.

Amostra	Temperatura(°C)	atmosfera
Trat300	300	O <sub>2</sub>
Trat400	400	O <sub>2</sub>
Trat500	500	O <sub>2</sub>
Trat600	600	O <sub>2</sub>
trat700	700	O <sub>2</sub>
Trat500V	500	vácuo

**Tab. 3.2:** Tabela com os tratamentos térmicos nos filmes finos de WO<sub>3</sub> submetidos a pressão de oxigênio e vácuo num forno por 4h.

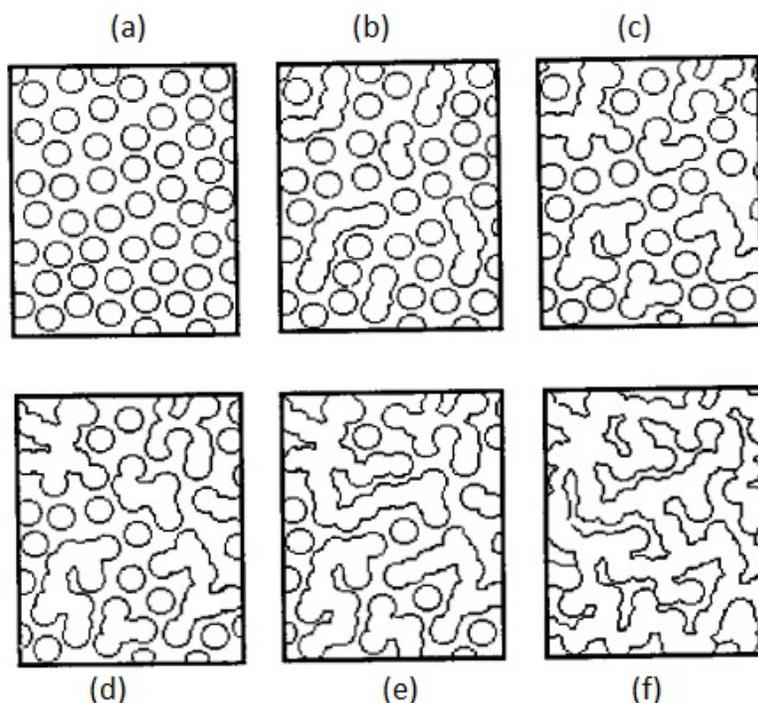
## 3.2 Método sol-gel

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais, com dimensões entre 1 e 1000 nm, misturados homogeneamente numa fase dispersa. As reações químicas entre essas partículas coloidais levam à formação de um material com uma fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Essa segunda fase pode ser com líquido ou gás, com dimensão coloidal, formando uma rede tridimensional interligada que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Esse processo químico é chamado de sol-gel [70].

As principais etapas do método sol-gel são: hidrólise e condensação, gelatinação (ou gelificação) e secagem. Os processos de reações de hidrólise e condensação é quando ocorre a formação da fase sol e, posteriormente, a formação da rede tridimensional, que é a fase gel. A gelificação é um fenômeno que ocorre pelo estabelecimento de ligações entre as partículas coloidais ou entre as espécies poliméricas formadas após a mistura inicial dos reagentes e do ajuste das condições de preparo. Este gel consiste de um esqueleto sólido contínuo e tridimensional que contém uma fase líquida intersticial correspondente ao solvente aprisionado durante a gelificação. O tempo de gelificação depende do pH da amostra, da temperatura e da quantidade de água adicionada, o ponto de gelificação é acompanhado por um rápido aumento da viscosidade do gel.

Para uma melhor compreensão da transição sol-gel, a Fig. 3.2 apresenta uma sequência esquemática do processo. O mecanismo de gelificação que começa com a formação de

fragmentos sólidos dispersos na fase sol (a), os grãos sólidos começam a se ligar formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b), em seguida, começam a se formar regiões de microgel (c). Quando metade da solução começa a apresentar maior viscosidade com o surgimento de regiões estruturadas, com comportamento elástico, a solução se torna um gel (d). Após essa formação, regiões estruturadas começam a crescer conjuntamente resultando numa rede que ocupa todo o espaço do sistema (e-f) [71].



**Fig. 3.2:** Representação esquemática da transição sol-gel dividida em etapas (a-f) [71] (adaptada).

A secagem corresponde na eliminação do solvente líquido intersticial presente na amostra. Durante a secagem ocorre um encolhimento progressivo que pode resultar numa fragmentação não uniforme do filme. O filme pode ser obtido a partir da secagem a temperatura e pressão ambiente, onde se tem um xerogel ou quando o gel é submetido a uma secagem a pressão e temperatura críticas, resulta num aerogel.

As amostras obtidas pelo método sol-gel foram sintetizadas na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. Para os processos de aquecimento e agitação magnética das amostras foi utilizado um prato quente com agitador magnético da marca *Corning Pc-410D* com agitação máxima de 1150 rpm e temperatura máxima de 500 °C. Para a medição de massa dos precursores foi utilizada uma balança analítica *Adventure Ohaus* com precisão de 0,001 g e medição máxima de 310 g. O  $\text{WO}_3\text{H}_2\text{O}$  utilizado foi da *Sigma Aldrich*, o

hidróxido de sódio (NaOH) micropérola 98% da *Synth Labsynt* Produtos para laboratório LTDA, necessário para dissolver o óxido de tungstênio, e o PVA - *Poly(vinyl alcohol)* 98-99% hidrolisado da empresa *Sigma Aldrich*.

As amostras com microlitros de  $\text{WO}_3$  dispersos na matriz de PVA foram sintetizadas pela técnica sol-gel. Inicialmente 0,4 g de PVA foram dissolvidos em 10 ml de água deionizada em agitação máxima em determinada temperatura e tempo que o PVA levou para dissolver por completo e formar a fase gel, conforme mostra a Tab. 3.3. Para obter a solução de  $\text{WO}_3$ , primeiramente, foi adicionado em um *becker* 1,5 g de NaOH com 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada e 10 ml de etanol a uma temperatura de 207 °C. Após começar o processo de ebulição da solução foram adicionados 0,5 g de  $\text{WO}_3$  e passados 15 minutos obteve-se o  $\text{WO}_3$  totalmente dissolvido na solução com NaOH [35].

As amostras foram preparadas nas condições da Tab. 3.3. Para misturar microlitros de  $\text{WO}_3$  na solução com PVA, que ficou viscosa, foi necessário fazer uma mistura de 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada com 1 ml de etanol junto com os microlitros de  $\text{WO}_3$  medidos em um micropipetador. Essa solução foi misturada a outra de PVA com agitação magnética e colocada para secar. Com exceção da amostra Sol50, que foi a primeira a ser elaborada, à qual foram misturados 2 ml de água deionizada.

Amostra	Temperatura (PVA- °C)	Tempo de dissolução do PVA (min)	$\text{WO}_3$ ( $\mu\text{L}$ )
Sol10	97	35	10
Sol30	97	30	30
Sol50	97	33	50
Sol70	95	35	70

**Tab. 3.3:** Tabela com dados utilizados para a síntese das amostras de PVA +  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3$  via método sol-gel.

O processo de secagem para as amostras Sol10 e Sol30 levou 12 dias, para a amostra Sol50 o tempo de secagem foi de 16 dias e para a amostra Sol70 levou 10 dias para evaporação completa. As amostras acima, após o processo de secagem, apresentaram filmes transparentes e flexíveis de  $\text{WO}_3$  dispersos na matriz de PVA, conforme é possível observar na Fig. 3.3.



**Fig. 3.3:** Filme de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$  transparente e flexível obtido pelo método sol-gel, representação da amostra Sol70.

### 3.3 Caracterização dos filmes - pulverização catódica e tratamento térmico

Foram realizadas diferentes técnicas de caracterização para as amostras obtidas pelo método de pulverização catódica e para as que passaram por diferentes tratamentos térmicos.

#### 3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica analítica não destrutiva que auxilia na identificação da estrutura cristalina do composto quando há uma ordem de longo alcance. Basicamente, o fenômeno de difração de raios X consiste na interação de um feixe de raios X com os átomos de uma célula cristalina. Se o comprimento de onda  $\lambda$  e o feixe incidente tem um ângulo  $\theta$ , então é gerada uma interferência construtiva dos feixes que são difratados quando é obedecida a Lei de Bragg, dada por  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  é o espaçamento interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação e  $n$  um número inteiro ( $n=1,2,3\dots$ ).

No presente trabalho, análises de DRX foram realizadas nas amostras depositadas por pulverização catódica em diferentes condições de pressão utilizando um difratômetro Goniômetro tipo D500 da Siemens. As condições de análise foram: uma fonte de radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  (1,54 Å), tensão de 40 kV, corrente 17,5 mA, incremento de  $0,05^\circ$  num intervalo de tempo de 1 s e o ângulo  $2\theta$  variando de  $15^\circ$  a  $50^\circ$ .

Para estudar a estrutura, cristalinidade dos filmes, tamanho do cristalito e *strain* (deformação, tensão mecânica e esforço) das amostras que passaram por tratamento térmico foi utilizada a difração de raios X com incidência rasante (GIXRD - Grazing Incidence X-

Ray Diffraction), na qual um feixe incidente é mantido fixo em um ângulo rasante ( $\alpha$ ) e o detector é movimentado na faixa angular a ser analisada. O GIXRD apresenta vantagens com relação a difração de raios X convencional, pois dependendo do ângulo pode-se eliminar a contribuição do substrato restando apenas o sinal do próprio filme. Já no DRX convencional, os raios X podem ter alcance maior que a espessura do filme e os picos de difração do substrato podem mascarar o sinal do filme.

As amostras foram analisadas usando um difratômetro *Bruker D8 Advance* do LCN, a variação de  $2\theta$  foi de 20 a 80°, ângulo de incidência 2,5°, passo 0,02°, num intervalo de tempo de um segundo e fonte de radiação  $CuK_{\alpha}$  (1,54 Å).

O tamanho do cristalito (D) foi estimado pela equação de Debye-Scherrer para o pico de maior intensidade de cada uma das amostras, conforme a eq. 3.1 [72]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

onde  $k$  (fator de forma) é uma constante que depende da forma das partículas (utilizado 0,9) [73],  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração (*full width at half maximum* - FWHM).

O *strain* ( $\epsilon$ ), que está relacionado com deformações de rede causadas pelo aquecimento e introdução de oxigênio na rede durante o tratamento, pode ser calculado a partir da eq. 3.2 [74]

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (3.2)$$

### 3.3.2 Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica

#### Microscópio óptico

Imagens ópticas foram obtidas para estudar a superfície das amostras, porosidade e qualidade dos filmes. Foi utilizado um microscópio óptico da marca *Olympus BX51M* e lente de aumento de 50x. As imagens foram capturadas por uma câmera da marca Samsung SDC-312 acoplada ao microscópio.

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para uma melhor visibilidade da superfície das amostras foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Os microscópios eletrônicos utilizam um feixe de elétrons incidindo sobre a amostra para produzir a imagem ampliada, tendo como vantagem, quando comparados aos microscópios ópticos, a capacidade de ampliação e observação de estruturas com dimensões nanométricas. A resolução de um microscópio, seja óptico ou de varredura,

está relacionada diretamente com o comprimento de onda da radiação incidente, seja luz visível ou um feixe de elétrons [75]. Num microscópio de varredura o feixe de elétrons tem seu comprimento de onda dependente da velocidade dos elétrons que o formam ou da tensão utilizada para acelerar os mesmos.

Foram realizadas análises com feixe de elétrons secundários e com retroespalhados a fim de observar a superfície das amostras e profundidade. Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com os materiais que compõem a amostra. São elétrons de baixa energia ( $< 50$  eV) e formam imagens de alta resolução (até 3 nm) [76]. Nos MEV comerciais apenas elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. Já os elétrons retroespalhados de alta energia, resultantes de uma simples colisão elástica, têm origem em camadas mais superficiais da amostra [76]. Como resultado foram obtidas imagens com poucas informações de profundidade. Com imagens obtidas por feixe de elétrons retroespalhados foi possível obter diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Materiais com maior número atômico são apresentados de forma mais clara nas imagens de MEV.

A superfície das amostras com tratamento térmico e como depositada foram analisadas utilizando o feixe de elétrons secundários. O microscópio utilizado foi o EVO MA10 com tensão de 7 kV. As análises foram realizadas no centro de microscopia e microanálise da UFRGS.

Imagens por feixe de elétrons retroespalhados foram obtidas para analisar a superfície de duas amostras em estudo. Para tal, foi utilizado um microscópio de íons focalizados (FIB) do laboratório de Conformação Nanométrica com tensão de 5 kV. Para analisar a superfície da amostra com tratamento térmico em vácuo foi também utilizado o FIB, mas com feixe de elétrons secundários.

### Microscopia de força atômica (AFM)

Para um estudo mais aprofundado da morfologia das superfícies foram realizadas análises de microscopia de força atômica. O princípio de funcionamento dessa técnica pode ser descrito da seguinte maneira: ao aproximar uma sonda da superfície da amostra e com os parâmetros ajustados para produzir a análise da superfície, um sinal é enviado a um sistema piezoelétrico que está situado acima da sonda. Após, se inicia a varredura da superfície da amostra em estudo, de modo que a ponta se desloca em relação à amostra, que está parada. Onde há variações na topografia, ocorrem deflexões na haste, para cima ou para baixo. O deslocamento do *cantilever*, que percorre a superfície local da amostra, é detectado pela deflexão de um feixe de laser que incide sobre a superfície superior da

haste, sendo refletido em direção a um fotodetector. A diferença de potencial elétrico entre os fotodetectores é transmitida por um sistema eletrônico permitindo que toda a área de varredura seja mapeada e transformada em uma imagem. Durante o deslocamento da sonda pela superfície, as forças que estão envolvidas entre ela e a amostra são de naturezas atrativas (forças de Van der Waals) e de naturezas repulsivas (forças Coulombianas). A forma de interação irá depender do modo de funcionamento do microscópio, podendo ser por: contato, não-contato ou intermitente (*tapping mode*) [77, 78].

Neste trabalho foi utilizada a técnica intermitente em que a haste oscila quase na sua frequência de ressonância com alta amplitude. Neste caso, a superfície da amostra é tocada pela sonda periodicamente. Assim, dependendo da distância média entre a ponta e a amostra, a amplitude de oscilação é reduzida [77].

O estudo da rugosidade da superfície das amostras e o tamanho do grão foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica (AFM- *atomic force microscopy*) *NanoScope V* da *Bruker* usando o modo intermitente e sonda de Nitreto de Silício ( $\text{SiN}_4$ ) com coeficiente de elasticidade de 0,4 N/m. A frequência de medida foi de 1 Hz e a área varrida foi definida como  $1 \mu\text{m}^2$ . As análises foram realizadas no laboratório de Magnetismo da UFRGS.

A rugosidade da superfície das amostras foi obtida pelo *software NanoScope Analysis*. Uma região foi selecionada na amostra, e o *software* fornecer a rugosidade em RMS (*root mean square*) que é a raiz quadrada do valor quadrático médio. O tamanho do grão foi obtido a partir das imagens obtidas por AFM e analisadas no programa *ImageJ* com a extração do diâmetro de 15 partículas de  $\text{WO}_3$  e calculada a média aritmética destes pontos.

### 3.3.3 Bandgap

Para obter o *bandgap* foi necessário calcular o coeficiente de absorção, que pode ser obtido a partir de diferentes medidas e equações. Os parágrafos abaixo irão abordar algumas das técnicas utilizadas nesta Tese. Todos os medidas para determinar o *bandgap* foram realizadas no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (Ceomat) da UFRGS.

#### Elipsometria

Para determinar o *bandgap* das amostras com recozimento foi preciso obter o índice de refração complexo ( $N$ ) em função do comprimento de onda. Para determinar o  $N$  utilizou-se a técnica de elipsometria, que é uma técnica óptica não destrutiva que usa a mudança de estado de polarização da luz para caracterizar materiais na forma *bulk* e filmes finos [79].

Ela consiste em incidir um feixe de luz polarizado sobre a amostra e medir a mudança de polarização após interagir com a superfície da amostra em estudo. Essa mudança é determinada pelas amplitudes relativas das componentes da luz refletida paralela ( $R^p$ ) e

perpendicular ( $R^s$ ) ao plano de irradiação em conjunto com a diferença de fase entre elas ( $\Delta$ ), onde  $\Delta = \Delta^p - \Delta^s$  [79].

Os parâmetros elipsométricos  $\psi$  (orientação do campo elétrico da luz refletida) e  $\Delta$  [79] são definidos a partir da razão entre polarizações p e s da luz, dada pela eq. 3.3 [80].

$$\frac{R^s}{R^p} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (3.3)$$

O elipsômetro espectral utilizado foi o SOPRA GES-5E que realiza medidas na faixa de 200 - 2000 nm. Esse elipsômetro permite obter constantes ópticas variando o comprimento de onda do feixe incidente. Para filmes finos, os parâmetros elipsométricos não são obtidos diretamente e sim por um modelo teórico conhecido como modelo de Cauchy que relaciona o índice de refração complexo com o comprimento de onda, conforme descrito pela eq. 3.4 [81–83]:

$$N_f(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3.4)$$

onde A, B e C são constantes características de cada material

Os dados obtidos pela elipsometria foram analisados em um *software Winelli II* que acompanha o equipamento. Nesse software são feitas simulações de curvas de dispersão ( $N(\lambda)$ ), através do modelo de Cauchy. Para essa simulação foi necessário indicar o índice de refração em determinado comprimento de onda e a espessura aproximada da amostra para controle do ajuste. Com essas informações o *software* foi capaz de gerar uma curva de dispersão associada aos dados experimentais. O ângulo do feixe utilizado nas medidas de índice de refração foi de 75° e comprimento de onda variou de 300-750 nm.

O índice de refração é uma das propriedades ópticas extraídas das medidas no elipsômetro e é composto por uma parte real e outra imaginária ( $N=n-ik$ ), onde  $k$  é o coeficiente de extinção. O coeficiente de extinção está relacionado com o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) utilizado para estimar o valor do bandgap [84]. A relação entre eles é dado pela eq. 3.5

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.5)$$

O *bandgap* óptico ( $E_g$ ) está relacionado com o coeficiente de absorção dado pela eq. 3.5 [14, 85]. O cálculo do *bandgap* depende do material utilizado. Se é um semicondutor com *bandgap* direto, este é obtido pela equação 3.6 e, se for um semicondutor com *bandgap* indireto é obtido pela equação 3.7

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_{gap}}}{h\nu} \quad (3.6)$$

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_{gap})^2}{h\nu} \quad (3.7)$$

O *bandgap* das amostras foi estimado pela extrapolação da porção linear da curva do gráfico de  $(\alpha h\nu)^p$  pela energia do fóton [86]. Onde  $p$  é referente ao tipo de transição, se  $p = 1/2$  a curva no gráfico será referente ao *bandgap* indireto e se  $p = 2$  é referente ao gráfico do *bandgap* direto.

### Método Kubelka-Munk

Para a amostra com tratamento térmico em vácuo foi utilizado o método de Kubelka-Munk para avaliar o *bandgap* devido à superfície rugosa e opaca do filme. No método de Kubelka-Munk é medida a reflexão difusa, que é a luz incidente que se espalha em direções diferentes ao colidir com a superfície da amostra. Nessa análise as medidas são realizadas com esfera integradora. A amostra é colocada na frente da janela de luz incidente e concentrando a luz refletida a partir da amostra sobre o detector utilizando uma esfera revestida interiormente com sulfato de bário. Quando a luz é dirigida sobre a amostra em um ângulo de  $0^\circ$ , a luz refletida especularmente na esfera de integração sai e não é detectada. Como resultado, apenas a reflexão difusa é medida.

A equação de Kubelka-Munk é definida como [87, 88]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.8)$$

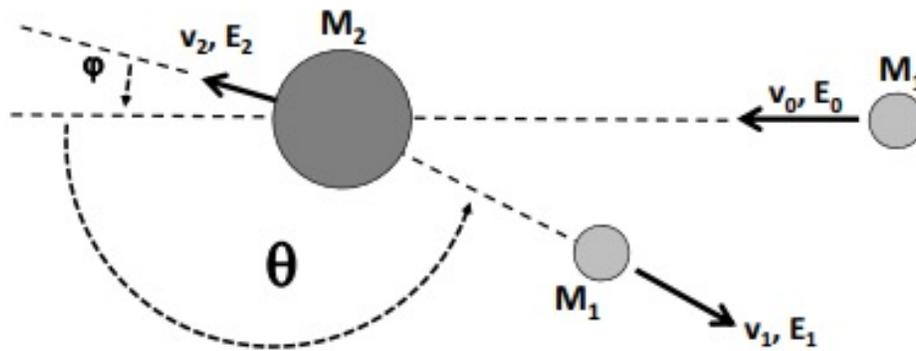
onde  $F(R)$  é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra e  $R$  é a reflexão difusa. Nesta Tese foi realizada a análise pelo método de Kubelka-Munk utilizando um espectrofotômetro *Varian Cary 5000 UV - Vis* com esfera integradora.

### 3.3.4 Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*) é muito utilizada para determinação da espessura de filmes finos e os elementos que compõem a amostra e suas estequiometrias.

Nessa técnica um feixe de íons leves, tipicamente de hélio duplamente ionizado,  $^4He^{++}$ , com determinada energia é direcionado para a amostra em estudo [89, 92]. Quando este feixe incide sobre a amostra ocorrem colisões elásticas dos íons com os átomos do material que compõem a amostra e uma fração deste espalhamento é detectado por um detector de ângulo sólido que registra a energia dos íons espalhados e também os eventos de espalhamento. Nessa colisão elástica, conforme Fig. 3.4, os íons incidentes perdem uma fração de sua energia incidente ( $E_0$ ) e quando detectado os íons retroespalhados tem uma energia  $E_1$ .

A análise de RBS é feita considerando alguns fenômenos importantes. No RBS a colisão entre as partículas dos íons e o material é elástica, podendo ser considerada igual a uma



**Fig. 3.4:** Esquema do processo de interação entre o íon incidente ( $M_1$ ) com velocidade  $v_0$  e energia  $E_0$  e um átomo de massa  $M_2$  [91].

colisão elástica clássica entre duas esferas, obedecendo os princípios de conservação de energia e *momentum* linear. A razão entre a energia incidente  $E_0$  e a sua energia elástica de retroespalhamento ( $E_1$ ) por átomos da superfície é definida pelo fator cinemático ( $K$ ) [89]:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3.9)$$

Com a relação apresentada na eq. 3.9 é possível fazer a conversão de canal MCA (Multi-Channel Analyser) para energia (KeV). Para determinar a composição atômica do material é preciso estudar a seção de choque diferencial ( $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ) que fornece a probabilidade de que uma colisão resultará na detecção de uma partícula, ou seja, quantifica o número de íons que serão detectados em relação ao número de íons inicial. Como no RBS usa-se altas energias, na ordem de MeV, referentes às colisões nucleares elásticas, o potencial coulombiano entre o íon e o átomo da amostra deve ser considerado, a seção de choque para o espalhamento de Rutherford [92] é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{(\sqrt{1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin\theta)^2} + \cos\theta)^2}{\sqrt{1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin\theta)^2}} \quad (3.10)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon incidente e do átomo, respectivamente,  $E$  é a energia dos íons de hélio imediatamente antes da colisão.

O gráfico de RBS é um espectro de contagens por canais. Os espectros foram obtidos utilizando um acelerador *Tandetron* com feixe de íons de  $\text{He}^{++}$ , energia de 1,2 MeV com o diâmetro do feixe de 1 mm. As partículas espalhadas foram detectadas por um detector de silício. O suporte com a amostra foi colocado em um ângulo de  $3^\circ$  com relação a direção do feixe para evitar o processo de canalização. As medidas foram realizadas no Laboratório

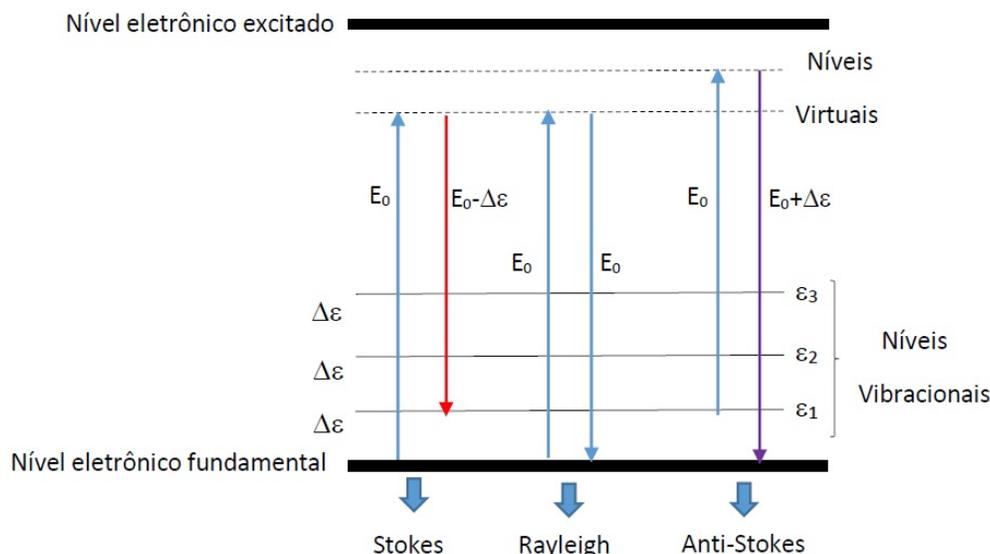
de Implantação Iônica da UFRGS. A análise da composição e espessura de cada uma das amostras foram estimadas utilizando o simulador RUMP [93].

