

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Departamento de Física Aplicada

Tese de Doutorado

Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de
Força Atômica e Técnicas Eletroquímicas.

Tersio Guilherme de Souza Cruz

Tese de doutorado a apresentada ao Instituto de
Física “Gleb Wataghin” da Universidade
Estadual de Campinas.

Profa. Dra Annette Gorenstein – orientadora

Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke – co-orientador

Setembro 2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Cruz, Tersio Guilherme de Souza
C889L Leis de escala e dimensão fractal em filmes
finos:
Microscopia de força atômica e técnicas
eletroquímicas /
Tersio Guilherme de Souza Cruz. -- Campinas, SP :
[s.n.],
2002.

Orientador: Annette Gorenstein.
Co-orientador: Maurício Urban Kleinke
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Filmes finos. 2. Dimensão fractal. 3.
Voltametria
cíclica. I. Gorenstein, Annette. II. Kleinke, Maurício
Urban.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física
“Gleb Wataghin”. IV. Título.

(DI/IFGW)

Para:

Adelina Luíza de Souza Cruz

Jovino Roberto da Cruz

Prudenciana Severino Franco

Jacira Ferreira de Souza

Sérgio, Ana e Lelê

e para você,

Lôra

que, “Sem que eu pedisse, fizeste-me a graça”.

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram durante este trabalho:

- À Élide, por tudo, incluindo as correções.
- Ao Airton Lourenço, pelo apoio técnico indispensável e pela amizade.
- Ao Prof. Dr. Jair Scarminio e ao Alexandre Urbano pelo mesmo.
- À Marta Elisa Dotto e Luiz Orivaldo Bonugli, ambos do Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces do IFGW pelo apoio nas medidas de AFM.
- Ao prof. Dr. Maurício Urban Kleinke pela co-orientação.
- A todos do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCAM) da Universidade de São Francisco (Itatiba-SP) pelo apoio em algumas medidas eletroquímicas.
- À Profa. Dra. Márcia Fantini e seus colaboradores pelas análises