### 3.3.5 Espectroscopia Raman

Com a análise da espectroscopia Raman identifica-se modos de vibração da rede, estima-se a fase cristalina, vibrações na rede e informações químicas sobre a amostra em estudo [94].

Na espectroscopia Raman um feixe de luz monocromático ao incidir na amostra pode afetar a nuvem eletrônica de uma ligação molecular causando uma oscilação que leva para um nível vibracional mais alto e após o regresso ao estado de equilíbrio. Quando ocorre o retorno para o nível fundamental chama-se de espalhamento elástico (ou espalhamento Rayleigh) (Fig. 3.5) [95]. Esse tipo de espalhamento não gera informações úteis. No entanto, quando o sistema decai para um nível vibracional mais elevado o fóton espalhado tem parte de sua energia absorvida pelo sistema e é espalhado com outro comprimento de onda. Nesse caso se tem um espalhamento inelástico, que pode ser Stokes ou anti-Stokes [95].

Quando a frequência de radiação emergente é menor que a incidente o processo de espalhamento absorve energia e tem-se as linhas Stokes e quando a frequência é maior o processo de espalhamento cedeu energia, tem-se aniquilação de fônons, chamada anti-Stokes, conforme mostra a Fig. 3.5. No espectro Raman são observados as linhas Stokes e anti-Stokes.



**Fig. 3.5:** Esquema de níveis de energia em um cristal. As setas representam as transições Stokes, Rayleigh e anti Stokes [95] (adaptada).

Os espectros de Raman foram obtidos a partir de um laser de He com comprimento

de onda de 532 nm, potência de 20 mW e temperatura ambiente. Todas as amostras foram analisadas nas mesmas condições e o equipamento utilizado foi um espectroscópico da SENTERRA, Bruker, na Faculdade de Odontologia da UFRGS.

## 3.4 Caracterização dos filmes - método sol-gel

Para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel variando a concentração de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  no PVA foram realizadas análises de MEV, EDS, espectroscopia na região do visível (UV-Vis), análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória diferencial (DSC) e Emissão de Raios X Induzidos por Partículas (PIXE).

### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar a morfologia e superfície das amostras foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários nas amostras de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$  obtidas pelo método sol-gel.

O microscópio utilizado para obter as imagens foi um Zeiss EVO MA10 que contém um filamento de tungstênio que opera com tensões de 0,2 kV até 30 kV. Na tensão máxima é possível obter-se resolução nominal de 3 nm. O microscópio está equipado com detectores de elétrons secundários de câmara, e espectroscopia por energia dispersiva.

Para a análise das amostras foi necessário metalizar a superfície das 4 amostras com ouro. Tanto a metalização como as imagens foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. A potência utilizada foi de 3 keV e 5 keV, dependendo da amostra analisada. No entanto, na amostra com 30  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$  não foi possível observar a superfície, pois para baixas tensões não foi possível ajustar o foco, e para tensões acima de 3 keV houve danificação da amostra quando o feixe incidia sobre a mesma, como a formação de bolhas na superfície. A composição das amostras também foi analisada a partir da técnica de EDS.

### 3.4.2 Medidas de Espectroscopia no Visível

A espectroscopia na região UV-Vis do espectro eletromagnético foi utilizada para estimar o *bandgap* das amostras. A partir dessa técnica, foi possível avaliar o *bandgap* óptico das amostras obtidas pelo método sol-gel. Como as amostras obtidas são transparentes foi possível obter os espectros de transmissão e reflexão.

As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro *Varian Cary 5000* UV-Vis com esfera integradora para obtenção dos espectros de absorção. As análises foram realizadas no Ceomat da UFRGS.

Os espectros de transmissão e reflexão são importantes para calcular o coeficiente de absorção  $\alpha$ , que é uma propriedade do material. Ela é utilizada para determinar o *bandgap* dos materiais utilizados. O gráfico de absorção é obtido a partir dos espectros de transmissão e reflexão, onde a absorção é igual a  $1 - R - T$ . O coeficiente de absorção é obtido de acordo com a equação 3.11 [96]:

$$\alpha = \left(-\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2}\right) \quad (3.11)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra.

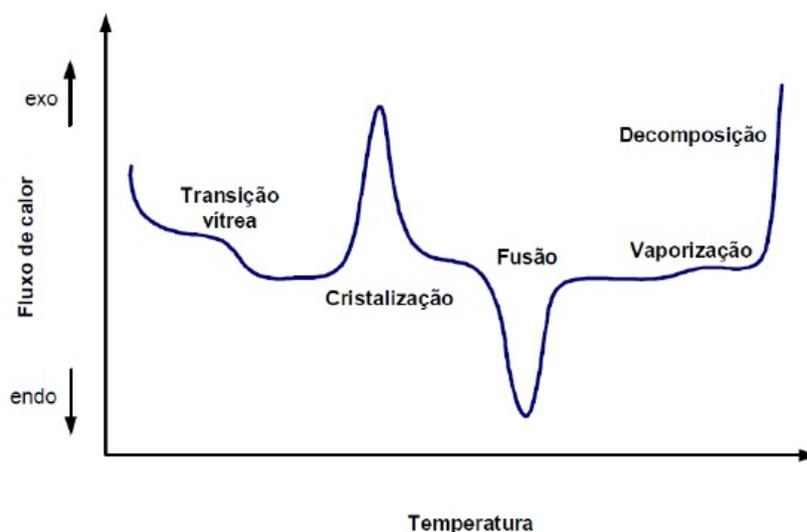
O cálculo do *bandgap* depende do material utilizado, conforme dito na seção 3.3.3, e foi determinado a partir da equação 3.7.

### 3.4.3 Análise Térmica (TGA e DSC)

Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* - TGA) é uma técnica que acompanha a variação de massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo sob determinadas condições atmosféricas. Com essa análise é possível verificar a variação da massa da amostra devido a evaporação, decomposição, absorção de gases e desidratação. O TGA é composto de uma termobalança, que tem a função de averiguar a pesagem contínua em função da temperatura a qual está sendo submetida, um forno, suporte para amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle de atmosfera do forno.

Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential scanning calorimetry* - DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia da amostra em relação a um material de referência termicamente inerte quando submetidos a uma temperatura. Com essa análise é possível estudar as reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem durante o tratamento térmico. A Fig. 3.6 mostra de forma qualitativa um termograma de análise DSC no qual é possível observar em que faixas de temperaturas ocorrem as principais transições dos materiais.

As medidas de TGA foram realizadas no Laboratório de Altas Pressões da UFRGS todas em atmosfera inerte (argônio) e atmosfera oxidante (ar sintético) para temperaturas até 650 °C. As medidas no DSC, em atmosfera inerte, foram realizadas até uma temperatura de 500 °C. Ambas as medidas foram feitas com fluxo de 50 ml/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min no TGA e 5 °C/min no DSC. Para as medidas no TGA foram utilizados cadinhos de platina e no DSC o cadinho utilizado foi de alumínio. Em todas as análises foi descontado a linha de base para que os dados finais não tivessem contribuições externas como umidade e partículas dispersas no ar.



**Fig. 3.6:** Termograma característico de uma análise DSC com as principais transições que ocorrem durante a medida [97]. (adaptada)

### 3.4.4 Emissão de Raios X Induzidos por Partículas (PIXE)

A técnica de PIXE [98] é baseada na emissão de raios X característicos de cada elemento quando a amostra é excitada por um feixe de partículas eletricamente carregadas (usualmente prótons de alguns MeV de energia), o qual é usado para ionizar camadas eletrônicas internas, geralmente, camadas K ou L dos átomos da amostra. Durante a ionização, os elétrons das camadas mais internas são excitados e ejetados deixando assim uma vacância nessa camada. A vacância é preenchida novamente por um elétron de uma camada mais externa, retornando ao estado de menor energia do átomo. Durante essa transição pode ocorrer a emissão de raios X característicos que têm energia igual à diferença de energia entre as camadas eletrônicas envolvidas na transição.

Os raios X são identificados de acordo com as camadas envolvidas na transição, por exemplo, quando um elétron na camada L excitado passa para a camada K e libera raios X é chamado de  $K_{\alpha}$ . Quando a transição do elétron ocorre da camada M para a camada L é chamado de  $L_{\alpha}$ . O mesmo processo ocorre para as demais transições entre camadas.

Nem todos os elementos traço podem ser observados com o método de detecção que foi utilizado no PIXE, apenas elementos com número atômico maior que 9. Foi realizado um estudo nas amostras para analisar sua composição e a presença de contaminantes. No entanto, elementos como oxigênio não são identificados por este método, diferente do que foi possível observar por RBS nos filmes depositados por pulverização catódica. As análises de PIXE foram realizadas nas amostras sol10 a sol70, conforme Tab. 3.3, no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Os parâmetros utilizados foram: energia de 2 MeV, um

detector de Si(Li). As concentrações foram determinadas a partir do *software GuPix*

## Capítulo 4

# Resultados

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para as amostras sintetizadas pelos dois métodos apresentados no capítulo 3.

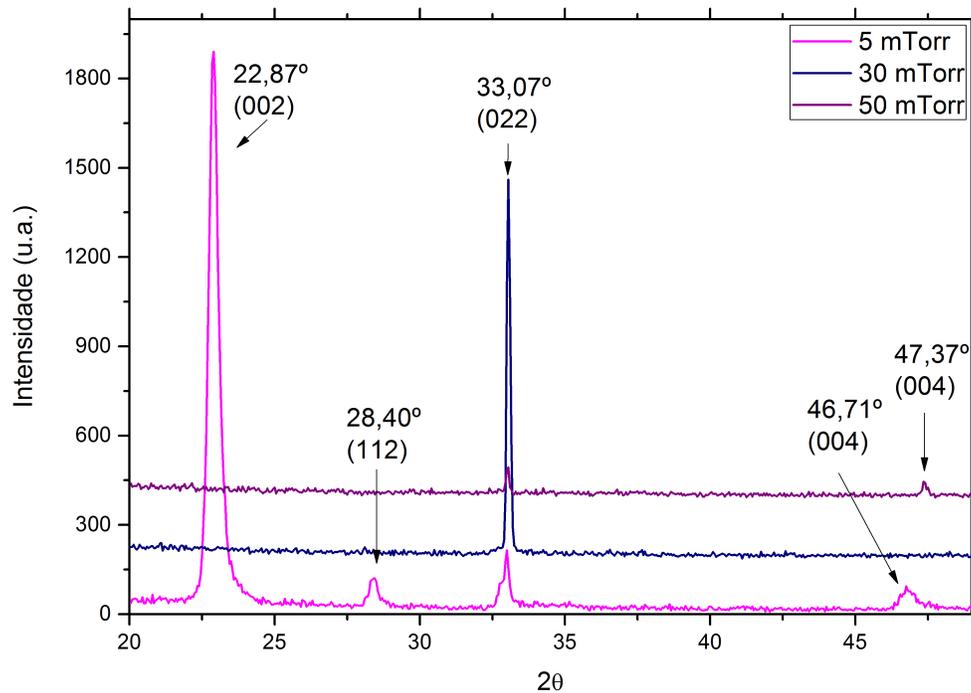
### 4.1 Amostras obtidas por pulverização catódica e tratamento térmico

#### 4.1.1 Difração de raios X

Inicialmente foram realizadas medidas de difração de raios X convencional para analisar as amostras depositadas por pulverização catódica em diferentes condições de pressão. A Fig. 4.1 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas com pressões de 5, 30 e 50 mTorr a temperatura de 500 °C.

Os picos identificados são característicos do  $\text{WO}_3$  na fase monoclinica (material projects-mp-19.033) [99–101]. A amostra que apresentou picos mais definidos e qualidade cristalina nessa análise foi a depositada com pressão de 5 mTorr. A orientação preferencial de crescimento para essa amostra foi identificada no pico em  $22,98^\circ$  (002).

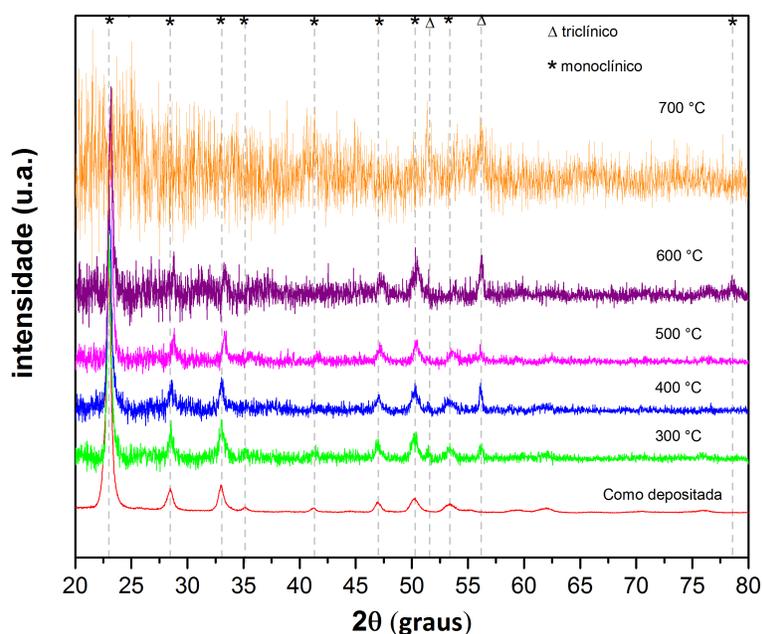
O efeito da pressão durante a deposição alterou os picos no difratograma de raios X, com o aumento da pressão menos picos foram observados e isso pode ocorrer porque ao aumentar a pressão na deposição mais átomos de gás ficam disponíveis para a ionização, o que deve aumentar o número de íons atraídos para o alvo e, assim, aumentar a energia média das partículas pulverizadas. No entanto, o aumento adicional na pressão de pulverização pode resultar na redução do percurso livre médio dos íons, o que reduz a quantidade de átomos depositados degradando assim a qualidade cristalina. Isso reduz o caminho livre médio dos átomos no processo de pulverização catódica resultando em menos átomos chegando ao substrato [104]. O aumento da pressão pode ter reduzido a qualidade do filme dificultando a obtenção de mais picos na análise de DRX.



**Fig. 4.1:** Difratomogramas de raios X das amostras depositadas por pulverização catódica a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  em diferentes condições de pressão.

### Tratamento térmico

A amostra em estudo, após ser clivada em pequenos pedaços de 0,5 cm por 0,5 cm, estes passaram por tratamento térmico em fluxo de oxigênio por 4h em determinada temperatura, conforme descrito no Cap. 3. Para analisar apenas a contribuição dos filmes finos de  $\text{WO}_3$  foram realizadas medidas de difração de raios X com ângulo rasante. A Fig. 4.2 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras que passaram por tratamento térmico, conforme a Tab. 3.2.



**Fig. 4.2:** Difratogramas de raios X das amostras que passaram por tratamento térmico em atmosfera de oxigênio e da amostra como depositada.

Para efetuar a análise dos gráficos, todas as curvas foram normalizadas pelo pico mais intenso localizado em aproximadamente  $23^\circ$ . Esse pico indica orientação preferencial em (002) [102, 103].

A amostra como depositada apresentou picos identificados em  $22,98^\circ$  (002),  $28,44^\circ$  (112),  $33,03^\circ$  (022),  $35,23^\circ$  ( $\bar{1}21$ ),  $41,28^\circ$  (222),  $47^\circ$  (004) e  $50,35^\circ$  (031). Ambos os picos nessa amostra são característicos da fase monoclinica do  $\text{WO}_3$  (Materials project mp-19.033) [99–101], conforme visto anteriormente ao analisar os resultados em função da pressão para essa amostra. Devido à análise em ângulo rasante foi possível observar mais picos da amostra em estudo.

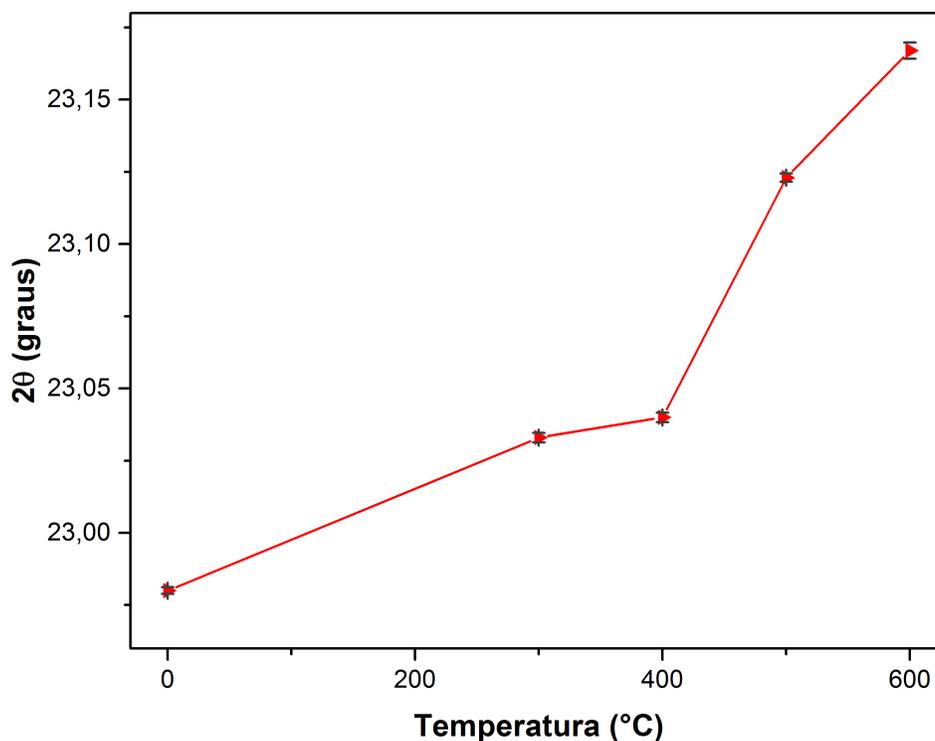
Quando as amostras de  $\text{WO}_3$  passaram por tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  observou-se que dois novos picos surgiram nos difratogramas. O pico em  $51,41^\circ$  ( $2\bar{3}3$ ) e  $56,16^\circ$  ( $11\bar{6}$ ) correspondentes à fase triclinica (Materials Projects mp-699364) [101]. O tratamento térmico começou a alterar a estrutura cristalina da amostra, que agora apresenta duas fases cristalinas, monoclinica e triclinica.

Para a amostra com recozimento a  $600^\circ\text{C}$  os mesmos picos correspondentes às fases triclinica e monoclinica foram observados. O surgimento de um novo pico foi notado em  $78,57^\circ$  (062) que corresponde à fase monoclinica. Apesar do ruído no sinal da medida

aumentar, os espectros claramente indicam que o tratamento até 600 °C mantém a amostra com boa qualidade cristalina.

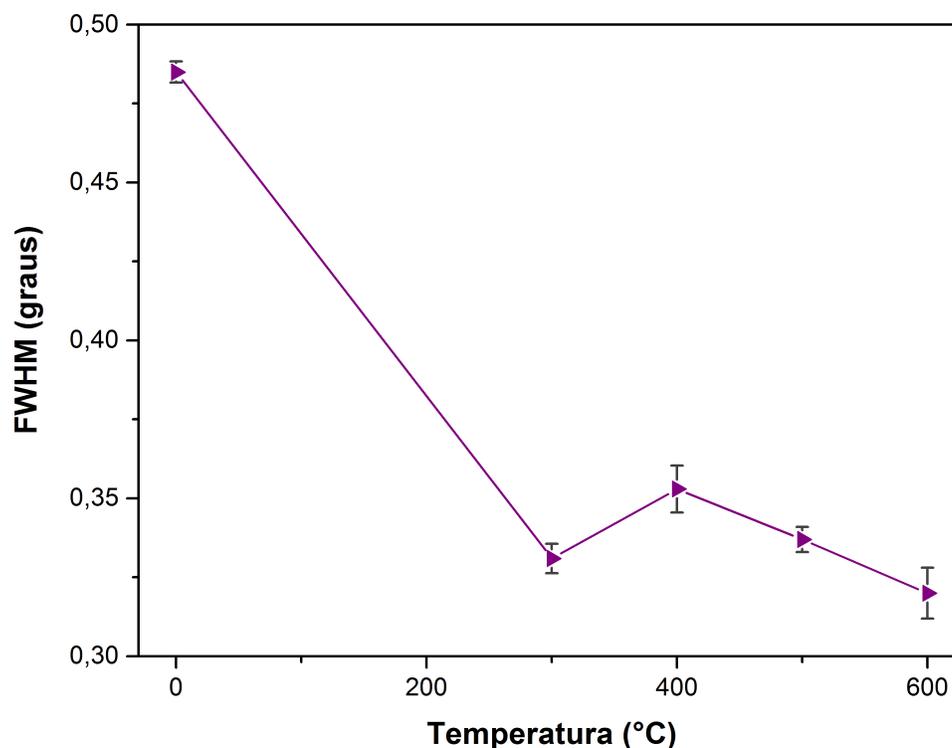
Para a amostra com tratamento térmico a 700 °C não foi possível identificar com clareza os picos e a fase correspondente devido à superfície da amostra ter sido fortemente afetada com o recozimento. O aumento da temperatura pode ter causado um redução da qualidade cristalina na amostra com possível amorfização do filme, que pode ser visto devido à redução da intensidade dos picos com o aumento da temperatura.

Na Fig. 4.3 estão representadas as posições do pico de maior intensidade, em torno de 23°, em função da temperatura de recozimento. Comparando os difratogramas para cada uma das temperaturas observou-se que o pico mais intenso em (002) tende a se deslocar no sentido positivamente, indicativo de relaxamento da tensão residual [103], como pode ser visto posteriormente na Fig. 4.6.



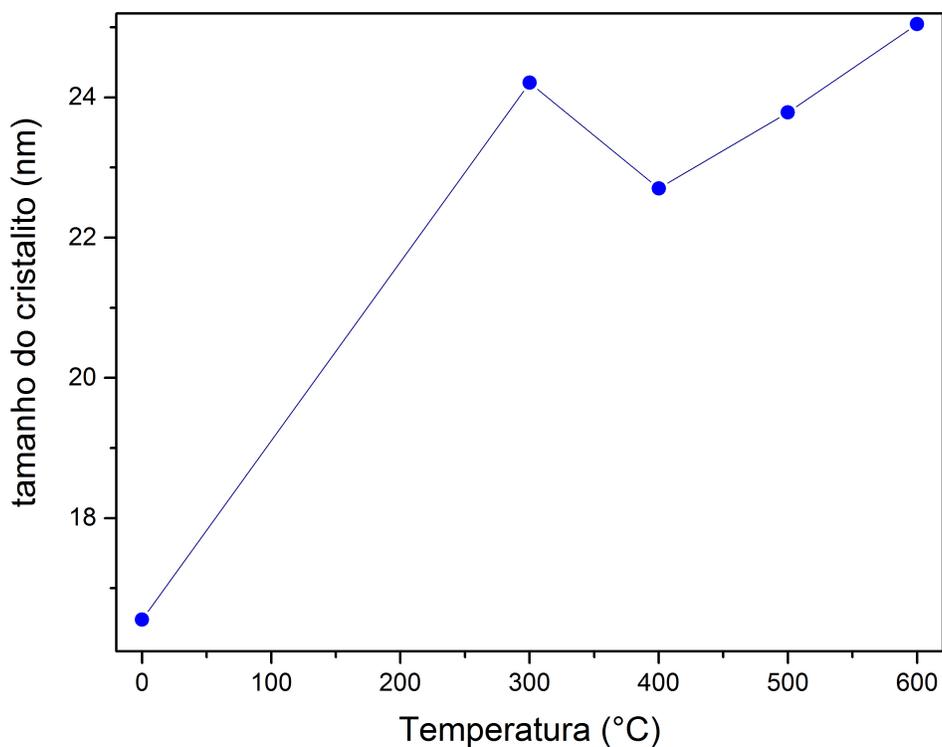
**Fig. 4.3:** Posição do pico de maior intensidade (002) em função da temperatura.

Identificados os picos de  $2\theta$  nas amostras foi possível obter, através de um ajuste pela equação de Lorentz, os valores da largura à meia altura do pico de maior intensidade para cada amostra, Fig. 4.4. Observou-se que o FWHM tende a diminuir com o aumento da temperatura. Esse comportamento é indicativo de crescimento de grão e melhora na cristalinidade das amostras [102]. Pelas eqs. 3.1 e 3.2 foi possível obter um valor aproximado do tamanho do cristalito e o comportamento do *strain* residual nas amostras.



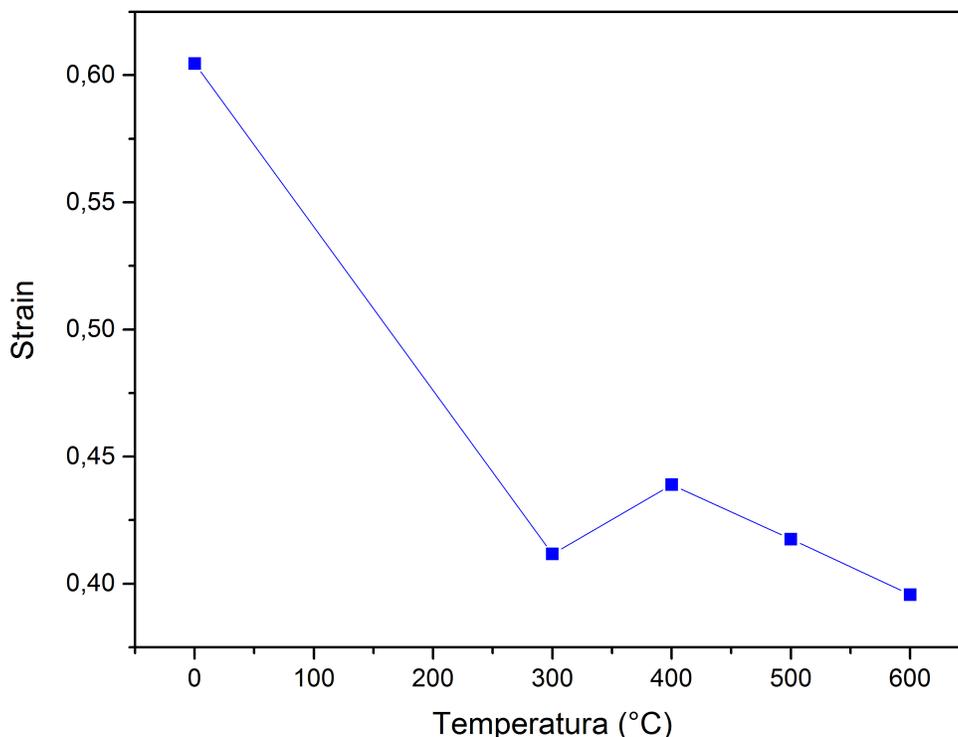
**Fig. 4.4:** Gráfico dos valores de largura à meia altura nos filmes que passaram por tratamento térmico e na amostra como depositada.

O tamanho do cristalito obtido por Debye-Scherrer indica que o tratamento térmico tende a aumentar o tamanho do cristalito quando comparado com a amostra como depositada. Estudos indicam que esse aumento ocorre devido à nucleação dos grãos durante o aquecimento [28]. No presente trabalho, observou-se que o tamanho do cristalito aumentou com o primeiro tratamento a 300 °C, contudo, a variação foi pequena para maiores temperaturas. Este comportamento é indicativo de que o oxigênio está evitando que a nucleação dos grãos ocorra com maior facilidade [103].



**Fig. 4.5:** Gráfico com os valores do tamanho de cristalito estimados a partir da equação de Debye-Scherrer.

Na Fig. 4.6 são apresentados os valores obtidos com relação as tensões causadas pelo tratamento térmico aos filmes finos de  $\text{WO}_3$ . O recozimento em diferentes temperaturas tende a reduzir as tensões e deformações nos filmes de  $\text{WO}_3$ . Esse comportamento indica que ocorreu uma relaxação dos filmes com a incorporação do oxigênio e aumento da temperatura de tratamento térmico. Essa diminuição na tensão corrobora o deslocamento positivo observado na análise do pico de maior intensidade para cada tratamento térmico.



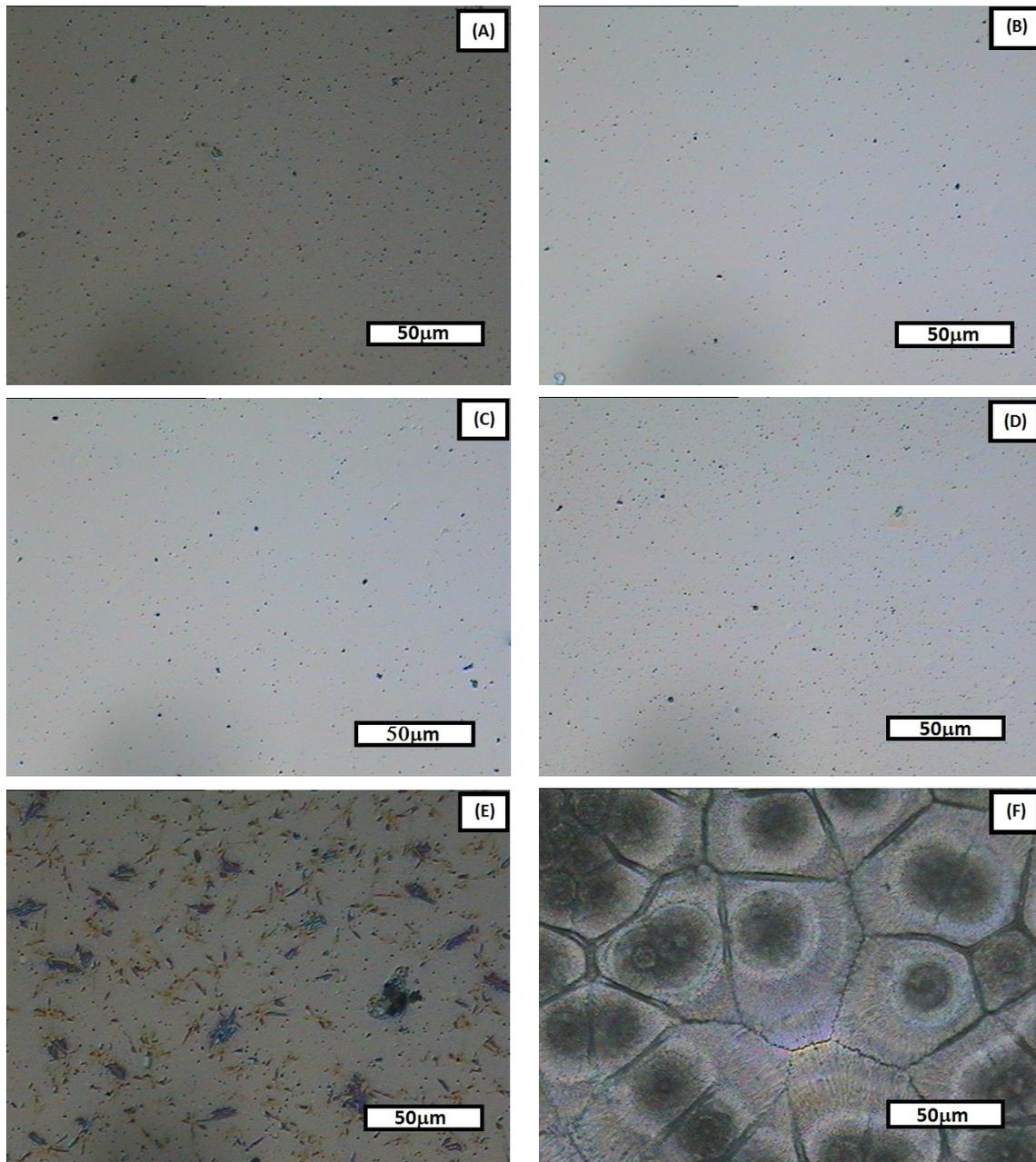
**Fig. 4.6:** Gráfico do strain nos filmes que passaram por tratamento térmico e na amostra como depositada.

### 4.1.2 Microscopia óptica, eletrônica de varredura e força atômica

Para analisar a superfície das amostras foram obtidas imagens de microscopia óptica, conforme mostra a Fig. 4.7. Observa-se que a amostra como depositada (A) apresenta muitos pontos escuros sobre sua superfície e as com o tratamento térmico, (B) e (C), parecem apresentar uma estrutura mais uniforme quando comparado com (A), sugerindo que o tratamento influenciou na texturização das amostras.

Na imagem (E) vários pontos com tonalidade azul sugerem que houve o rompimento do filme fino de  $\text{WO}_3$  em diversas partes da amostra. Estas regiões podem ser áreas de óxido de silício exposto. O mesmo comportamento foi observado na imagem (F), porém, a mesma indica que o filme apresenta diferentes espessuras e diversas regiões rompidas.

Através dessas imagens pode-se sugerir uma melhora na rugosidade nos filmes até 500 °C com amostras cristalinas. No entanto esse comportamento só pode ser confirmado com análises mais aprofundadas de MEV ou AFM, como será apresentado. A partir da temperatura de 600 °C ocorreu o rompimento do filme e uma tendência ao aumento da rugosidade para temperaturas superiores.



**Fig. 4.7:** *Imagens de microscopia óptica das amostras (A) como depositada, amostras com tratamentos térmicos a (B) 300 °C, (C) 400 °C, (D) 500 °C, (E) 600 °C e (F) 700 °C.*

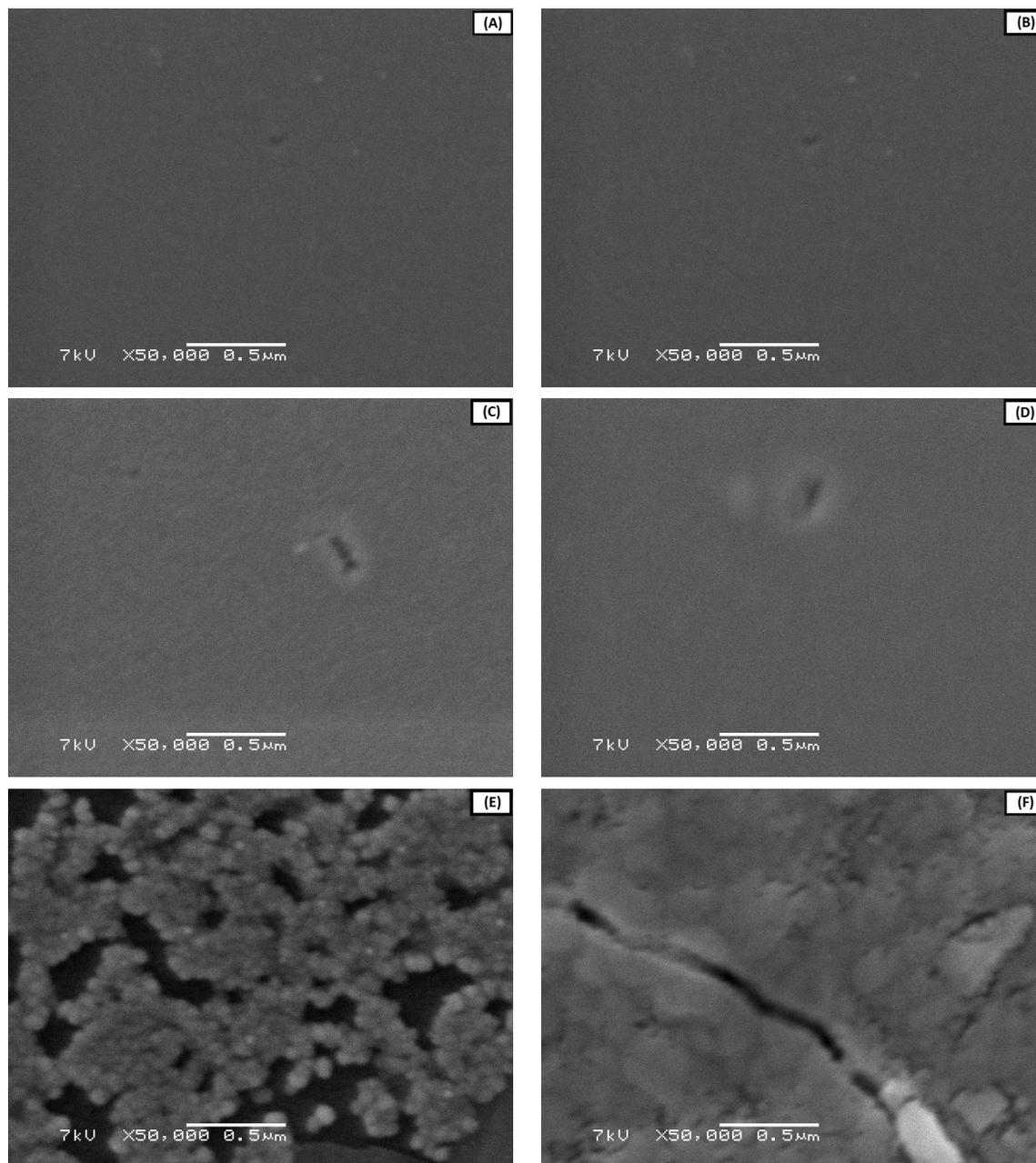
Imagens de MEV com feixe de elétrons secundários foram obtidas com tensão de 7 kV para realizar um estudo da superfície das amostras e estão apresentadas na Fig. 4.8. A imagem (A) é referente a amostra como depositada, imagem (B) refere-se a imagem com tratamento térmico a 300 °C, imagem (C) a 400 °C, a (D) apresenta a superfície da amostra tratada a 500 °C, a imagem (E) mostra a superfície rugosa do filme a 600 °C e a (F) apresenta a superfície da amostra a 700 °C, todas as amostras com tratamento térmico em fluxo de oxigênio.

Nota-se que a superfície das amostras até 500 °C são bem parecidas, poucas informações foram extraídas devido à homogeneidade dos filmes. Para as amostras com tratamento a 600 e 700 °C foi confirmada a alta rugosidade, como observado nas imagens obtidas por microscopia óptica. Informações como tamanho de grão e rugosidade não foram estimadas devido à dificuldade de obter imagens mais nítidas e com maior magnificação. Não foi possível utilizar tensões maiores, pois os filmes são finos e sensíveis à altas energias utilizadas. Quando tensões maiores são aplicadas possivelmente se obteria maiores informações com relação ao substrato e não ao filme. Devido às altas tensões, regiões das amostras ficaram danificadas.

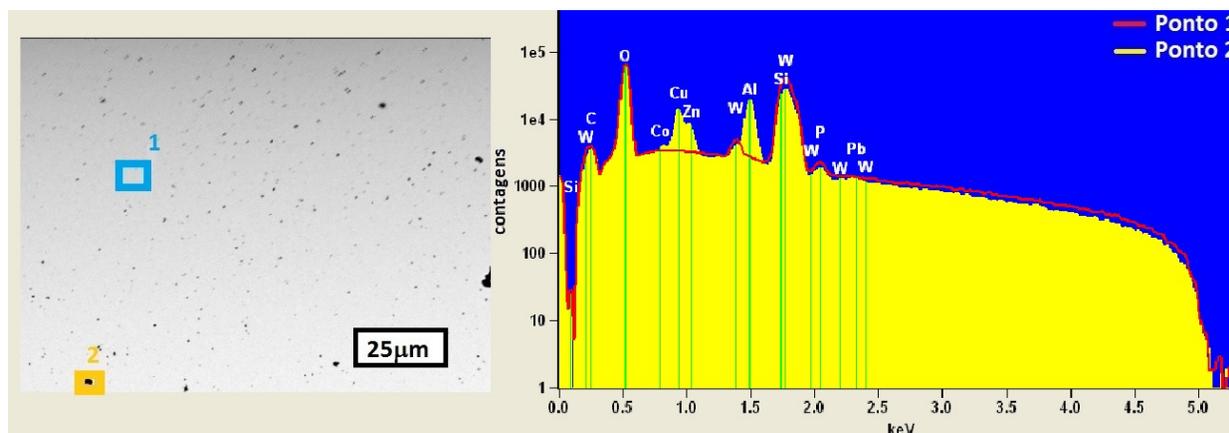
Imagens de MEV foram obtidas com tensão de 5 kV a partir de um feixe de elétrons retroespalhados para analisar os pontos claros e escuros observados nas análises por microscopia óptica. Análises de EDS foram realizadas em duas regiões diferentes, nas amostras como depositada e com tratamento térmico a 700 °C.

A Fig. 4.9 mostra a imagem de MEV para a amostra como depositada e ao lado está representado o espectro de EDS dos materiais que compõem a amostra. A região 1, linha em vermelho no espectro, mostra a área clara da amostra na qual nota-se apenas a contribuição do filme de  $\text{WO}_3$  e do substrato. No entanto, a região 2, cor amarela no espectro, representa uma área escura da amostra onde outros elementos foram identificados. Elementos como Al e Cu não fazem parte da composição da amostra, sendo estes pontos compostos por materiais contaminantes. Essa contaminação das amostras pode ser decorrente das técnicas experimentais às quais elas foram submetidas antes das análises de MEV. As regiões escuras nas demais amostras também são materiais contaminantes. Através das imagens de microscopia óptica foi possível observar que esses contaminantes estão presentes nas amostras até 600 °C.

A mesma análise foi realizada na amostra com tratamento térmico a 700 °C, conforme mostra a Fig. 4.10. A região 1, cor em amarelo no espectro, mostra a área clara do filme fino. Analisando o espectro observa-se que nessa região aglomerados de tungstênio estão presentes onde nota-se também a presença do oxigênio. O sinal do silício próximo a 1,8 KeV coincide com o sinal do tungstênio. Neste nível de energia o sinal do tungstênio ficou mascarado.

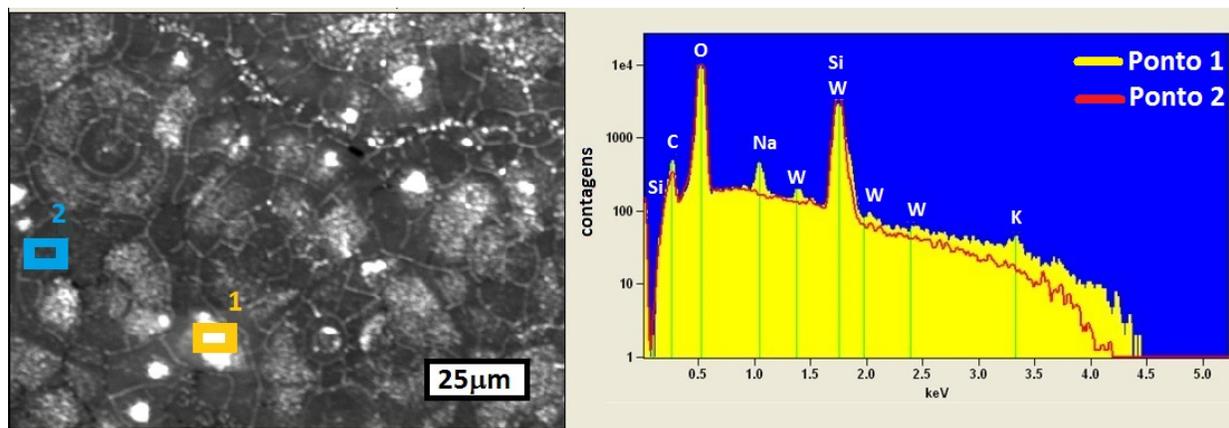


**Fig. 4.8:** *Imagens de MEV com feixe de elétrons secundários das amostras (A) como depositada, com tratamentos térmicos em fluxo de oxigênio a: (B) 300 °C, (C) 400 °C, (D) 500 °C, (E) 600 °C e (F) 700 °C.*



**Fig. 4.9:** MEV e EDS nas regiões 1 e 2 para a amostra como depositada.

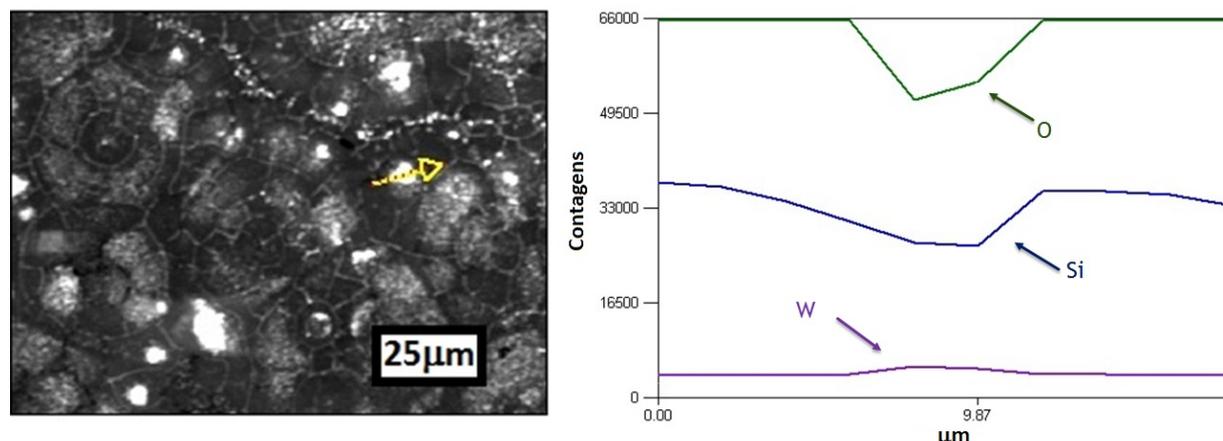
A região 2, linha em vermelho no espectro, é a área escura da amostra. A análise de EDS mostrou que nessa região não há sinal do tungstênio, indicativo de que o recozimento causou uma desestruturação do filme. Pode-se inferir que o filme de  $\text{WO}_3$  para essa temperatura apresenta inhomogeneidade com aglomerados de  $\text{WO}_3$ . Apesar do tratamento térmico, a presença de contaminantes permaneceu. Contudo, os pequenos pontos escuros não foram observados devido à rugosidade da amostra. Provavelmente, eles foram incorporados ao substrato ou ao tungstênio ou ainda alguns contaminantes tenham evaporado durante o tratamento.



**Fig. 4.10:** MEV e EDS nas regiões 1 e 2 para a amostra com tratamento térmico a 700 °C.

A fim de entender melhor a composição desses aglomerados de  $\text{WO}_3$  foi realizada uma análise de perfil em uma das regiões claras observadas na imagem de MEV utilizada para o EDS. A Fig. 4.11 mostra uma imagem de MEV, na qual foi indicada com uma seta a região que foi analisada no perfil e o gráfico ao lado apresenta os três principais elementos

que compõem a amostra.



**Fig. 4.11:** *MEV e análise de perfil de uma região selecionada na amostra com tratamento térmico a 700 °C.*

No gráfico do perfil, Fig. 4.11, três linhas são apresentadas. Em roxo a linha referente ao tungstênio, em azul, referente ao silício e, em verde, a linha que denota o oxigênio. Na região mais escura da amostra, no início da flecha, as contagens do tungstênio foram praticamente zero, enquanto as contagens de oxigênio e silício ficaram mais evidentes. Quando a varredura alcançou o aglomerado claro, as contagens do tungstênio começaram a aumentar durante o percurso nessa região e depois reduziram novamente. Quando a varredura ocorreu na região clara tanto as contagens do oxigênio como as do silício reduziram. Isso indica que nessa região clara a concentração desses dois elementos diminuiu, sugerindo que essa região é composta praticamente por tungstênio em sua superfície.

A fim de obter maiores informações sobre a rugosidade e tamanho do grão foram realizadas análises de AFM das amostras tratadas em fluxo de oxigênio e na amostra como depositada. O AFM foi feito numa região de 1  $\mu\text{m}$  utilizando uma sonda de nitreto de silício. Nas Figs. 4.12 e 4.13 à esquerda estão representadas as imagens em 2D onde pode-se observar o topo da superfície das amostras, e as imagens à direita são as representações em 3D.

Para a amostra como depositada notou-se que a superfície é bem homogênea, assim como para as amostras tratadas a temperaturas de 300 e 400 °C, em que foi possível observar nos gráficos 3D que os picos são bem parecidos e não há regiões com alta rugosidade. Para a amostra a 500 °C o filme permaneceu homogêneo, mas com algumas imperfeições. Para as amostras tratadas a 600 e 700 °C notou-se que a rugosidade aumentou. Nestas imagens 3D foi possível notar que os filmes apresentam alta inhomogeneidade para temperaturas mais elevadas.

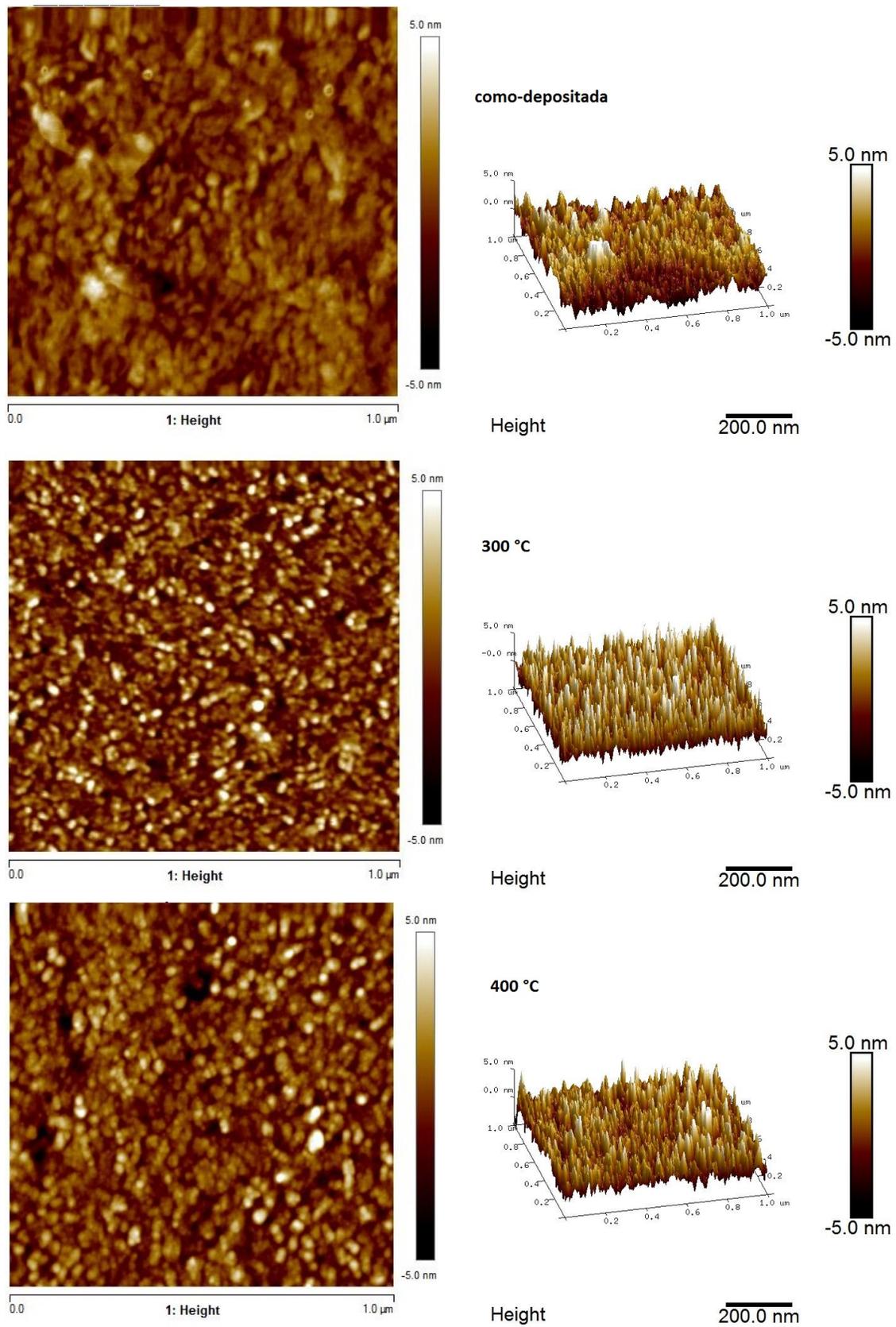
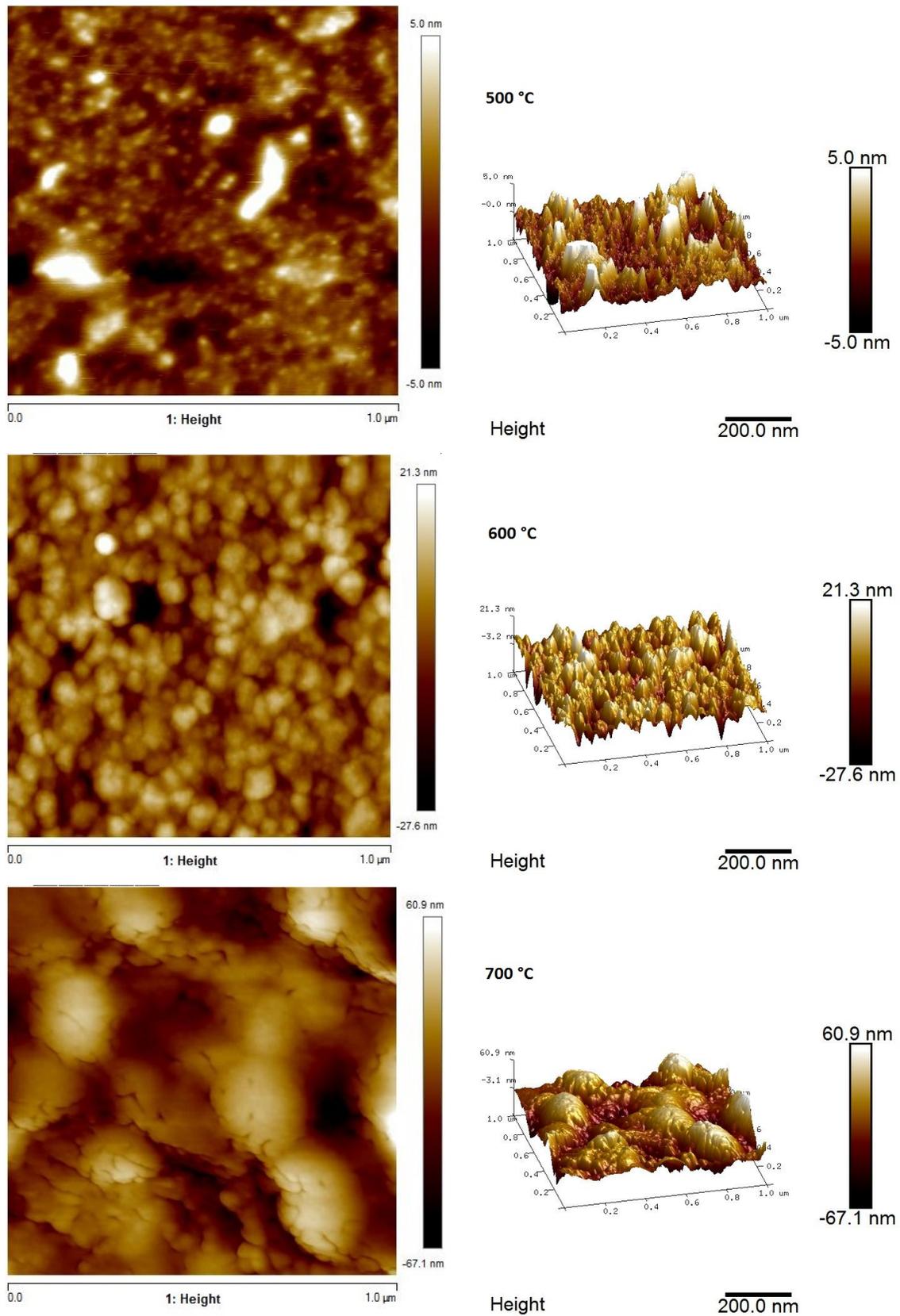
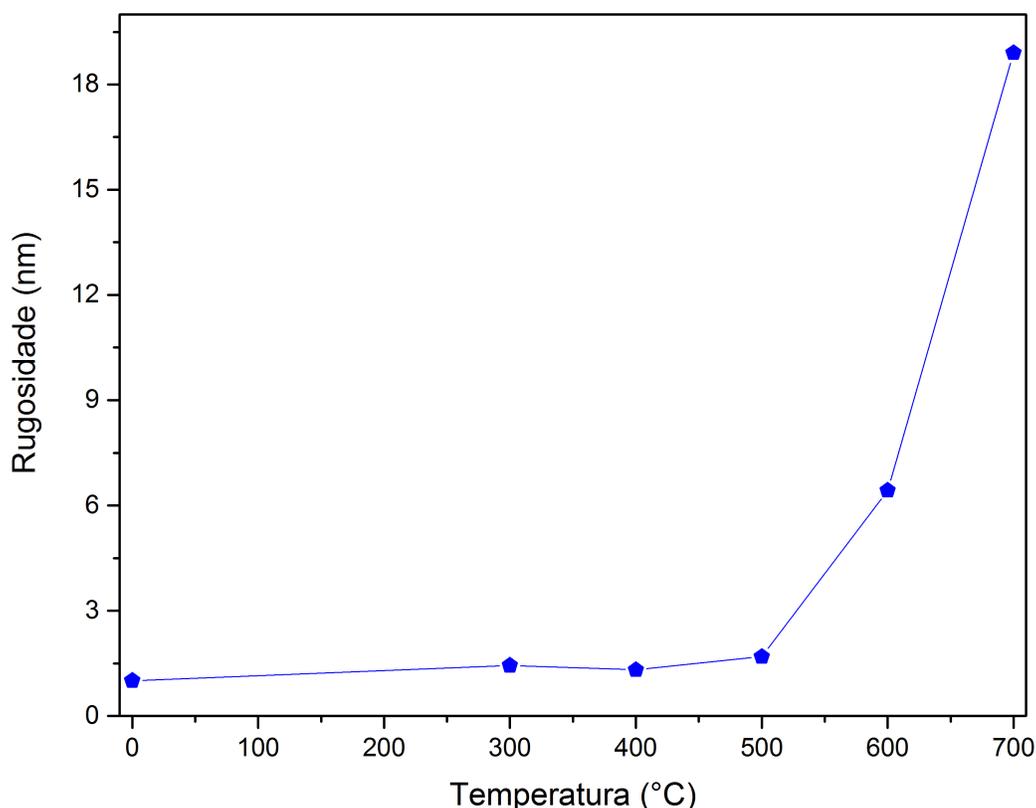


Fig. 4.12: *Imagens de AFM em duas e três dimensões das amostras como depositada e tratamentos térmicos até 400 °C.*



**Fig. 4.13:** *Imagens de AFM em duas e três dimensões das amostras com tratamentos térmicos de 500 até 700 °C.*

Utilizando o *software NanoScope Analysis* foi possível estimar a rugosidade das amostras a partir das imagens apresentadas nas Figs. 4.12 e 4.13. O gráfico apresentado na Fig. 4.14 mostra que, para as amostras tratadas até 500 °C, a rugosidade foi pouco alterada pelo tratamento térmico em fluxo de oxigênio, mantendo-se homogêneos os filmes com o recozimento. No entanto, para as amostras recozidas a temperaturas de 600 e 700 °C a rugosidade aumentou consideravelmente, o que já era esperado ao analisar as imagens apresentadas nas Figs. 4.7, 4.8, 4.12 e 4.13



**Fig. 4.14:** Estimativa da rugosidade das amostras com tratamento térmico e na amostra como depositada obtidos a partir da análise de AFM.

Com as imagens obtidas por AFM foi possível estimar o tamanho de grão das amostras em estudo. Para determinar o tamanho de grão foi utilizado o *software ImageJ* onde foram medidos os diâmetros de 15 partículas de  $\text{WO}_3$ , e a partir da média aritmética desses 15 pontos foram estimados os tamanhos de grão de cada uma das amostras. A incerteza nos dados foi obtida a partir do desvio padrão obtido para os 15 pontos extraídos em cada amostra.

O tratamento térmico para as amostras obtidas até 500 °C tendem a manter o tamanho do grão mais estável, com pouca alteração. No entanto, para temperaturas acima de 500 °C

as estimativas mostraram que o tamanho de grão aumentou, o que sugere uma nucleação dos grãos para as amostras a 600 e 700 °C. A amostra a 500 °C apresentou um tamanho de grão reduzido, porém, para essa amostra houve grandes dificuldades de obter informações porque a imagem não ficou nítida.

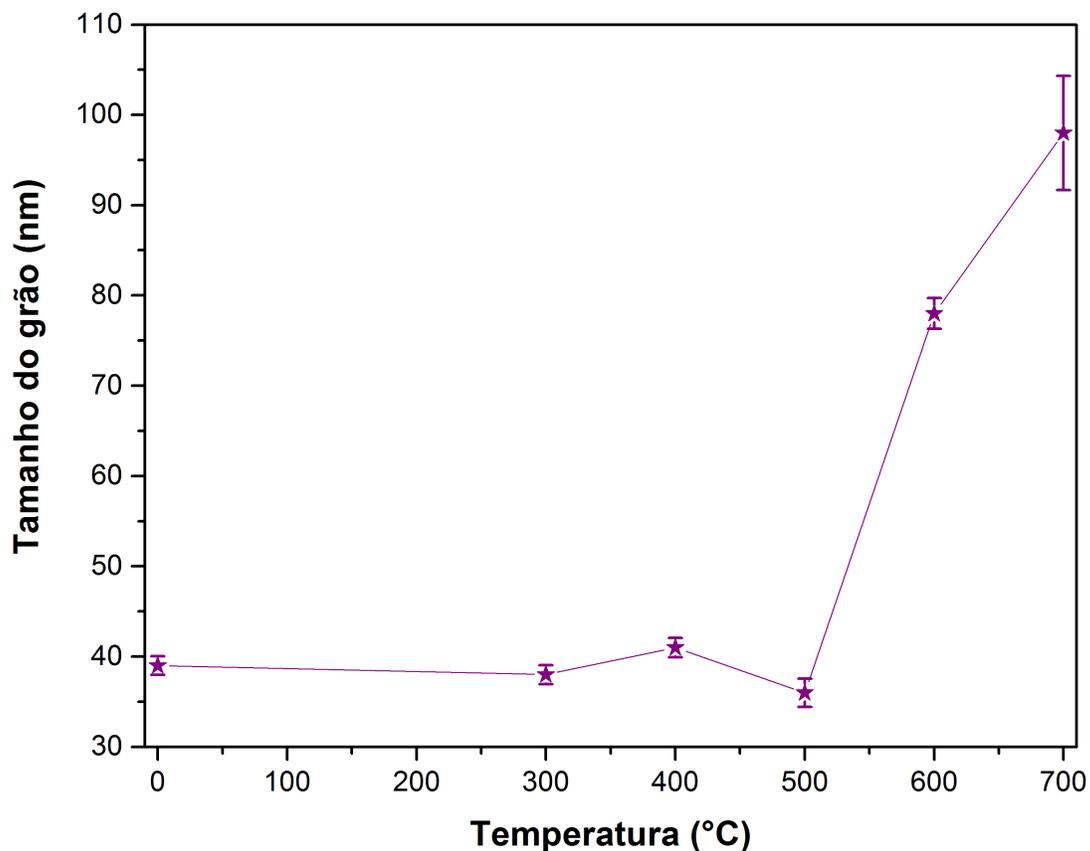


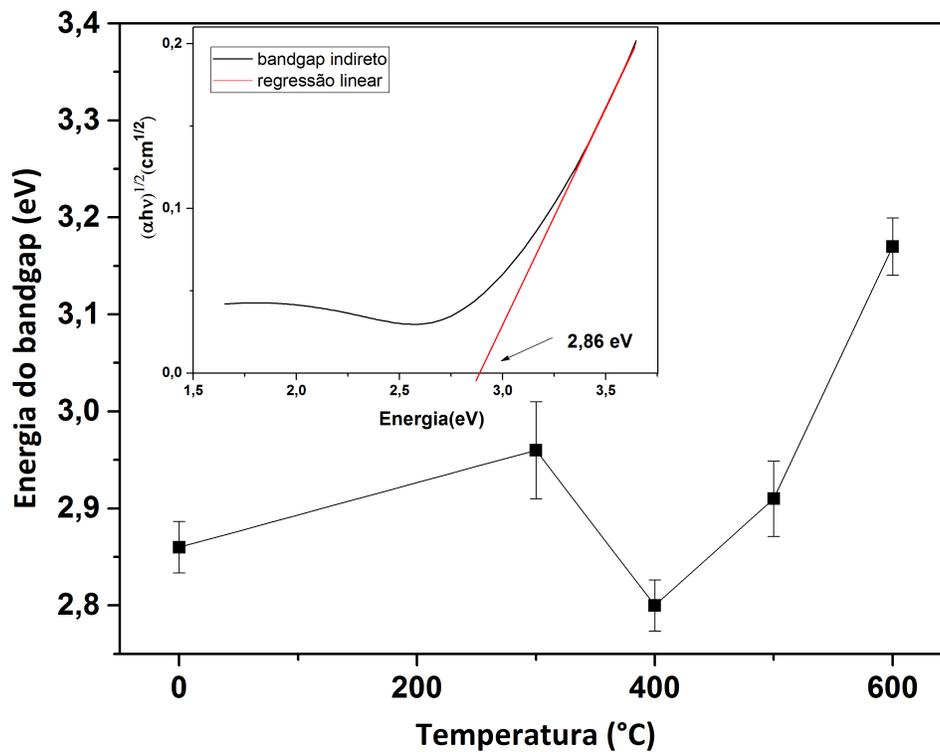
Fig. 4.15: Média do tamanho de grão das amostras com tratamento térmico em fluxo de oxigênio e como depositada.

### 4.1.3 Bandgap óptico das amostras com tratamento térmico em fluxo de O<sub>2</sub>

O *bandgap* das amostras com tratamento térmico em fluxo de oxigênio foi investigado a partir dos dados obtidos por elipsometria. Com o coeficiente de absorção obtido a partir da eq. 3.5 determinou-se o *bandgap* indireto para cada um dos filmes finos de WO<sub>3</sub>. Na Fig. 4.16 são apresentados os valores de *bandgap* em função da temperatura de recozimento.

O *inset* da Fig. 4.16 apresenta o gráfico obtido a partir da equação de Tauc para transições indiretas em função da energia do fóton. O valor do *bandgap* para cada amostra foi estimado a partir de uma regressão linear de uma porção linear do gráfico. A partir

do ajuste obteve-se as constantes A e B da equação  $y = A + Bx$  e, com isso, foi possível estimar o valor do *bandgap* quando foi calculada a equação para  $y=0$ . A barra de erro foi estimada através do desvio padrão de 7 pontos obtidos com ajustes lineares.



**Fig. 4.16:** Energia do bandgap em função da temperatura. No inset da figura é apresentado o gráfico de Tauc pela energia onde é extraído o bandgap para determinada temperatura.

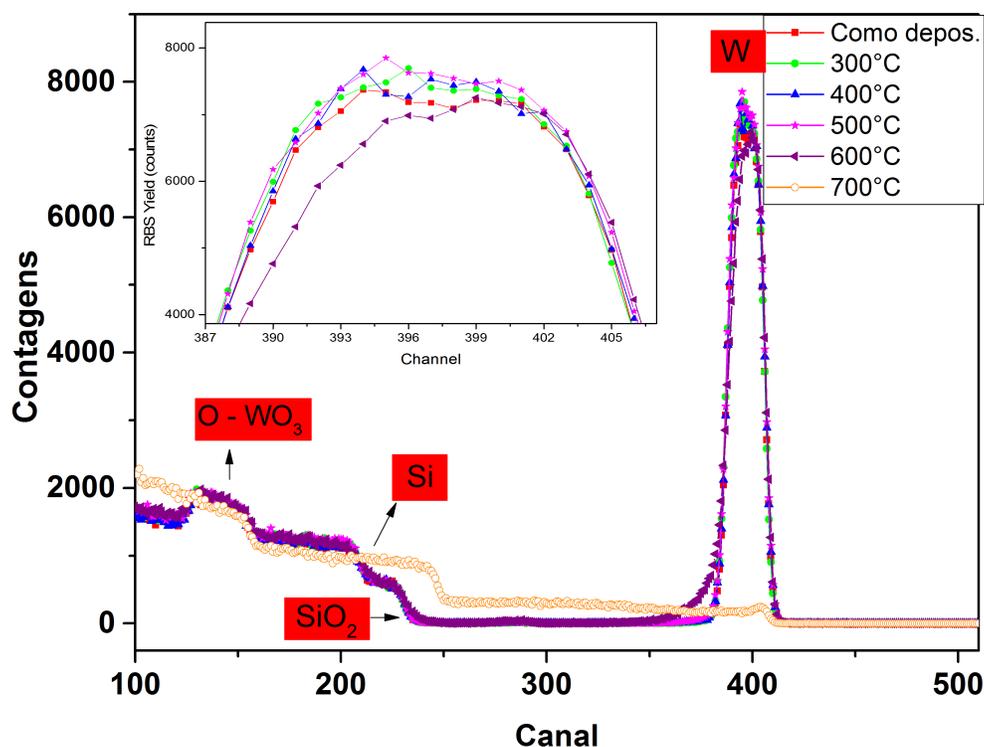
A Fig. 4.16 mostra que o *bandgap* tende a crescer com o aumento da temperatura de recozimento. Este aumento do *bandgap* sugere que vacâncias de oxigênio estão reduzindo durante o recozimento em atmosfera de oxigênio. Estudos indicaram que esse aumento causado pelo excesso de átomos de oxigênio são característicos de defeitos intersticiais [106]. Como resultado, o alargamento do *bandgap* foi observado [107]. De acordo com os resultados extraídos das análises de DRX, houve um relaxamento dos filmes. No entanto, a redução das vacâncias de oxigênio podem ser responsáveis por esse aumento do *bandgap* [103].

Uma redução no *bandgap* foi observada para a amostra a 400 °C, que apresentou um *bandgap* menor do que a amostra como depositada. Esse comportamento comprova que para esse filme houve um aumento da deformação durante o recozimento, como pode ser observado na Fig. 4.6. Subrahmanyam observou um comportamento não sistemático do *bandgap* ao estudar a influência do oxigênio durante a deposição por *sputtering* e atribuiu-o à densidade dos filmes durante a deposição [85].

Para a amostra com tratamento térmico a 700 °C foi realizada medida de reflexão difusa com esfera integradora devido à opacidade e rugosidade da amostra. No entanto, pela medida obtida só foi possível identificar o *bandgap* do silício.

#### 4.1.4 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford

A composição elemental e espessura das amostras foram estimadas utilizando medidas de RBS. A Fig. 4.17 apresenta todos os espectros de RBS medidos para diferentes temperaturas de tratamento térmico em fluxo de oxigênio. O sinal com maior intensidade e número de contagens, entre o canal 380 e 420, é do tungstênio. Entre o canal 210 e 260 encontra-se o sinal do silício e  $\text{SiO}_2$ . As contagens do oxigênio referentes ao  $\text{WO}_3$  são observadas nos canais entre 130 e 160.



**Fig. 4.17:** Espectro de RBS em função do canal para as amostras com tratamento térmico e para a amostra como depositada.

No *inset* da Fig. 4.17 foi possível observar que para o filme com recozimento a 600 °C as contagens são um pouco menores quando comparadas com as dos demais filmes para temperaturas inferiores. Para a amostra com tratamento a 700 °C as contagens do tungstênio foram praticamente zero, o que resultou numa redução na altura do pico, conforme mostra a Fig. 4.17. Mudanças na região do oxigênio e do silício também foram observadas para

essa temperatura. Esse comportamento indica que o  $\text{WO}_3$  começou difundir no substrato. Essa região de interdifusão é chamada de zona de reação [103, 108].

Um processo duplo inicia-se com o recozimento, o óxido de tungstênio começou a sublimar e incorporar no substrato. Esse efeito ficou mais evidente para a amostra a 700 °C. Para temperaturas mais elevadas seria possível observar o mesmo comportamento para o óxido de silício, pois a entalpia negativa de formação dos dois materiais é muito próxima, porém a do  $\text{SiO}_2$  é -910,86 kJ/mol e a do  $\text{WO}_3$  é menor (-842,91 KJ/mol) [109].

Os gráficos na Fig. 4.18 correspondem aos espectros obtidos a partir da simulação RUMP para estimar as espessuras e respectivas composições elementares das amostras. Para ajustar os sinais dos materiais que compõem os filmes, cada amostra foi dividida em 10 camadas, sendo 8 delas referentes ao filme de  $\text{WO}_3$ . A nona camada é referente ao  $\text{SiO}_2$ , e a décima, ao silício. A composição das amostras foi obtida a partir do ajuste pelo RUMP e estão apresentadas na Tab. 4.1.

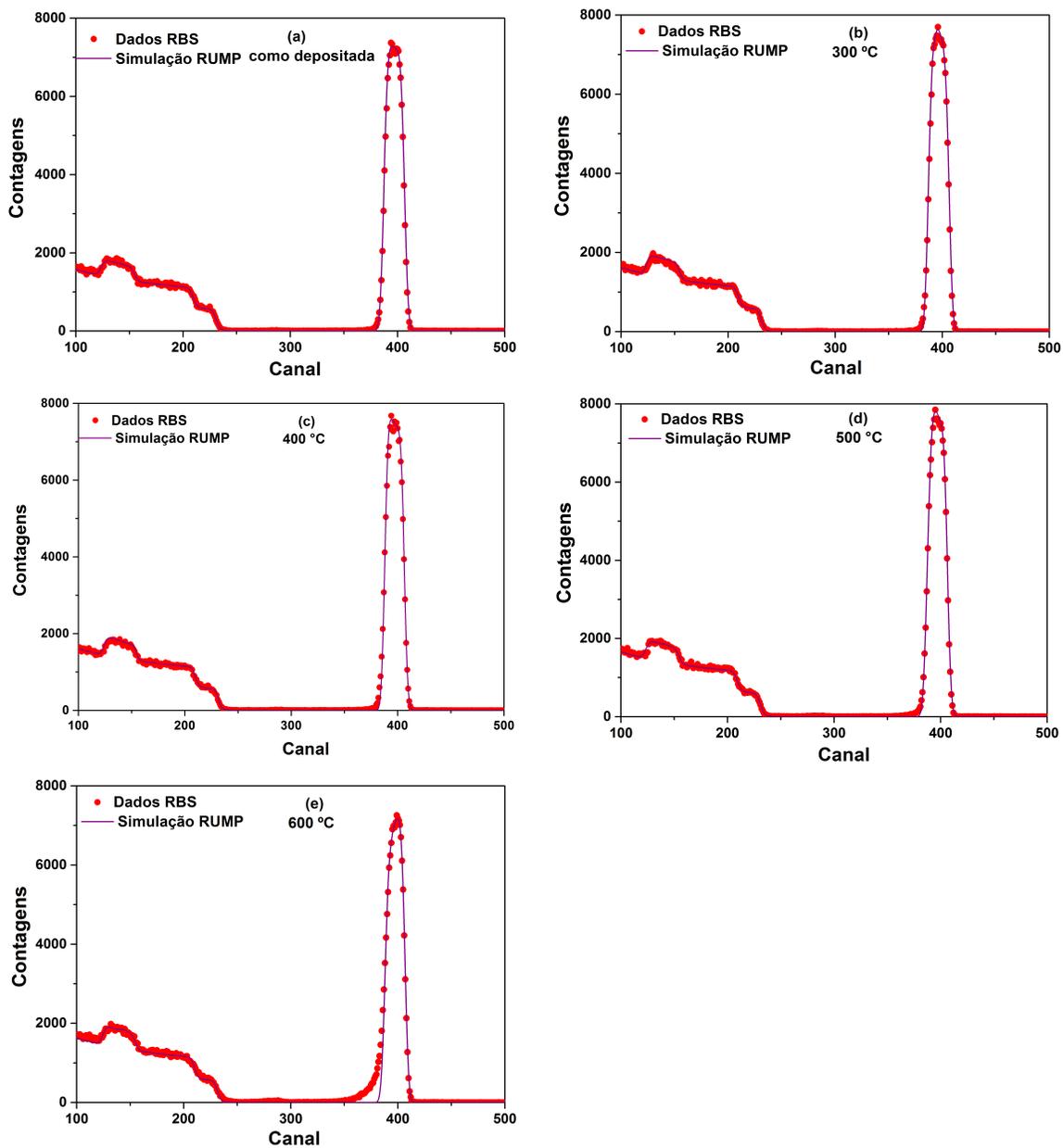
A Fig. 4.18 apresenta os espectros de RBS para a amostra como depositada (a), tratamento térmico a 300 °C (b), 400 °C (c), 500 °C (d) e 600 °C (e). Os pontos em vermelho são os dados experimentais, e a linha contínua roxa é a simulação feita no RUMP [93].

Para a amostra como depositada (a) foi possível ajustar os dados experimentais com o RUMP. A espessura do  $\text{WO}_3$  foi estimada em 50 nm, o que está de acordo com o valor estimado pela taxa de deposição por pulverização catódica. O conteúdo de oxigênio foi estimado em 3,25, conforme mostra a Tab. 4.1. Como essa amostra não foi submetida ao tratamento térmico em fluxo de oxigênio, acredita-se que esse conteúdo de oxigênio maior do que 3 seja decorrente do fluxo de oxigênio durante a deposição por pulverização catódica. Esse valor de oxigênio inicial foi o mesmo para todas as amostras.

Na amostra com recozimento a 300 °C os dados experimentais ficaram em conformidade com o ajuste teórico obtido por RUMP. O conteúdo de oxigênio aumentou através do tratamento térmico pelo período de 4 horas, passando de 3,25 para 3,79. A espessura apresentou uma pequena variação, mas a mesma é aceitável devido ao número de camadas que foram utilizadas, sendo essa variação praticamente nula no ajuste do gráfico.

Para a amostra (c), com tratamento térmico a 400 °C, o conteúdo de oxigênio aumentou para 3,71, e a espessura manteve-se constante. O mesmo comportamento foi observado para a amostra a 500 °C, em que o conteúdo de oxigênio passou para 3,67, sendo ambos maiores do que na amostra (a), mas menores que na amostra (b). Essa redução indica que com temperaturas mais elevadas a incorporação de oxigênio foi menor.

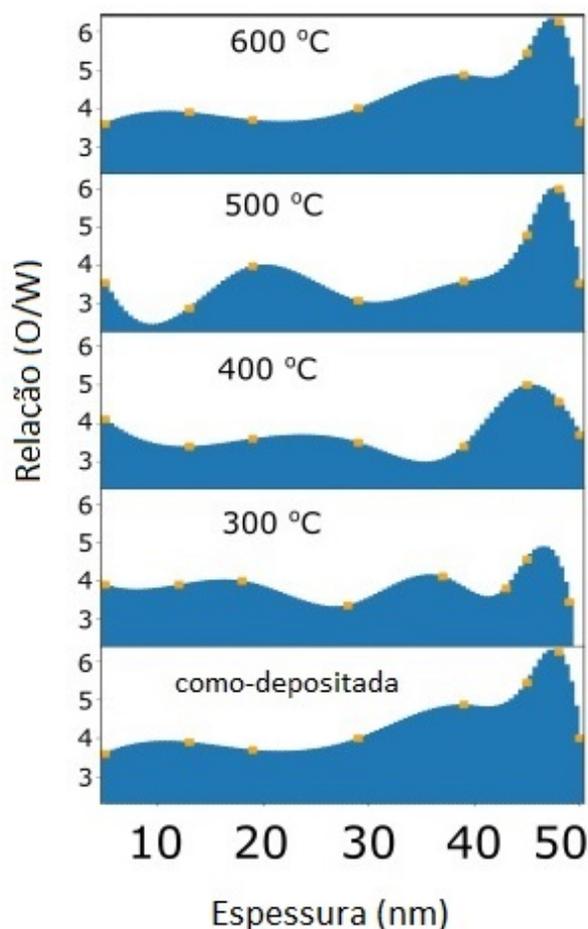
Para a amostra a 600 °C não foi possível ajustar perfeitamente os dados experimentais com a simulação. Observa-se no gráfico um deslocamento para energias mais baixas no canal e uma redução da altura do pico na região do W. Esse comportamento pode ser referente ao início da interdifusão do  $\text{WO}_3$  com o substrato. Com o ajuste, foi possível estimar que



**Fig. 4.18:** *Espectro de RBS para a amostra como depositado (a) e para as amostras que passaram por tratamento térmico em diferentes temperaturas em fluxo constante de oxigênio (b)-(e). Em vermelho, o espectro experimental, e o espectro em roxo representa a simulação RUMP [93].*

o conteúdo de oxigênio aumentou para 3,95 e a espessura permaneceu a mesma. Nessa temperatura os dados experimentais mostraram que o conteúdo de tungstênio diminuiu de 0,98 para 0,94, o que sugere a ocorrência da sublimação do tungstênio já para essa temperatura. No entanto, esse aumento do oxigênio pode não ser real, pois não foi possível ajustar perfeitamente a curva para baixas energias no pico do tungstênio.

Como cada amostra teve a camada de  $\text{WO}_3$  dividida em 8 camadas com espessuras diferentes foi possível estimar, aproximadamente, o perfil de profundidade do oxigênio ao longo dos filmes. Para determinar o perfil foi feita a relação de oxigênio por tungstênio em função da espessura. A Fig. 4.19 mostra a relação entre as quantidades de oxigênio e tungstênio ajustadas no simulador RUMP. Os dados sugerem que há mais oxigênio perto da interface, onde uma camada de óxido misto é esperado [111]. Os dados da Fig. 4.19 também sugerem que temperaturas menores que  $400\text{ }^\circ\text{C}$  podem produzir filmes mais homogêneos [103].



**Fig. 4.19:** a) Estimativa da relação oxigênio-tungstênio em função da profundidade para amostras tratadas em diferentes condições.

A Tab. 4.1 apresenta as espessuras e estequiometrias do  $\text{WO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  obtidas a partir dos espectros de RBS para cada uma das amostras. Os valores foram obtidos pela simulação e uma média ponderada das 8 camadas foi utilizada para obter a estequiometria do  $\text{WO}_3$ . A espessura foi estimada com a soma das 8 camadas. Para a amostra com tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  não foi possível obter um ajuste no RUMP, pois as contagens de tungstênio foram consideravelmente reduzidas devido à interdifusão e à sublimação do material.

Tratamento	Tungstênio	Oxigênio ( $\text{WO}_3$ )	Oxigênio ( $\text{SiO}_2$ )	Espessura (nm) ( $\text{WO}_3$ )	Espessura (nm) ( $\text{SiO}_2$ )
como-depositada	0,98	3,25	2	50	1090
300 $^\circ\text{C}$	0,98	3,79	2,3	51	1090
400 $^\circ\text{C}$	0,98	3,71	2,4	51	1090
500 $^\circ\text{C}$	0,98	3,67	2,1	51	1090
600 $^\circ\text{C}$	0,94	3,95	2,3	51	1090

**Tab. 4.1:** *Estimativa da espessura e composição elementar para o  $\text{WO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  obtida a partir dos espectros de RBS.*

A Tab. 4.1 indica que o conteúdo de oxigênio do  $\text{WO}_3$  apresenta uma tendência positiva com o aumento da temperatura de recozimento quando comparado com a amostra como depositada. Ao observar valores do oxigênio no óxido de silício nota-se que ocorre incorporação de oxigênio no substrato também.

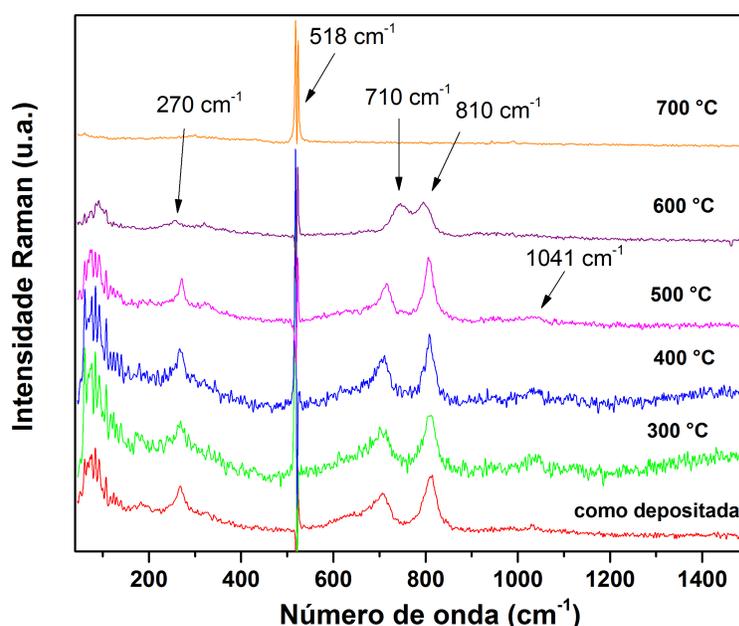
### 4.1.5 Espectroscopia Raman

A Fig. 4.20 apresenta os espectros de Raman para as diferentes temperaturas de recozimento em fluxo de oxigênio. Na região entre  $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  foram identificados os modos de vibração da rede.

O pico próximo a  $270\text{ cm}^{-1}$  está associado com o modo de deformação da rede  $\delta_{(O-W-O)}$ , com oxigênio oscilante. O pico próximo a  $518\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos oxigênios da rede (*O-lattice*), sendo esse pico referente apenas ao substrato. Já o pico em  $710\text{ cm}^{-1}$  está associado ao estiramento  $\gamma_{(O-W-O)}$ , e o pico próximo a  $810\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com o estiramento  $\nu_{(W-O-W)}$  [110]. Em  $1041\text{ cm}^{-1}$  há um pequeno pico que corresponde ao estiramento  $\delta_{(W-OH)}$  [112]. Os picos identificados no espectro de Raman são característicos de amostras com estrutura cristalina monoclinica, confirmando os resultados obtidos no DRX, e estão de acordo com a literatura [110, 112, 113].

Nota-se que para a amostra até  $500\text{ }^\circ\text{C}$  os picos são bem definidos e diferem muito pouco na amplitude e largura à meia altura, o que sugere uma boa cristalinidade da amostra, como observado nas análises de DRX. Com o tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  os picos reduzem a

amplitude e aumentam a largura à meia altura, sugerindo que esta amostra apresenta uma redução na qualidade cristalina, o que foi confirmado pelo DRX. Para a amostra a 700 °C os picos praticamente somem devido à pequena amplitude, comportamento este decorrente da danificação do filme com o tratamento térmico onde diversas regiões da amostra estão sem o filme de  $\text{WO}_3$ .



**Fig. 4.20:** *Espectro Raman dos filmes finos de  $\text{WO}_3$  em função do número de onda para as diferentes temperaturas de recozimento as quais foram submetidas as amostras.*

A quantidade do material *bulk* foi estimada a partir da relação da área do pico em 135  $\text{cm}^{-1}$  e a área do pico em  $\nu$  (W-O-W) [103]. A estimativa quantitativa dos grupos polares na superfície de cada amostra foram obtidos pela relação da área entre os picos correspondentes a 1040  $\text{cm}^{-1}$  e 810  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores de  $R_1$  e  $R_2$  estão apresentados na Tab. 4.2.

O valor de  $R_2$  tende a reduzir com o tratamento térmico, sugerindo que o mesmo reduziu o número de ligações de hidroxilas na superfície da amostra. Observou-se também uma tendência de redução do material *bulk* com o aumento da temperatura. Espera-se que a energia de formação de vacâncias de oxigênio seja negativa [114]. Além disso, esses defeitos foram encontrados na forma de ligações de hidroxilas com hidrogênio intersticial, conforme mostrou o pico em 1041  $\text{cm}^{-1}$ , que reduziu para temperaturas acima de 500 °C.

Sabe-se que a entalpia de desidratação do  $\text{WO}_3$  hidratado é pequena (40 kJ/mol) e que estruturas de tungstato se decompõem formando espécies de óxido de tungstênio. Essa

Temperatura	$\rightarrow 135 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 810 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$	$R_1$	$R_2$
como-depositada	11946,48	7204,12	34544,83	1,66	4,79
300 °C	14118,90	9201,29	7634,00	1,53	0,83
400 °C	12636,57	6332,42	5722,71	1,99	0,90
500 °C	9903,34	6135,61	3550,52	1,61	0,58
600 °C	9371,07	7114,29	3357,43	1,32	0,47

**Tab. 4.2:** Área sob os picos do espectro Raman para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.  $R_1$  é a relação entre os picos próximos a  $135 \text{ cm}^{-1}$  e  $810 \text{ cm}^{-1}$  e os valores  $R_2$  foram obtidos a partir da relação dos picos  $1040 \text{ cm}^{-1}$  e  $810 \text{ cm}^{-1}$ .

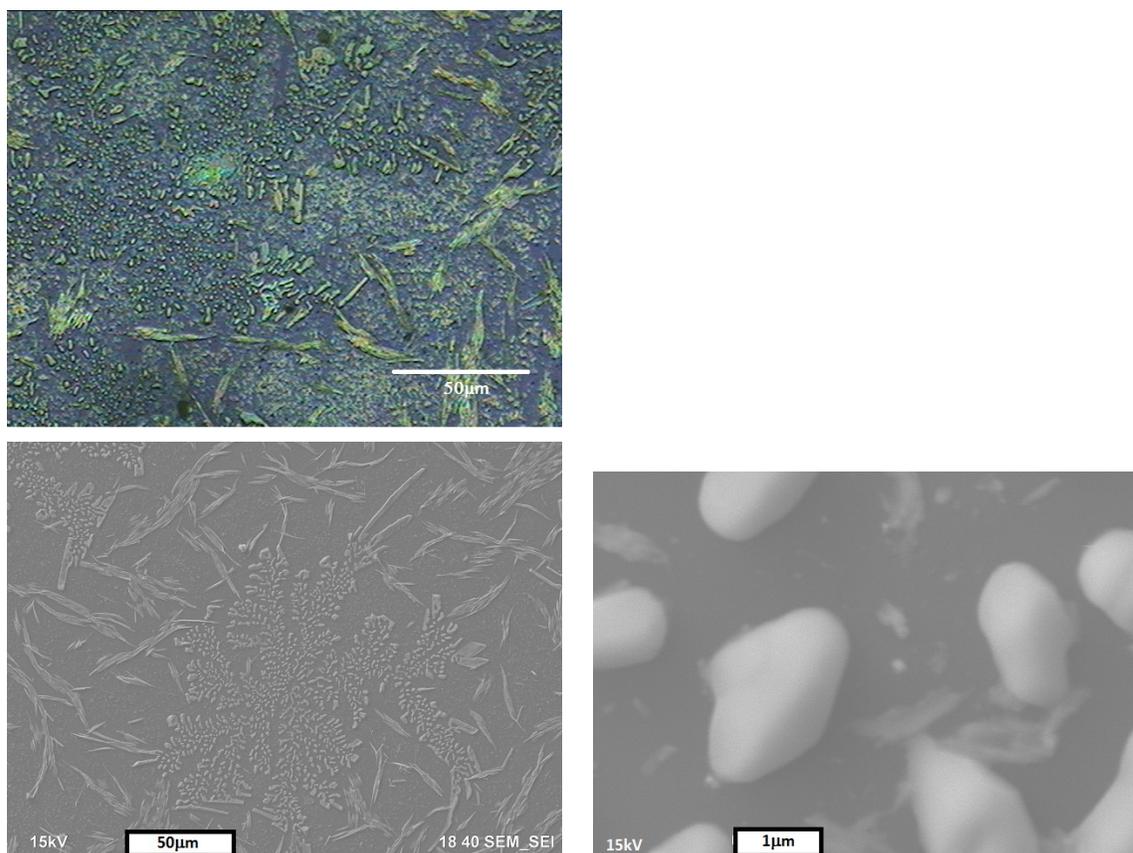
afirmação pode ser observada pela forte redução da razão  $R_2$  para a menor temperatura de tratamento [115].

## 4.2 Tratamento térmico em vácuo

Para avaliar a influência do oxigênio durante o tratamento térmico foi realizado um estudo na amostra como depositada a 500 °C em vácuo por igual tempo de tratamento. Algumas análises e comparações foram realizadas com os dados obtidos.

### 4.2.1 Microscopia óptica e de MEV

A Fig. 4.21 apresenta uma imagem de microscopia óptica em que foi possível observar a superfície da amostra. Nota-se que ela apresenta várias regiões com possível ausência de filme fino de  $\text{WO}_3$  devido ao seu rompimento com o tratamento, semelhante ao comportamento observado para a amostra com tratamento térmico a 700 °C em fluxo de oxigênio, Fig. 4.7 (F).



**Fig. 4.21:** Imagem de microscopia óptica (primeira foto) e imagens de MEV da amostra de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  em vácuo.

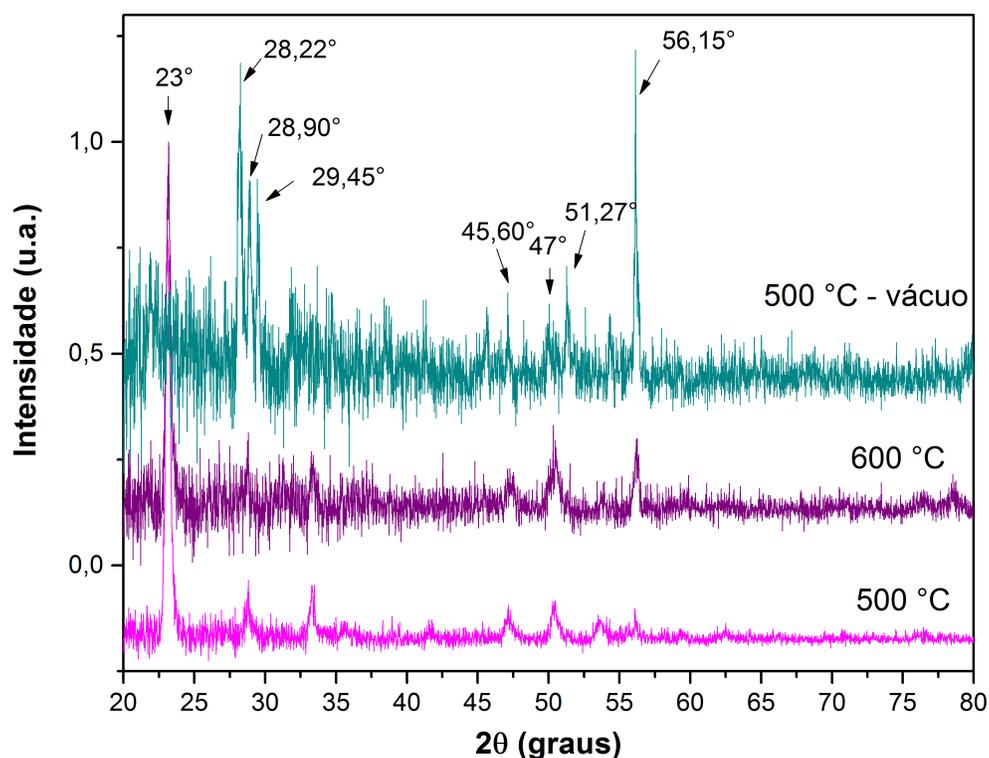
Nas duas imagens de MEV foi possível notar que regiões claras estão presentes em algumas partes da superfície da amostra. Possivelmente, essas regiões sejam aglomerados de tungstênio, conforme identificado no gráfico de perfil analisado na amostra de  $\text{WO}_3$  a  $700^\circ\text{C}$ . Ao analisar as imagens nota-se que a superfície da amostra ficou mais rugosa do que as amostras tratadas em oxigênio, até  $500^\circ\text{C}$ .

### 4.2.2 Difração de raios X

A Fig. 4.22 apresenta o espectro de difração de raios X para a amostra com tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  em vácuo. Para comparação dos picos e estrutura cristalina no gráfico consta os difratogramas das amostras a  $500$  e  $600^\circ\text{C}$  com tratamento térmico em fluxo de oxigênio. Analisando os espectros foi possível notar que alguns picos se repetem,  $28,44^\circ$  ( $112$ ) da fase monoclinica (Materials Project mp-19.033),  $56,15^\circ$  ( $11\bar{6}$ ) e  $51,27^\circ$  ( $2\bar{3}3$ ) da fase triclinica (Materials project mp-69.9364). Próximo a  $28^\circ$  um tripleto foi identificado em  $28,44^\circ$ ,  $28,90^\circ$  ( $21\bar{1}$ ) e  $29,45^\circ$  ( $20\bar{2}$ ), picos característicos das fases monoclinica e triclinica (Materials project mp-69.9364 e mp-19.033).

O tratamento térmico em vácuo resultou numa alteração da fase predominante e orientação preferencial de crescimento do filme, passando de  $22,98^\circ$  para  $56,15^\circ$  na fase triclínica ( $11\bar{6}$ ). O tamanho do cristalito obtido pela quação de Debye-Scherrer, Eq. 3.1, foi de  $55,21$  nm. Nota-se que o valor de FWHM para essa amostra foi de  $0,16^\circ$  e, por isso, um aumento do tamanho de cristalito foi observado nesta amostra. O *strain*, obtido pela Eq. 3.2, está relacionado as tensões de deformação da rede e reduz significativamente para essa amostra tratada em vácuo, o valor obtido foi de  $0,0826$  sugerindo um relaxamento da tensão residual.

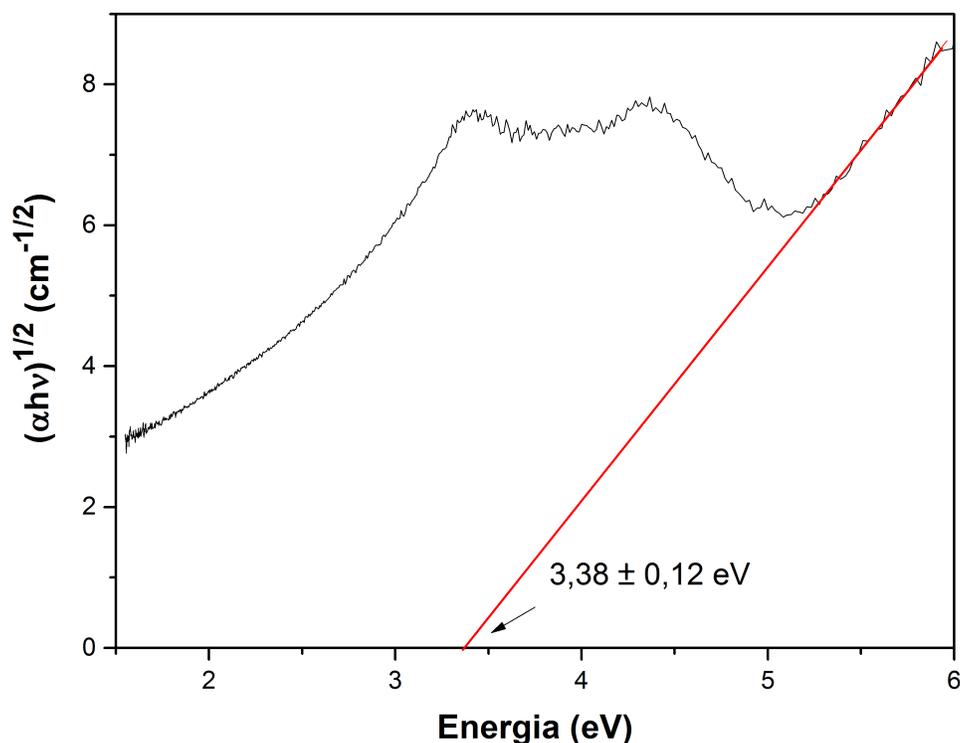
Comparando os processos em fluxo de oxigênio e vácuo foi possível notar que o tratamento térmico em vácuo altera a estrutura cristalina do material em estudo. Observou-se também que número de picos reduzem com o tratamento térmico. A amostra com tratamento térmico em fluxo de oxigênio a  $500^\circ\text{C}$  apresentou picos mais definidos quando comparada com a amostra à mesma temperatura em vácuo.



**Fig. 4.22:** Difratograma de raios X da amostra de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  em vácuo e, para comparação, os difratogramas das amostras a  $500$  e  $600^\circ\text{C}$  em fluxo de oxigênio são apresentadas.

### 4.2.3 *Bandgap óptico para amostra tratada em vácuo*

A análise do *bandgap* para a amostra tratada em vácuo foi obtida por reflexão difusa pelo método Kubelka-Munk e estimado através da extrapolação linear do gráfico de Tauc, aplicando a Eq. 3.7. O *bandgap* extraído foi de 3,38 eV. Para esta amostra o *bandgap* é mais alto que os obtidos para o tratamento em oxigênio. Estudos descritos na literatura apontam para uma redução do *bandgap* quando a amostra contém muitas vacâncias de oxigênio [106]. No entanto, processos como o efeito *Burstein-Moss* podem ter influenciado para o aumento do *bandgap* [116].

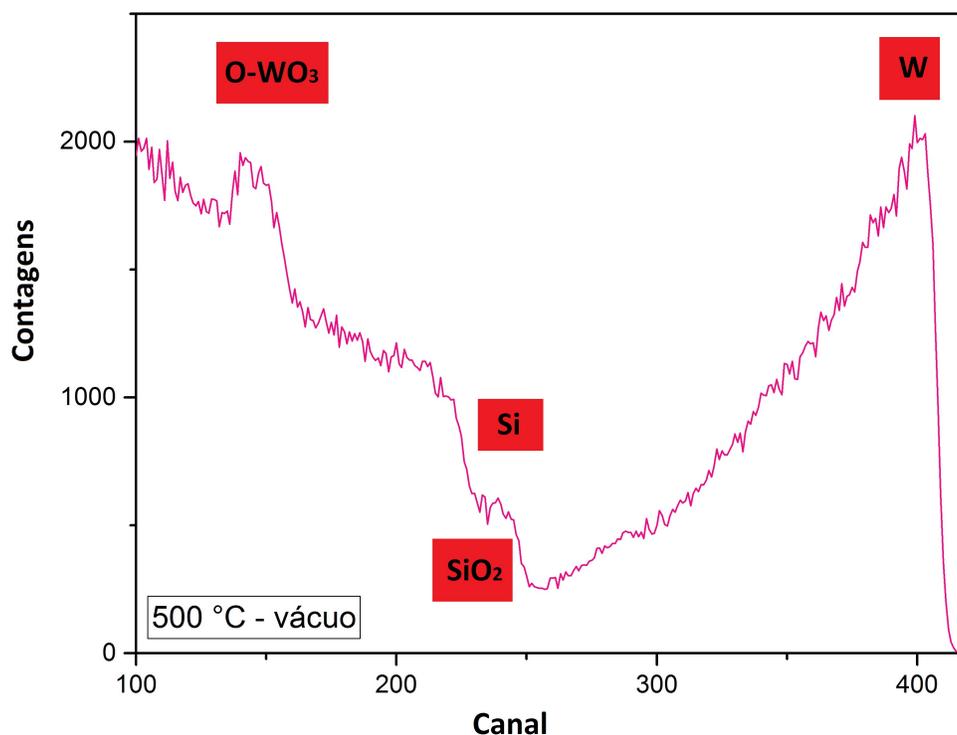


**Fig. 4.23:** Gráfico de Tauc em função da energia do fóton para determinação do *bandgap* a partir da extrapolação linear. O resultado é referente à amostra de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  em vácuo.

### 4.2.4 RBS

O espectro de RBS para a amostra com tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  em vácuo é apresentado na Fig. 4.24. Um comportamento similar a de  $700^\circ\text{C}$  foi observado, em que a interdifusão do  $\text{WO}_3$  com o substrato e a sublimação do material ocorrem, não sendo possível estabelecer um ajuste pelo programa RUMP, de forma a determinar a estequiometria e espessura do material em estudo.

Nota-se que ainda há contagens na região do tungstênio. No entanto, o pico tem um grande alargamento para menores energias, o que caracteriza a região de difusão citada acima.

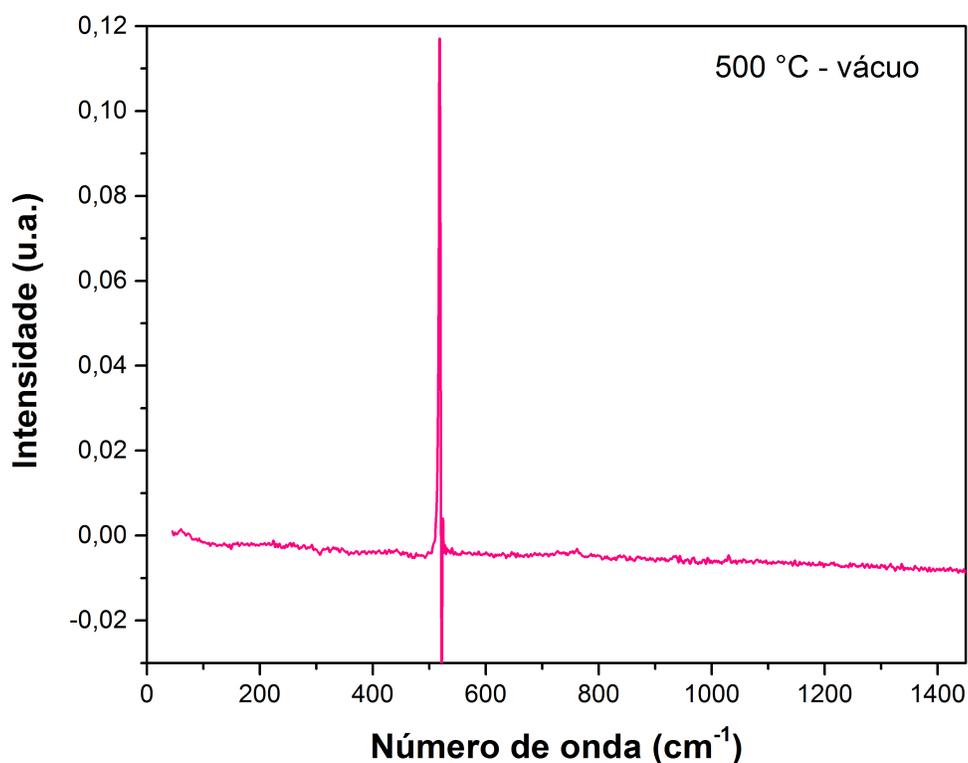


**Fig. 4.24:** Espectro de RBS para a amostra de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  em vácuo.

### 4.2.5 Espectroscopia Raman

Quando a amostra com tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  em vácuo foi analisada por espectroscopia Raman, pouco pode ser concluído. O espectro apresentado na Fig. 4.25 indica apenas as contribuições dos modos vibracionais da rede e o pico mais intenso referente à contribuição do oxigênio para o substrato [110].

Ao comparar as amostras com tratamento térmico em oxigênio com a amostra em vácuo, os resultados sugerem que o oxigênio mantém o filme estruturado até a temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . No tratamento térmico em vácuo a amostra apresenta um filme totalmente rompido com aglomerados de tungstênio, que foi também observado para a amostra a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  em tratamento térmico com oxigênio.



**Fig. 4.25:** *Espectro Raman do filme fino de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  em vácuo.*

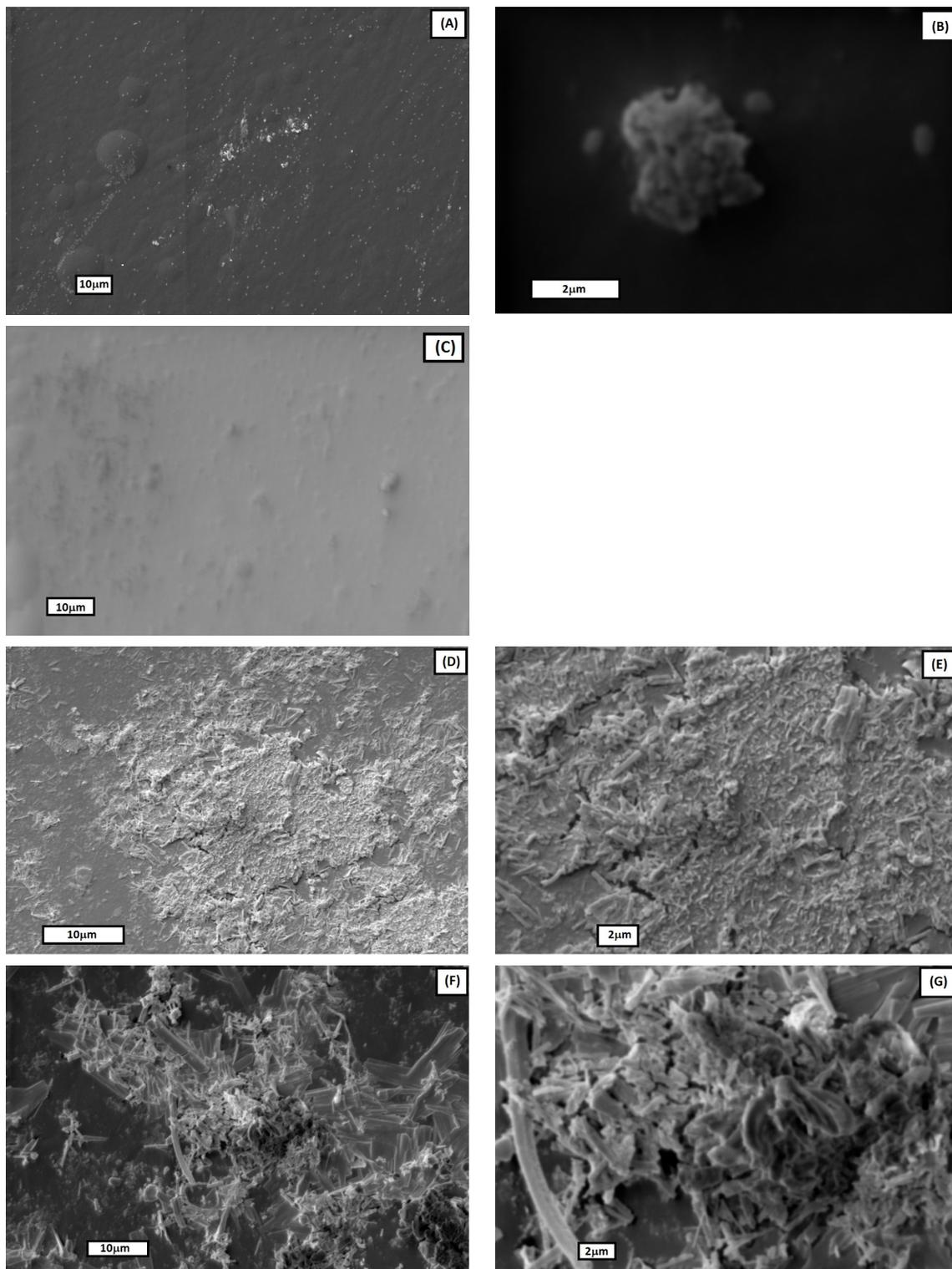
## 4.3 Amostras sintetizadas pelo método sol-gel

### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia foram realizadas nas 4 amostras. No entanto, na amostra com  $30\ \mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  não foi possível capturar uma imagem com maior magnificação. Independente da tensão utilizada, o feixe de elétrons reage com a amostra, danificando a área a ser estudada.

Na Fig. 4.26, a imagem à esquerda apresenta a microscopia de uma área superficial da amostra com uma magnificação menor, e a imagem da direita apresenta uma maior magnificação.

Os pontos mais claros nas imagens são pequenos aglomerados de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Nas imagens (A) e (B), referentes a amostra com  $10\ \mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ , nota-se uma pequena quantidade de partículas claras dispersas na matriz de PVA. Aumentando a magnificação observa-se um pequeno aglomerado de aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$  de diâmetro de partículas de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Os aglomerados ao redor são aparentemente menores. Todavia, todos tem formato arredondado. Na imagem (C) tem-se a microscopia da amostra com  $30\ \mu\text{l}$ , onde os aglomerados permanecem arredondados. Entretanto não foi possível realizar melhor análise sobre essa



**Fig. 4.26:** Imagem de MEV das amostras com  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ . As imagens (A) e (B) são referentes a amostra com 10  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ , a imagem (C) é referente a amostra com 30  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ , (D) e (E) são referentes a amostra com 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  e (F) e (G) referentes a amostra com 70  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ .

amostra.

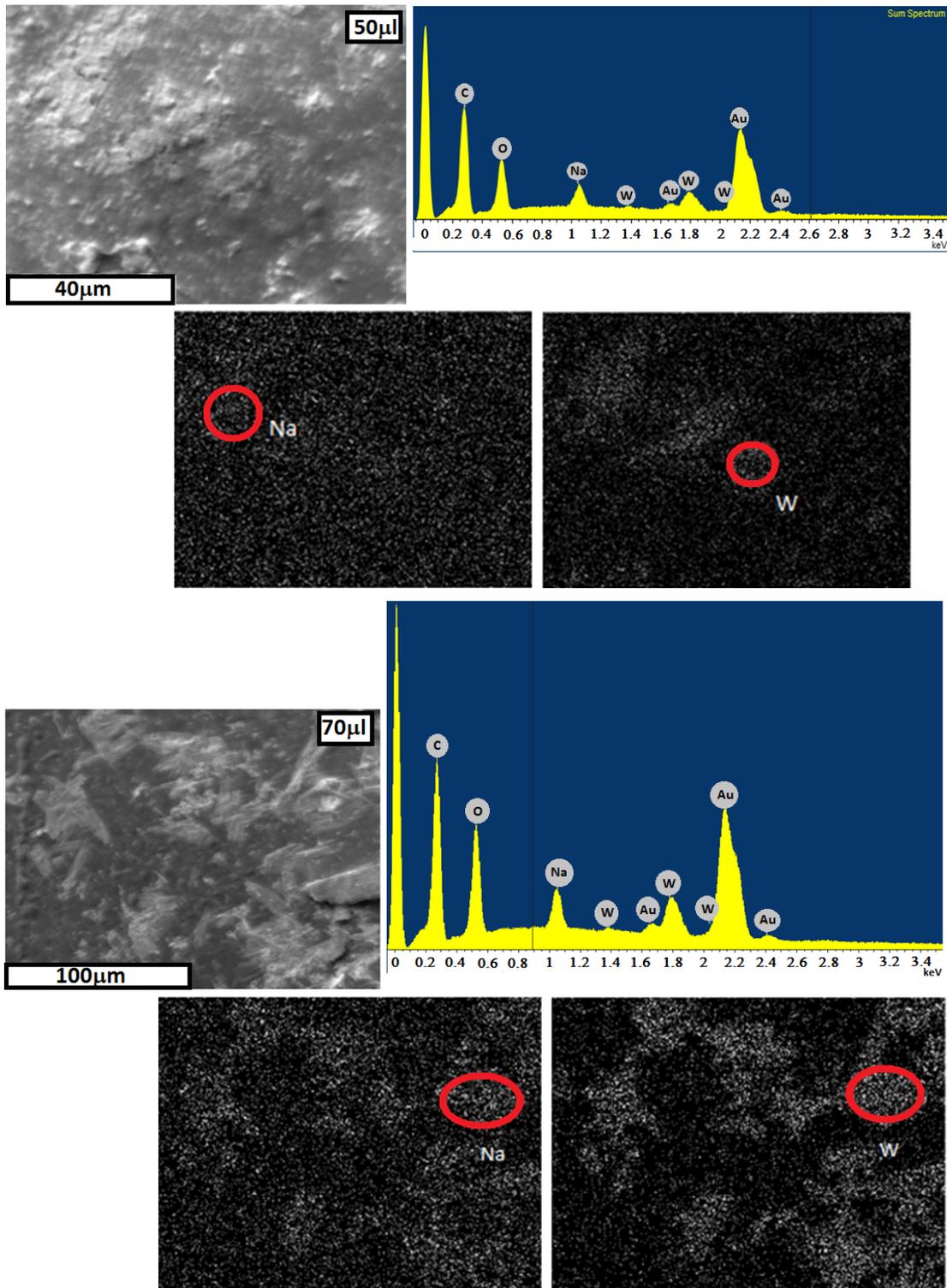
Com o aumento da concentração de  $\text{WO}_3$  para  $50 \mu\text{l}$  observa-se um aumento dos aglomerados de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , que se apresentam na forma de bastões com aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  de comprimento, conforme indica a imagem (E). Analisando a imagem (D) nota-se que pequenas regiões da amostra permanecem sem a presença de  $\text{WO}_3$ , sendo observado apenas o filme de PVA.

Para a concentração de  $70 \mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ , imagens (F) e (G), observa-se que os aglomerados de  $\text{WO}_3$  aumentaram consideravelmente quando comparado com as demais amostras. Os bastões de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  cresceram e variam de  $1 \mu\text{m}$  até  $12 \mu\text{m}$  de comprimento. A largura dos bastões é em torno de  $1 \mu\text{m}$ . Nota-se que o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  está mais concentrado no PVA, de modo a formar aglomerados maiores e em maior quantidade.

Na Fig. 4.27 são apresentadas as análises por EDS, as quais foram obtidos os mapas composicionais de duas amostras. Para a amostra com  $50 \mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  na análise do EDS, identificou-se os sinais do tungstênio, sódio e oxigênio, como esperado. O EDS indica também que a amostra não apresentou contaminantes, visto que não foram detectados sinais de outros materiais que não pertencem a síntese, como por exemplo, cálcio.

O EDS para a amostra de  $70 \mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  identificou a presença dos mesmos elementos da primeira amostra, porém, com maior intensidade do Na e W, devido ao aumento da concentração desses materiais.

Os mapas composicionais das duas amostras foram avaliados para os elementos W e Na. As áreas claras na imagem de MEV representam as regiões com presença de Na e W, conforme mencionado anteriormente. Através dos mapas, também foi possível confirmar que a quantidade de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  aumentou para a amostra de  $70 \mu\text{l}$ . Os círculos vermelhos nos mapas indicam as regiões onde estão os elementos. O elemento Au (ouro) que apareceu no EDS das amostras foram decorrentes da evaporação de Au realizada antes da análise de MEV para que as amostras apresentassem um comportamento condutor e, assim, foi possível analisar os filmes de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$ .



**Fig. 4.27:** *Microscopia eletrônica de varredura com EDS e mapa composicional das amostras com 50 e 70  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$ .*

### 4.3.2 Difração de raios X

A Fig. 4.28 apresenta os picos de difração de raios X para a amostra com 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ . O pico em  $19,42^\circ$  é característico do PVA [35, 117]. Os picos identificados como  $12,9^\circ$ ,  $25,78^\circ$  e  $39,04^\circ$  são referentes ao  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na fase ortorrômbica. Estes picos foram identificados a partir do programa *Crystallographica Serch-Match*.

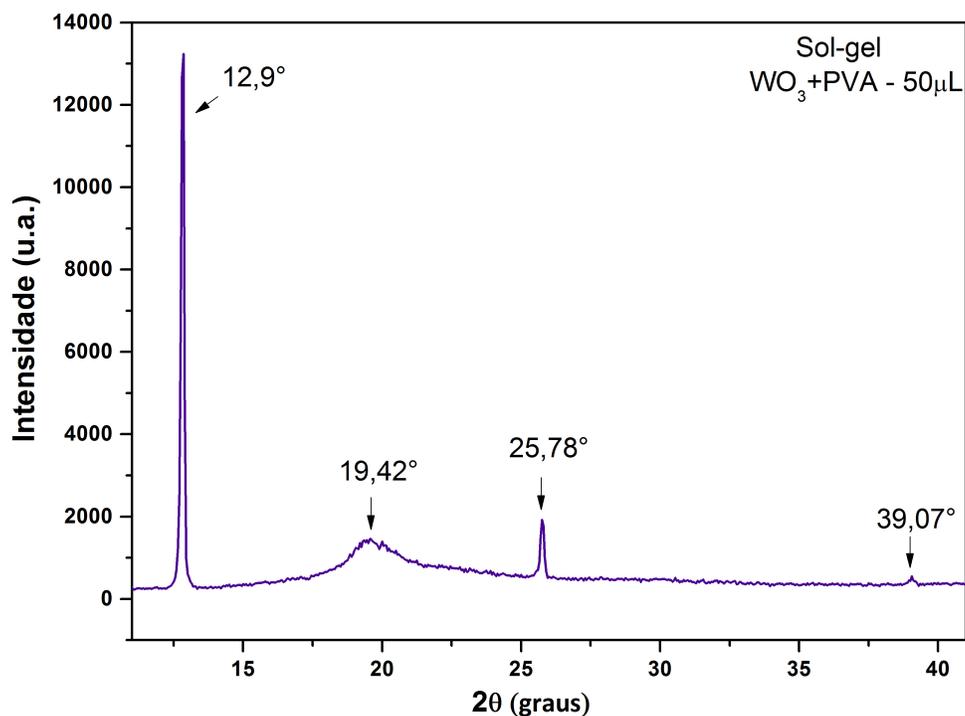


Fig. 4.28: Difratograma de raios X da amostra de PVA com 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ .

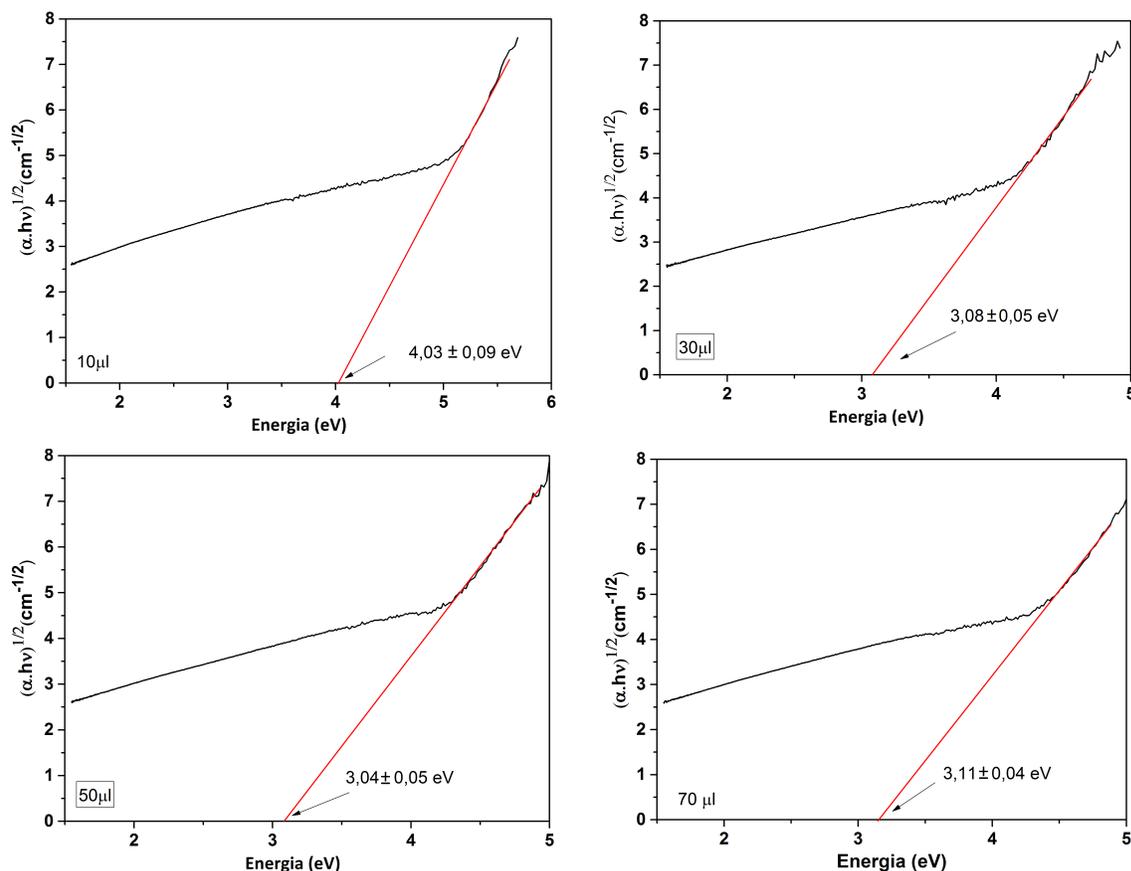
### 4.3.3 Bandgap óptico nas amostras obtidas pelo método sol-gel

Para determinar o *bandgap* foram obtidos os coeficientes de absorção a partir dos dados de transmissão e reflexão difusa. Após determinar o coeficiente de absorção, utilizou-se a Eq. 3.11 e os valores do *bandgap* foram obtidos a partir da eq. 3.7. A Fig. 4.29 apresenta os gráficos de Tauc obtidos para as amostras com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  em função da energia do fóton. Os valores do *bandgap* foram obtidos a partir da extrapolação linear quando  $y=0$ . A incerteza associada ao valor do *bandgap* foi obtida a partir do desvio padrão.

O *bandgap* extraído para a amostra com 10  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  foi de 4,03 eV devido a pequena contribuição de material semiconductor na amostra, prevalecendo o PVA em maior quantidade. O PVA é um isolante e tem um *bandgap* de aproximadamente 6 eV [38].

Para as amostras com 30 e 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  o *bandgap* reduziu consideravelmente para 3,08 e 3,04 eV, respectivamente, o que é esperado conforme a literatura, pois o aumento

da dopagem tende a reduzir o *bandgap* [118]. No entanto, para a amostra com 70  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  o *bandgap* aumentou para 3,11 eV. Esse comportamento indica que nestas amostras o *bandgap* depende de mínimas variações nas condições de síntese.



**Fig. 4.29:** Gráfico do plot Tauc em função da energia do fóton para determinação do *bandgap* a partir da extrapolação linear para as amostras com diferentes  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ .

#### 4.3.4 Termogravimetria (TGA)

A Fig. 4.30 apresenta as curvas de TGA e a sua derivada (DrTGA) para as amostras com concentrações diferentes de  $\text{WO}_3$  em função da temperatura em fluxo de argônio (atmosfera inerte) e ar sintético (atmosfera oxidante). As setas em preto no primeiro gráfico indicam os locais em que ocorreram a perda de massa em função da temperatura.

Para todas as amostras, o primeiro evento começa na temperatura ambiente e vai até  $\sim 200$ - $208$   $^{\circ}\text{C}$ , com diferente perda de massa para cada amostra e atmosfera utilizada, como pode ser observado na Tab. 4.3. O evento 1 corresponde à desidratação do PVA e eliminação de água da superfície das amostras, que pode ter sido adquirida devido à umidade.

O segundo evento que ocorreu em temperaturas entre 200 e 390  $^{\circ}\text{C}$  é referente à reação de desidratação dos grupos  $\text{OH}^-$  do PVA, valor esse que varia de acordo com a concen-

tração. Essa reação de desidratação pode ser acelerada por componentes inorgânicos em híbridos [35]. O terceiro evento é causado pela degradação do PVA, liberando  $\text{CO}_2$ , e pela desidratação do sal de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  e ocorreu em temperaturas entre 360 e 577 °C. O último evento é a parte residual de material que não sofreu decomposição, provavelmente, o material inorgânico  $\text{WO}_3$  [35, 119].

A Tab. 4.3 apresenta a perda de massa no evento 1, que decorreu da desidratação do material e da água presente na superfície da amostra, bem como a massa residual que permaneceu após o processo de evaporação do PVA.

Evento	amostra	Argônio		Ar sintético	
		perda de massa	massa residual	perda de massa	massa residual
1	10 $\mu\text{l}$	12%		9%	
4	10 $\mu\text{l}$		11,3%		11,35%
1	30 $\mu\text{l}$	12%		16%	
4	30 $\mu\text{l}$		16,4%		10,8%
1	50 $\mu\text{l}$	14%		17%	
4	50 $\mu\text{l}$		16%		13%
1	70 $\mu\text{l}$	14%		18%	
4	70 $\mu\text{l}$		16%		10,18%

**Tab. 4.3:** Tabela com valores estimados dos processos de perda de massa e massa residual para as amostra com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  em atmosfera inerte e oxidante.

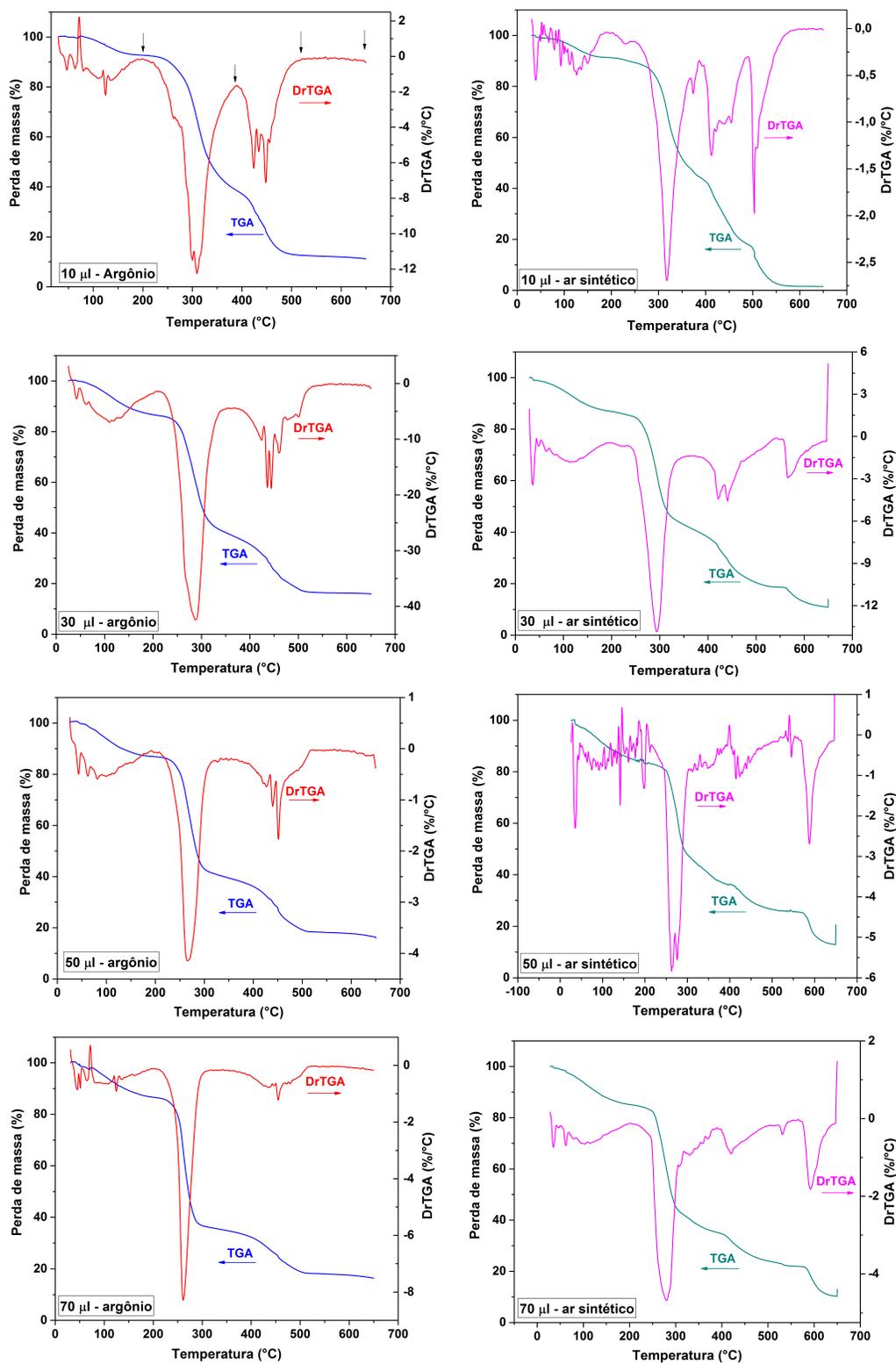


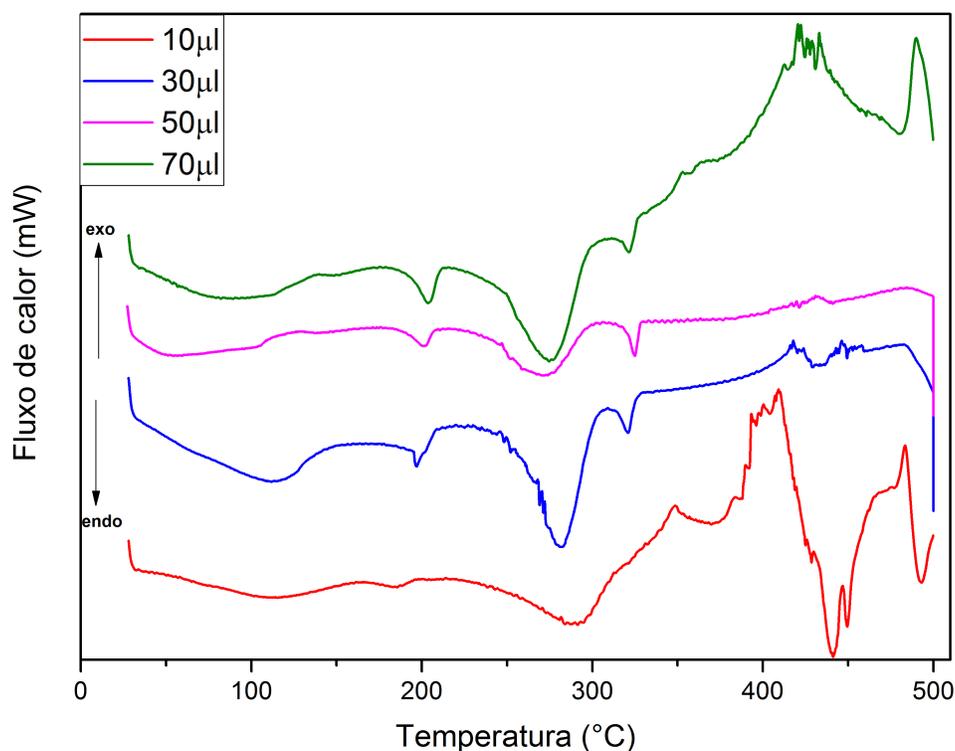
Fig. 4.30: Dados de termogravimetria indicando a perda de massa em função da temperatura para o evento 1 e a massa residual após o processo a decomposição dos materiais até a temperatura de  $650^\circ C$ , para as duas atmosferas que foram submetidos os filmes de PVA com  $\mu l$  de  $WO_3$ .

Os dados apresentados na Tab. 4.3 sugerem que a perda de massa foi maior para as amostras analisadas em atmosfera com ar sintético, restando uma menor quantidade de material residual. Isso ocorreu devido ao ambiente oxidante aumentar as características de auto-ignição, que leva à perda de massa mais rapidamente (combustão latente). Esse comportamento pode ser observado nos gráficos de atmosfera oxidante onde ocorreu um degrau no quarto evento [120,121]. Pela tabela, notou-se que em atmosfera inerte a quantidade de material residual na quarta etapa foi maior, pois não ocorreu o processo de auto-ignição.

### 4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Análises de DSC foram realizadas em todas as amostras, com o objetivo de avaliar as variações nas transições físicas e/ou químicas ocorridas durante os processos de decomposição em função da temperatura. A Fig. 4.31 apresenta o fluxo de calor em função da temperatura para as amostras de PVA com  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ .

Na Fig. 4.31 o primeiro pico endotérmico representa a transição vítrea ( $T_g$ ) do PVA, que é em torno de  $86\text{ }^\circ\text{C}$ , segundo a literatura. A Tab. 4.4 apresenta as temperaturas de transição vítrea para as 4 amostras com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$ , onde se verificou que a  $T_g$  das amostras com 50 e 70  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  é menor quando comparadas com as outras duas concentrações. O comportamento esperado era um aumento nos valores de  $T_g$ , visto que o aumento da concentração de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  no PVA resultaria em um aumento do grau de reticulação do material [40]. A razão para essa redução de  $T_g$  pode ser o aglomerado de nanopartículas de  $\text{WO}_3$  que aumentou. Isso pode fazer com que a interação seja maior entre partículas do que entre partícula e polímero, podendo essas começarem a agir como impurezas no polímero. Esse aglomerado de partículas podem ter reduzido a densidade de reticulação do polímero e com isso diminuiu a temperatura de  $T_g$  [122].



**Fig. 4.31:** *Comportamento do fluxo de calor em função da temperatura para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel com diferentes concentrações de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ .*

As temperaturas de fusão do PVA são apresentadas na Tab. 4.4 para as 4 amostras. Há uma pequena variação na temperatura para filmes com menor quantidade de  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$ , contudo está dentro dos valores apresentados na literatura relacionadas ao PVA. A temperatura esperada seria em torno de 200 °C, porém essa pode depender do grau de hidrólise do material, por exemplo [123].

O pico endotérmico próximo a 280 °C representa a eliminação de água absorvida e evaporação de gases durante o aumento de temperatura, conforme mostraram os resultados de TGA. Na tabela esse pico é definido como ( $T_E$ ) [124].

O pico próximo a 320 °C corresponde à degradação das fibras de PVA [125] ( $T_D$ ). Para a amostra de 10  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  este valor foi maior, em torno de 345 °C, que pode decorrer de maior quantidade de PVA e pequena concentração de  $\text{WO}_3$ .

A transição de fase do  $\text{WO}_3$  é caracterizada por dois picos exotérmicos. O pico próximo a 420 °C ( $T_{c1}$ ) e o pico próximo a 490 °C ( $T_{c2}$ ). Os valores são bem próximos, independente da concentração de material, o que indica que o polímero foi removido e que o material inorgânico começou a mudança de fase nessa faixa de temperatura [126–128]. Esse resultado corrobora os dados de TGA, que mostraram que nessa faixa de temperatura o polímero já teria sido removido, restando apenas  $\text{CO}_2$  aprisionado no  $\text{WO}_3$  e o material inorgânico [35].

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$(T_E)$ (°C)	$T_D$ (°C)	$T_{c1}$ (°C)	$T_{c2}$ (°C)
10 $\mu$ l	109	186,9	292	348	406	480
30 $\mu$ l	110	196,8	281	321	419	483
50 $\mu$ l	61	201,44	273	324	430	482
70 $\mu$ l	86	203,33	274	321	422	489

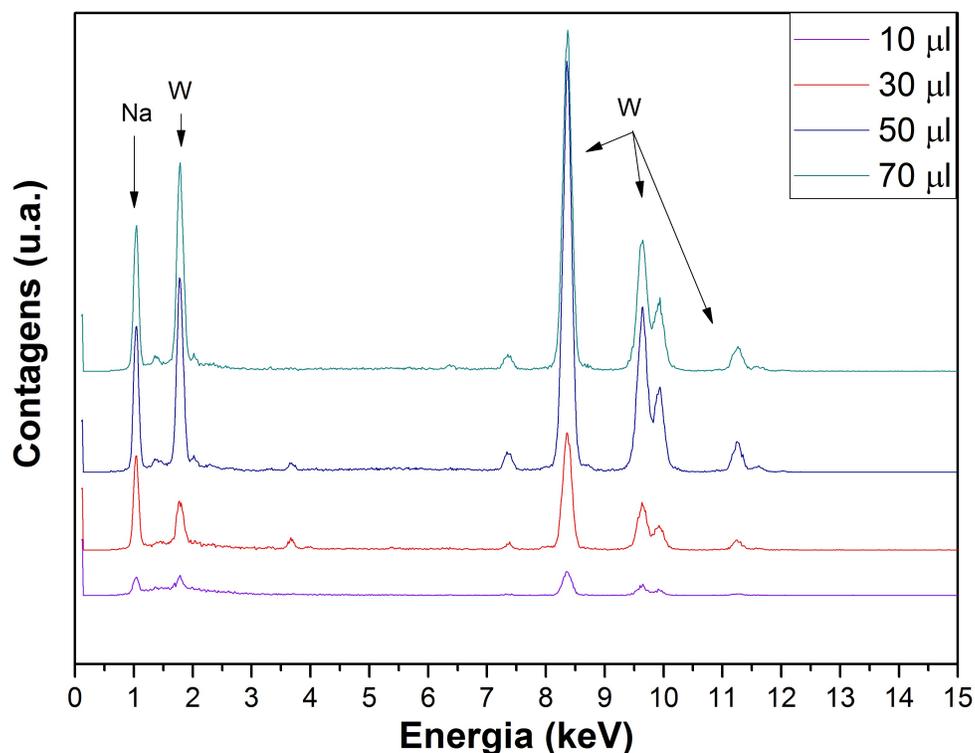
**Tab. 4.4:** Tabela com as temperaturas de transição extraídas dos gráficos de DSC.

### 4.3.6 Emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE)

As análises de PIXE foram realizadas nas 4 amostras de PVA dopadas com  $\mu$ l de  $WO_3$  a fim de obter os elementos presentes nas amostras. O espectro qualitativo dos picos de raios X característicos para identificação dos elementos presentes nas amostras estão apresentados na Fig. 4.32.

Ao analisar a Fig. 4.32 identificou-se 4 picos característicos do tungstênio em 1,79 keV pertencentes a camada  $M_\alpha$ , 8,39 keV da camada  $L_{\alpha 2}$ . Os picos em 9,63 e 9,91 keV são das camadas  $L_{\beta 1}$  e  $L_{\beta 2}$ , respectivamente. O pico em 11,22 pertencente a camada  $L_\gamma$  [129]. O pico em 1,01 keV foi identificado como do elemento sódio na camada  $K_{\alpha 2}$  [130].

Os dados de quantificação dos elementos que compõem as amostras são apresentados na Tab. 4.5 de acordo com a concentração de  $WO_3$ . Estes valores foram extraídos a partir do programa GuPix. Nota-se que a concentração de sódio aumentou com o aumento da quantidade de  $\mu$ l de  $WO_3$  na síntese. Com relação ao tungstênio o aumento foi observado para a amostra até 50  $\mu$ l de  $WO_3$ . No entanto, para a amostra com 70  $\mu$ l de  $WO_3$  a concentração de tungstênio foi menor quando comparado com a de 50  $\mu$ l. Esse resultado pode ser devido à região da amostra analisada ter menor concentração de  $WO_3$  quando comparada a outra região estudada por microscopia, EDS e mapas composicionais. Os demais métodos de caracterização utilizados para essa amostra apontaram que a concentração de  $WO_3$  para a amostra de 70  $\mu$ l de  $WO_3$  + PVA foi maior nessa amostra.



**Fig. 4.32:** Gráfico de contagens de raios X em função da energia das amostras com  $\mu\text{l}$  de  $\text{WO}_3$  com identificação de alguns elementos presentes na amostra.

Amostra	Na (ppm)	Cl (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	W (ppm)
10 $\mu\text{l}$	$2.979 \pm 8,26$	#	0	#	$67,38 \pm 22,84$
30 $\mu\text{l}$	$14.823 \pm 3,56$	#	$95,19 \pm 64,80$	$164,1 \pm 21,14$	$331,2 \pm 6,2$
50 $\mu\text{l}$	$22.278 \pm 2,95$	$136,1 \pm 25,69$	$70,44 \pm 23,21$	#	$1.125 \pm 2,85$
70 $\mu\text{l}$	$22.451 \pm 2,93$	#	#	#	$960,02 \pm 3,27$

**Tab. 4.5:** Concentração dos elementos presentes no material em análise determinados por PIXE para as amostras com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  dispersos na matriz do PVA.

Analisando a Tab. 4.5 observou-se que alguns elementos como, por exemplo, o cloro estão presentes em algumas amostras com diferentes concentrações. O # na tabela significa elementos que estão abaixo do limite de detecção para aquela amostra. Os elementos identificados acima do limite de detecção em algumas amostras são contaminantes. Esses podem ser recorrentes do processo de síntese ou até mesmo ter origem nos precursores que foram utilizados. Os contaminantes não foram identificados nas análises de MEV e EDS, no entanto, o PIXE é uma técnica mais sensível e possibilitou identificar com maior facilidade alguns materiais.

## Capítulo 5

# Conclusões

Esta Tese consta de um estudo com dois métodos de síntese de amostras de  $\text{WO}_3$  com diferentes parâmetros modificados em cada método. Inicialmente foram apresentados os estudos referentes as amostras depositadas por pulverização catódica com diferentes pressões. Após, a amostra escolhida passou por tratamento térmico em diferentes temperaturas em fluxo de oxigênio e para comparação uma amostra tratada em vácuo foi obtida. Já o segundo método de síntese foi o sol-gel e as amostras foram obtidas com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$ .

Ambas as sínteses realizadas nesta Tese resultaram em filmes com nanopartículas de  $\text{WO}_3$  de boa qualidade que possibilitam o uso dessas técnicas para diferentes aplicações tecnológicas.

No primeiro processo de síntese apresentado neste estudo foram obtidas amostras por pulverização catódica e posterior tratamento térmico que apresentaram filmes cristalinos para temperaturas até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , onde o tratamento térmico induziu a formação uma nova fase com estrutura cristalina triclinica juntamente com a estrutura monoclinica obtida desde a deposição. O tratamento não interferiu na orientação preferencial de crescimento, sendo a orientação no pico em (002). No entanto, o aumento de temperatura para  $700\text{ }^\circ\text{C}$  modificou a superfície da amostra, tornando-a fortemente texturizada.

Pela análise de AFM e MEV foi possível concluir que o oxigênio manteve o filme estruturado e evitou uma forte nucleação dos grãos com o aumento da temperatura, visto que o tamanho do grão pouco varia para temperaturas até  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Para temperaturas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  começou a ocorrer o rompimento do filme e o aumento do tamanho de grão, característica essa, que dificulta o uso desses materiais para aplicações. Visto que, decorrente do rompimento do filme começou a se formar apenas aglomerados de tungstênio sobre o substrato.

O tratamento térmico em fluxo de oxigênio permitiu a incorporação de do mesmo nos filmes, mas a tendência foi uma maior agregação a temperaturas mais baixas de tratamento, o que indica que a temperatura influencia neste processo. Notou-se que em temperaturas mais elevadas começou a ocorrer a interdifusão do tungstênio no substrato e a sublimação

do mesmo. Esse comportamento foi observado pelo alargamento no canal do tungstênio para baixas contagens.

Ao comparar os tratamentos térmicos em fluxo de oxigênio com a amostra tratada a 500 °C em vácuo foi possível concluir que o oxigênio tende a incorporar no filme e mantê-lo estruturado para temperaturas mais elevadas. Esse comportamento pôde ser observado nas imagens de MEV e nos dados de RBS e Raman, onde o sinal da amostra tratada em vácuo é característico de amostra fortemente texturizada. Com isso, pode-se concluir que o oxigênio, ao ser agregado ao filme, evitou seu rompimento quando temperaturas mais elevadas foram estudadas.

Com os filmes obtidos com o tratamento térmico até 500 °C em fluxo de oxigênio pode-se concluir que estes são favoráveis para o desenvolvimento de eletrodos com uma superfície uniforme e com alta concentração de oxigênio sem alterar a cristalinidade da amostra. Os átomos de oxigênio contribuem como defeitos intersticiais que podem facilitar a intercalação/desintercalação de íons de lítio.

Já no estudo das amostras obtidas pelo método sol-gel os resultados de MEV mostraram que as nanopartículas de  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3$  ficaram distribuídas de forma não uniforme na matriz de PVA. Para o filme com 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3$  notou-se que as nanopartículas de  $\text{WO}_3$  apresentaram aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro em forma esférica. Com o aumento da concentração de  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3$  as imagens de MEV indicaram uma maior agregação de nanopartículas de  $\text{WO}_3$  na matriz de PVA, conforme esperado. A forma das nanopartículas sofreram alteração para as dopagens com 50 e 70  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3$ , passaram da forma esférica para bastões devido a incorporação de uma maior quantidade do semicondutor. Notou-se também que os filmes apresentaram maiores aglomerados de  $\text{WO}_3$ .

A síntese pelo método sol-gel formou filmes flexíveis e transparentes. Pela análise de DRX comprovou-se que, para a amostra com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$ , um filme cristalino de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  se formou na fase ortorrômbica. Indicativo de que neste processo de síntese obteve-se filmes de PVA com nanopartículas de  $\text{WO}_3$ . Durante o processo de síntese foi preciso reduzir a quantidade de água no processo de dissolver os  $\mu\text{L}$  de  $\text{WO}_3$  no PVA para que a secagem fosse mais eficaz e rápida.

Este método de síntese contribuiu para a redução do *bandgap* do material, que é uma característica muito favorável para o uso dos filmes para absorver energia solar. Foi observado também que o PVA se mantém estável até, aproximadamente, 200 °C o que contribui para evitar a degradação do filme quando exposto ao ambiente.

Com as amostras obtidas pelo método sol-gel com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  foram obtidos filmes transparentes de  $\text{WO}_3 + \text{PVA}$  com boa estabilidade térmica e melhora do *bandgap* com a incorporação de  $\text{WO}_3$  que pode facilitar a aplicação desses filmes para células solares ou eletrodos em células solares sensibilizadas por corante.

Com este trabalho, mostrou-se que a síntese dos filmes de  $\text{WO}_3$  pode ser obtida pelos dois métodos estudados. Além disso, foram investigados os efeitos da variação de alguns parâmetros experimentais em cada método. Os filmes obtidos exibem características específicas, como excesso de oxigênio nas amostras com tratamento térmico e redução do *bandgap* para filmes com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  que podem ser exploradas para várias aplicações em potencial deste material em estudo.

## Capítulo 6

# Apêndice

### 6.1 Producing Oxygen-rich WO<sub>3</sub> Thin Films by Post-Deposition Thermal Annealing

Artigo aceito para publicação na revista *Materials Research Express* sobre o tratamento térmico realizado nas amostras depositadas por pulverização catódica.

DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0fc3>

#### Producing Oxygen-rich WO<sub>3</sub> Thin Films by Post-Deposition Thermal Annealing

S. E. Nunes, L. C. Matte, C. R. da Cunha\*

E-mail: [creq@if.ufrgs.br](mailto:creq@if.ufrgs.br)

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

**Abstract.** Non-stoichiometric oxygen-rich monoclinic tungsten oxide (WO<sub>3+x</sub>) thin films have been produced by RF sputtering on SiO<sub>2</sub> substrates. The films were annealed at temperatures between 300 °C and 700 °C for 4 hours in a pure oxygen atmosphere after deposition. The crystal structure and chemical composition of the films were studied in detail via grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Raman spectroscopy. Their surface properties were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Optical properties were accessed via ellipsometry. Results indicate that the annealing procedure relaxes the crystal structure and increases the surface roughening. An increase of bandgap, surface texturization and fragments of a triclinic phase are observed as consequences.

*Keywords:* WO<sub>3</sub>, annealing, GIXRD, RBS.

Submitted to: *Mater. Res. Express*

**Fig. 6.1:** *Resumo do artigo publicado*

# Referências Bibliográficas

- [1] EPE Empresa de Pesquisa Energética. *Balanço Energético Nacional: Relatório Síntese*. 2018.
- [2] NREL National Renewable Energy Laboratory. *Renewable Energy Data Book*. NREL, 2017.
- [3] Haidong Zheng, Yasuhiro Tachibana and Kourosch Kalantar-zadeh. *Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO<sub>3</sub>*. *Langmuir* v. 26, n. 24, p. 19148–19152, 2010.
- [4] Ziyue Zhang, Mahmood haq, Zhen Wen, Zhizhen Ye, Liping Zhu. *Ultrasensitive ppb-level NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> hollow nanosphers doped with Fe*. *Applied Surface Science*, v. 434, p. 891-897, 2018.
- [5] Akbar I. Inamdar, Harish.S. Chavan, Abu Talha Aqueel Ahmed, Sangeun Cho, Jongmin Kim, Yongcheol Jo, Sambhaji M. Pawar, Youngsin Park, Hyungsang Kim, Hyunsik Im. *Nanograin tungsten oxide with excess oxygen as a highly reversible anode material for high-performance Li-ion batteries*. *Materials Letters*, v. 215, p. 233-237, 2018.
- [6] Kim, T. S., Kim, Y. B., Yoo, K. S., Sung, G. S. and Jung, H. J. *Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO<sub>3</sub> thin films as an NO<sub>x</sub> gas sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 62 n. 2, p. 102–108, 2000.
- [7] Kaler, V., Pandel, U., and Duchaniya, R. K. *Development of TiO<sub>2</sub>/PVA nanocomposites for application in solar cells*. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 2, p. 6279-6287, 2018.
- [8] IPCC. *Intergovernmental Panel on Climate Change Climate Change 2014 Synthesis Report*, Disponível em (<http://www.ipcc.ch/index.htm>) acessado em 05 de dezembro de 2015.
- [9] Carlo Alberto Bignozzi, Stefano Caramori, Vito Cristino, Roberto Argazzi, Laura Medac and Alessandra Tacca. *Nanostructured photoelectrodes based on WO<sub>3</sub>: applications to photooxidation of aqueous electrolytes*. *Chemical Soc. Rev.*, v. 42, p. 2228-2246, 2013.

- [10] Wen-Jing Li, Zheng Wen Fu. *Nanostructure WO<sub>3</sub> thin film as a new anode materials for lithium-ion batteries*. Applied Surface Science, v. 256, p. 2447-2452, 2010.
- [11] Haidong Zheng, Jian Zhen Ou, Michael S. Strano, Richard B Kaner, Aman Mitchell and Kalantar-Zadeh. *Nanostructured Tungsten Oxide Properties, Synthesis and Applications*. Advanced Functional Materials, v. 21, n. 12, p.2175-2196, 2011.
- [12] Cecilia Chacón, Manuel Rodríguez-Pérez, Gerko Oskam, Geonel Rodríguez-Gattorno. *Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> polymorphs: monoclinic, orthorhombic and hexagonal structure*. Journal Material Science: Mater Electron, v. 25, n. 8 p.5526–5531, 2014.
- [13] D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. N. Rodin, and V. E. Borisenko. *Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics, v. 108, n. 9, p. 093713, 2010.
- [14] Washizu, E. Yamamoto, A. Y.Abe, M.Kawamura, K.Sasaki. *Optical and eletrochromic properties of RF reactively sputtering WO<sub>3</sub> films*. Solid State Ionics, v. 165, p. 175-180, 2003.
- [15] Isabela Alves de Castro. *Síntese de WO<sub>3</sub> e de heteroestruturas WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> pelo método de oxidação por pedóxido e avaliação do potencial como fotocatalisador*. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2012.
- [16] Mohamed El-Nouby. *Structure Control and Characterization of Tungsten Oxide Nanoparticles by Aqueous Solution Methods*. Tese de doutorado, Osaka University, Osaka, 2014.
- [17] Yang, J., Lim, H., Han, S. *Influence of binders on the sensing and electrical characteristics of WO<sub>3</sub> -based gas sensors*. Sensors and Actuators B, v. 60, p. 71-77, 1999.
- [18] Cantalini, C., Sun, H. T., Faccio, M., Pelino, M., Santucci, S., Lozzi, L., Passacantando, M. *NO<sub>2</sub> sensitivity of WO<sub>3</sub> thin film obtained by high vacuum thermal evaporation*. Sensors and Actuators B, v. 31, p.81-87, 1996.
- [19] Lee, K. D. *Deposition of WO<sub>3</sub> thin films by the sol-gel method*. Thin Solid Films, v. 302, p. 84-88, 1997.
- [20] Simona Badilescu and P.V.Ashrit. *Study of sol-gel prepared nanostructured WO<sub>3</sub> thin films and composites for electrochromic applications*.Thin Solid Films, v. 158, p. 187-197, 2003.

- [21] Bin Yang, Yingjie Zhang, Elizabeth Drabarek, Piers R. F. Barnes and Vittorio Luca. *Enhanced Photoelectrochemical Activity of Sol-Gel Tungsten Trioxide Films through Textural Control*. Chem. Mater., v. 19, n.23, p. 5664-5672, 2007.
- [22] Derya Deniz, David J. Frankel, Robert J. Lad. *Nanostructured tungsten and tungsten trioxide films prepared by glancing angle deposition*. Thin Solid Films, v. 518, p. 4095-4099, 2010.
- [23] Kunquan Hong, Maohai Xie and Huasheng Wu. *Tungsten oxide nanowires synthesized by a catalyst-free method at low temperature*. Nanotechnology, v. 17, n. 19, p. 4830-4833, 2006.
- [24] Zhifu Liu, Toshinai Yamazaki, Yanbai Shen, Toshio Kikuta, Noriyuki Nakatani. *Influence of annealing on microstructure and NO<sub>2</sub>-sensing properties of sputtered WO<sub>3</sub> thin films*. Sensors and Actuators B, v. 128, n.8 p.173-178, 2007.
- [25] M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, X. Correig. *Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO<sub>3</sub> thin-film sensors*. Sensors and Actuators B, v. 105, p.271-277, 2005.
- [26] Kwang-Soon Ahn, Se-Hee Lee, Anne C. Dillon, C. Edwin Tracy, and Roland Pitts. *The effect of thermal annealing on photoelectrochemical responses of WO<sub>3</sub> thin films*. Journal of Applied Physics, v. 101, p. 093524-093528, 2007.
- [27] C. Chananonawathorn, S. Pudwat, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan, K. Aiempnanakit. *Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtering WO<sub>3</sub> Films*. Procedia Engineering, v. 32, p. 752-758, 2012.
- [28] C Bittencourt, R Landers, E Llobet, G. Molas, X Correig, M. A. P. Silva, J. E. Sueiras and J Calderer. *Effects of Oxygen Partial Pressure and Annealing Temperature on the Formation of Sputtering Tungsten Oxide Films*. Journal of the Electrochemical Society, v. 149, n.3, p. H81-H86, 2002.
- [29] Tao Zhu, Meng Nan Chong, Eng Seng Chan and Joey D.Ocon. *Evaluation of Nitrogen Doping of Tungsten Oxide for Photoelectrochemical Water Splitting*. J. Phys. Chem. C, v. 112, p. 5213-5220, 2008.
- [30] Amit Kumar Chawla, Sonal Singhal, Hari Om Gupta, Ramesh Chandra. *Influence of nitrogen doping on the sputter-deposited WO<sub>3</sub>/NiWO<sub>4</sub> films*. Thin Solid Films, v. 518, p. 1430-1433, 2009.

- [31] Saleem, M., Al-Kuhaili, M. F., Durrani, S. M. A., Hendi, A. H. Y., Bakhtiari, I. A., and Ali, S. *Influence of hydrogen annealing on the optoelectronic properties of WO<sub>3</sub> thin films*. Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 12343–12351, 2015.
- [32] Wang, G., Ling, Y., Wang, H., Yang, X., Wang, C., Zhang, J. Z., and Li, Y. *Hydrogen-treated WO<sub>3</sub> nanoflakes show enhanced photostability*. Energy and Environmental Science, v. 5, p. 6180-6187, 2012.
- [33] Cheng, L., Hou, Y., Zhang, B., Yang, S., Guo, J. W., Wu, L., and Yang, H. G. *Hydrogen-treated commercial WO<sub>3</sub> as an efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells*. Chemical Communications, v. 49, p. 5945-5947, 2013.
- [34] Thais Araújo da Cruz, Tiago Moreira Bastos Campos e Gilmar Patrocínio Thim. *Estudo do comportamento do PVA com aditivo inorgânico*. Anais do 14º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIV ENCITA / 2008.
- [35] Shoichiro Yano, Kimio Kurita, Keisuke Iwata, Takeshi Furukawa, Mitsuo Kodomari. *Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/tungsten trioxide hybrids*. Polymer, v.44, p.3515-3522, 2003.
- [36] Rithin Kumar N. B., Vincent Crasta and B. M. Praveen. *Enhancement of optical, mechanical and micro structure properties in nanocomposite films of PVA doped with WO<sub>3</sub> nanoparticles*. Journal of the Electrochemical Society, v. 6, n.3, p. 338-354, 2015.
- [37] Kumar, D., Jat, S. K., Khanna, P. K., Vijayan, N., and Banerjee, S. *Synthesis, Characterization, and Studies of PVA/Co-Doped ZnO Nanocomposite Films*. International Journal of Green Nanotechnology, v. 4, n.3 p.408-416, 2012.
- [38] Omed Gh. Abdullah, Shujahadeen B. Aziz, Khalid M. Omer, Yousif M. Salih. *Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 26, p. 5303–5309, 2015.
- [39] Fahmi Fariq Muhammad, Shujahadeen B. Aziz, Sarkawt A. Hussein. *Effect of the dopant salt on the optical parameters of PVA:NaNO<sub>3</sub> solid polymer electrolyte*. Journal Materials Science: Mater Electron v. 26, p. 521–529, 2015.
- [40] M. Abdelaziz. *Cerium (III) doping effects on optical and thermal properties of PVA films*. Physica B, v. 406, p. 1300–1307, 2011.
- [41] Deb, S. K. *Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide*. Philosophical Magazine, v. 27, n.4, p. 801–822, 1973.

- [42] César O. Avellaneda, Luis O.S. Bulhões. *Photochromic properties of  $WO_3$  and  $WO_3:X$  ( $X=Ti, Nb, Ta$  and  $Zr$ ) thin films*. Solid State Ionics, v. 165, n. 1-4, p. 117-121, 2003.
- [43] Dong Yu Lu, Jian Chen, Huan Jun Chen, Li Gong, Shao Zhi Deng, Ning Sheng Xu, and Yu Long Liu. *Raman study of thermochromic phase transition in tungsten trioxide nanowires*. Applied Physics Letters, v. 90, n. 4, p. 041919 (1-3), 2007.
- [44] Brimm, E. O., Brantley, J. C., Lorenz, J. H., and Jellinek, M. H. *Sodium and Potassium Tungsten Bronzes*. Journal of the American Chemical Society, v.73, p. 5427–5432, 1951.
- [45] M. C. Rao. *Structure and properties of  $WO_3$  thin films for electrochromic device applications*. Journal of Non-Oxide Glasses, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2013.
- [46] Francini Cassia Sentanin. *Desenvolvimento de janelas eletrocromicas*. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo 2012.
- [47] Se-Hee Lee, Rohit Deshpande, Phil A. Parilla, Kim M. Jones, Bobby To, A. Harv Mahan, and Anne C. Dillon. *Crystalline  $WO_3$  Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications*. Advance Materials, v. 18, p.763-766, 2006.
- [48] C.G. Granqvist *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam, p. 1-15, 1995.
- [49] Andre Luiz de Lima Ponzoni. *Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases*. Dissertação de mestrado, Universidade estadual de Maringá, 2014.
- [50] R. Boulmani, M. Bendahan, C. Lambert-Mauriat, M. Gillet, K. Aguir. *Correlation between rf-sputtering parameters and  $WO_3$  sensor response towards ozone*. Sensors and Actuators B, v. 125, p. 622-627, 2007.
- [51] Dan Meng, Toshinari Yamazaki, Yanbai Shen, Zhifu Liu, Toshio Kikuta. *Preparation of  $WO_3$  nanoparticles and application to  $NO_2$  sensor*. Applied Surface Science, v.256, p. 1050-1053, 2009.
- [52] Qing Wang, Seigo Ito, Michael Gratzel, Francisco Fabregat-Santiago, Iván Mora-Seró, Juan Bisquert, Takeru Bessho and Hachiro Imai. *Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal Physical Chemical B, v. 110, p. 25210-25221, 2006.
- [53] Yameng Ren, Danyang Sun, Yiming Cao, Hoi Nok Tsao, Yi Yuan, Shaik M. Zakeeruddin, Peng Wang, and Michael Gratzel. *A Stable Blue Photosensitizer for Color Palette of Dye-Sensitized Solar Cells Reaching 12.6% Efficiency*. Journal of the American Chemical Society, v. 140, p. 2405-2408, 2018.

- [54] M. Younas, M. A. Gondal, M. A. Dastageer, U. Baig. *Fabrication of cost effective and efficient dye sensitized solar cells with WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites as photoanode and MWCNT as Pt-free counter electrode*. *Ceramics International*, v. 45, p. 936-947, 2019.
- [55] Sonya Kosar, Yuriy Pihosh, Raman Bekarevich, Kazutaka Mitsuishi, Kazuma Mawatari, Yutaka Kazoe, Takehiko Kitamori, Masahiro Tosa, Alexey B. Tarasov, Eugene A. Goodilin, Yaroslav M. Struk, Michio Kondo, Ivan Turkevych. *Highly efficient photocatalytic conversion of solar energy to hydrogen by WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>3</sub> core-shell heterojunction nanorods*. *Applied Nanoscience*, v. publicação online, p. 1-8, 2018.
- [56] Tao Zhu, Meng Nan Chong, Eng Seng Chan and Joey D.Ocon. *Electrochemically-synthesized tungstate nanocomposites  $\Gamma$ -WO<sub>3</sub>/CuWO<sub>4</sub> and  $\gamma$ -WO<sub>3</sub>/NiWO<sub>4</sub> thin films with improved band gap and photoactivity for solar-driven photoelectrochemical water oxidation*. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 762, p. 90-97, 2018.
- [57] Robinson Figueroa Cadillo. *Microestruturas em filmes de WO<sub>3</sub>: aplicações em microbaterias*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 2007.
- [58] C.A. Nogueira, F. Delmas. *New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction*. *Hydrometallurgy*, v.52, n. 3, p. 267-287, 1999.
- [59] Josely Dantas Fernandes, Edilma Rodrigues Bento Dantas, Juliana Nóbrega Barbosa e Edimar Alves Barbosa. *Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido*. *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional*, v. 7, n. 1, p. 231-255, 2011.
- [60] Yuri Vasconcelos. *Mais energia*. *Pesquisa FAPESP*, v. 261, p. 72-73, 2017.
- [61] Yang Liu, Yang Jiao, Haiyue Zhou, Xiang Yu, Fengyu Qu, Xiang Wu. *Rotational Design of WO<sub>3</sub> Nanostructures as the Anode Materials for Lithium-Ion Batteries with Enhanced Electrochemical Performance*. *Nano-Micro Letters*, v. 7, n. 1, p. 12-16, 2015.
- [62] A. Fujishima, and K. Honda. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature*, v.238, p. 37-38, 1972.
- [63] Rominder P. S. Suri, Junbiao Liu, David W. Hand, John C. Crittenden, David L. Peram, Michael E. Mullins. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. *Water Environment Research*, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

- [64] Dongliang Hu, Rui Li, Mingming Li, Jianzhong Pei, Fucheng Guo and Saisai Zhang. *Photocatalytic efficiencies of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles for exhaust decomposition under UV and visible light irradiation*. Materials Research Express, v.5, n. 9, p. 1, 2018.
- [65] Luana Soares and Annelise Alves. *Photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis*. Materials Letters, v.211, p. 339-342, 2018.
- [66] Shujing Li, Deepak Prakash Shelar, Chun-Chao Hou, Qian-Qian Chen, Pan Deng, Yong Chen.  *$\text{WO}_3$  nanospheres with improved catalytic activity for visible light induced cross dehydrogenative coupling reactions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.363, p. 44-50, 2018.
- [67] Karen Reinhardt and Wener Kern. *CHandbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. United States, 2008.
- [68] Werner Kern. *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*. Journal Electrochemical Soc., v. 137, n. 6, p.1887-1892, 1990.
- [69] Heavens, O. S. *Optical properties of thin solid films*. Courier Dover Publications, p. 17, 1991.
- [70] Hiratsuka, R. S., Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H. *O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química*. Química Nova, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [71] Patrícia Tavares de Lima, Celso Aparecido Bertran e Gilmar Patrocínio Thim. *Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita*. Química Nova, v. 21, n. 5, p. 608-613, 1998.
- [72] Leroy Alexander and Harold P. Klug. *Determination of Crystallite Size with the XRay Spectrometer*. Journal Applied Physical, v. 21, p.137-142, 1950.
- [73] Reza Abazari, Ali Reza Mahjoub, Lotf Ali Saghatfroush and Soheila Sanati. *Characterization and optical properties of spherical  $\text{WO}_3$  nanoparticles synthesized via the reverse microemulsion process and their photocatalytic behavior*. Materials Letters, v. 113, p.208-211, 2008.
- [74] Boya Venugopal, Brajesh Nandan, Amutha Ayyachamy, Venkatesan Balaji, Sankar Kumar Amirthapandian, Binaya Kumar Panigrahi and Thangadurai Paramasivam. *Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies*. RSC Advances, v. 4, p.6141-6150, 2014.

- [75] H Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Rio de Janeiro, 2006.
- [76] Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes e Giovanna Machado. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. EdiPUCRS, 2007.
- [77] Luiz Gustavo de Moura da Silva Barbosa. *Análise de nanocompósitos poliméricos por microscopia atômica*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [78] Leticia Tonetto. *Modos elásticos para vigas segmentadas em microscopio de força atômica*, Instituto de Matemática aplicada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [79] Zaininger K. H and Revezs A. G. *Ellipsometry: a valuable too in surface research*. RCA Review, v. 25, n. 1, p. 85-115, 1964.
- [80] Muller R. H. M. *Definition and conventions in Ellipsometry*. Surface Science, v. 16, p. 14-33, 1969.
- [81] F.A. Jenkins and H.E. White. *Fundamentals of Optics*. 4ª edição, McGraw-Hill, Inc. 1981
- [82] Pereira M. B., Barreto B. J. and Horowitz F. *Spectral polarimetry technique as a complementary too to ellipsometry of dielectric films*. Applied Optics, v. 50, p.C420-C423, 2011.
- [83] M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics*, New York, Oxford, Pergamon Press,1970.
- [84] Kim, Kwang Joo and Park, Young Ran. *Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in  $Zn_{1-x}CO_xO$  alloys*. Applied Physics Letters, v. 81, n.88 p.1420-1422, 2002.
- [85] A.Subrahmanyam and Karuppasamy, A., A. *Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide  $WO_3$  thin films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 91, p. 266-274, 2007.
- [86] Tauc, J. and Grigorovici, R. and Vancu, A. *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Physica Status Solidi B, v. 15, n.2, p. 627, 1966.
- [87] Kubelka P, Munk F. *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Z. Tech. Phys, v. 12, p. 593-601, 1931.

- [88] Kubelka P. *New contribution to the optics of intensive light-scattering materials. Part I.* Journal of the Optical Society of America, v. 38, p. 448-457, 1948.
- [89] Schmidt, Bernd and Wetzig, Klaus. *Ion Beams in Materials Processing and Analysis: Springer*, vol. 29, n. 23. 2013.
- [90] J. Perrière. *Rutherford Backscattering Spectrometry.* Vacuum, vol. 37, p. 429–432, 1987.
- [91] Carla Eliete Iochims dos Santos. *Estudo da influência do processo de cultivo, vinificação e envelhecimento na composição elementar do vinho utilizando a técnica PIXE.* Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [92] J. Perrière. *Rutherford Backscattering Spectrometry.* Vacuum, vol. 37, p. 429–432, 1987.
- [93] I Lawrence and R. Doolittle. *A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis.* Nuclear Instruments Methods Physics Research B, v. 15, p.227-231, 1986.
- [94] Ricardo P. Millen, Dalva Lúcia A. de Faria e Marcia L.A. Temperini.. *Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados.* Química Nova, vol. 28, n. 2, p. 289–295, 2005.
- [95] Ruth Hinrichs e Marcos Vasconcelos. *Espectroscopia Micro-Raman.* Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas no Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do sul, cap. 10, p.145-157, 2014.
- [96] I I. Castro-Hurtado, T. Tavera, P. Yurrita, N. Pérez, A. Rodriguez, G.G. Mandayo, E. Castaño. *Structural and optical properties of WO<sub>3</sub> sputtered thin films nanostructured by laser interference lithography.* Applied Surface Science, v. 276, p. 229– 235, 2013
- [97] Eder Sandim Ximenes. *Álcool Polivinílico (PVA) com Dielétrico de Porta em Eletrônica Orgânica.* Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- [98] Johansson S. A. E., Campbell J. L. and Malmqvist K. G. *Particle-Induced x-ray emission spectrometry (PIXE).* (Eds.), New York: John Wiley, 1995.
- [99] S. Mathuri, M. M. Margono, K. Ramamurthi, R. R. Babu and V. Ganesha. *Hydrothermal assisted growth of vertically aligned platelet like structure of WO<sub>3</sub> films on transparent conducting FTO substrate for electrochromic performances.* Applied Surface Science, v. 449, p. 77-91, 2018.

- [100] V. B. Kumar and M. Dambarudhar. *Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics*. Bulletin of Materials Science, v. 34, n. 2 p. 435-442, 2011.
- [101] K. Persson. *An optional note*. Materials data in WO<sub>3</sub> by materials project, v. 11, 2014.
- [102] A Mahmood, Nadeem Ahmed, Q Raza, Taj Muhammad. *Effect of thermal annealing on the thin films deposited by the reactive e-beam evaporation technique*. Physyca Scripta, v. 82, p. 065801-065809 ,2010.
- [103] Nunes, Sabrina, Matte, Laura and Da cunha, Carlo. *Producing oxygen-rich WO<sub>3</sub> thin films by post-deposition thermal annealing*. Materials Research Express, doi:10.1088/2053-1591/ab0fc3, 2019.
- [104] Z. Vashaei, T. Aikawa, M. Ohtsuka, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Ikeda, K. Takada. *Influence of sputtering parameters on the crystallinity and crystal orientation of AlN layers deposited by RF sputtering using the AlN target*. Journal of Crystal Growth, v. 311, p. 459-462 ,2009.
- [105] J. E. Flores-Mena, J. Díaz-Reyes and J. A. Balderas-López. *Structural properties of WO<sub>3</sub> dependent of the annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition*. Revista Mexicana de Física v. 58, p. 504–509, 2012.
- [106] R. S. Vemuri, M. H. Engellard, C V. Ramana. *Correlation between surface chemistry, density, and band gap in nanocrystalline WO<sub>3</sub> thin films*. Applied Materials and Interfaces, v. 4, p. 1371-1377, 2012.
- [107] P. E. A. Salomão. *Influência da Cristalinidade no BandGap de Cerâmicas Avançadas a Base de Titanatos*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 13, n. 13, p. 199-204, 2017.
- [108] T. T. Thabethe, E. G. Njoroge, T. T. Hlatshwayo, T. P. Ntsoane and J. B. Malherbe. *Surface and interface structural analysis of W deposited 6h-SiC substrates annealing in argon*. RSC Advances, v. 7, n. 2 p. 2-7, 2017.
- [109] Chase M. W, Jr. *Thermochemical Tables*. National Institute of Standard and Technology Livro de Química na WEB, 4ª edição, 1998.
- [110] Raul F. Garcia-Sanchez, Tariq Ahmido, Daniel Casimir, Shankar Baliga and Prabhakar Misra. *Thermal Effects Associated with the Raman Spectroscopy of WO<sub>3</sub> Gas-Sensor Materials*. The Journal Of Physical Chemistry A, v. 117, n. 2 p. 13825-13831, 2013.

- [111] K. Kurokawa, A. Shibayama, and A. Kobayashi. *Formation of  $\text{SiO}_2$  scale in high-temperature oxidation of  $\text{WSi}_2$* . Transactions of JWRI, v. 36, n. 2, p.51-55, 2007.
- [112] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand and M. Fjglarz. *Inelastic neutron scattering spectra of the hydrogen tungsten bronze  $\text{H}_0.4\text{WO}_3$* . Journal Solid State Chemical, v. 67, p. 235-247, 1987.
- [113] C. J. Wright. *Infrared and Raman Study of  $\text{WO}_3$  tungsten trioxide,  $x\text{H}_2\text{O}$  tungsten trioxide hydrates*. Journal Solid State Chemical, v. 20, p. 89, 1977.
- [114] J. Zhu, M. Vasilopoulou, D. Davazoglou, S. Kennou, A. Chroneos, and U. Schwingenschogel. *Intrinsic defects and  $h$  doping in  $\text{WO}_3$* . Science Report, v. 7, p. 40882, 2017.
- [115] Y. M. Li, M. Miyayania, and T Kudo. *Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature*. Solid State Ion., v. 134, n. 3, p. 271-279, 2000.
- [116] Zachary M Gibbs, Aaron LaLonde and G Jeffrey Snyder. *Optical band gap and the Burstein–Moss effect in iodine doped  $\text{PbTe}$  using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*. New Journal of Physics, v. 15, p. 075020 (18p.), 2013.
- [117] Liu, D., Li, J., Sun, F., Xiao, R., Guo, Y., and Song, J. *Liquid crystal microphase separation of cellulose nanocrystals in wet-spun PVA composite fibers*. RSC Advances, v. 4 p. 30784-30789, 2014.
- [118] Muhammad Maqbool, Bin Amin and Iftikhar Ahmad. *Bandgap investigations and the effect of the In and Al concentration on the optical properties of  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$* . Journal of the Optical Society of America B, v. 26, p. 2181–2184, 2009.
- [119] Pengyu Dong, Bairen Yang, CHao Liu, Fenghua Xu, Xinguo Xi, Guihua Hou and Rong Shao. *Highly enhanced photocatalytic activity of  $\text{WO}_3$  thin films loaded with Pt-Ag bimetallic alloy nanoparticles*. RSC Advances, v. 7 p. 947-956, 2017.
- [120] Munir, S., Daood, S. S., Nimmo, W., Cunliffe, A. M., and Gibbs, B. M. *Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres*. Bioresource Technology, v. 100 p. 1413–1418, 2009.
- [121] Denize M. Hoffmeister, Carlo R. da Cunha, Fernanda O. Silva, Marco A. Schiavon. *Optical and electrical characterizations of PVA films embedded with CdTe nanocrystals*. 28th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2013.

- [122] Rangari, V. K., Hassan, T. A., Mayo, Q., and Jeelani, S. *Size reduction of WO<sub>3</sub> nanoparticles by ultrasound irradiation and its applications in structural nanocomposites*. Composites Science and Technology, v. 69, p. 2293–2300, 2009.
- [123] Juliano Zanela, Ana Paula Bilck, Maira Casagrande, Maria Victória Eiras Grossmann and Fabio Yamashita. *Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets*. Polímeros, v. 28 n. 3, p. 256-265, 2018.
- [124] Raudoniene, J., Laurikenas, A., Kaba, M. M., Sahin, G., Morkan, A. U., Brazinskiene, D., Garskaite, E. *Textured WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>:Mo films deposited from chemical solution on stainless steel*. Thin Solid Films, v. 653, p. 179–187, 2018.
- [125] Margareth Silva Magalhães, Romildo Dias Toledo Filho e Eduardo Moraes Rego Fairbairn. *Durability under thermal loads of polyvinyl alcohol fibers*. Revista Matéria, v. 18 n. 4, p. 1587-1595, 2013.
- [126] Hong, S. J., Jun, H., Borse, P. H., and Lee, J. S. *Size effects of WO<sub>3</sub> nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34 n. 8, p. 3234–3242, 2009.
- [127] Seguin, L., Figlarz and Oannetier, J. *A novel supermetastable WO<sub>3</sub> phase*. Solid State Ionics, v. 63-65, p. 437-441
- [128] A.E. Ersundu, M. Çelikbilek, S. Aydin. *Characterization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or WO<sub>3</sub> containing tellurite glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 358, p. 641–647, 2012.
- [129] Shuaib, A. N., Nickel, J., and Ahmed, M. *Wear studies of tungsten carbide cutting tools using the Micro-PIXE technique*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, v. 103, p. 68-72, 1995.
- [130] W.J. Przybyłowicz, C.A. Pineda, A.D. Barnabas, J. Mesjasz-Przybyłowicz. *Micro-PIXE mapping of sodium and chlorine in selected seagrasses*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, v. 150, p. 282-290, 1999.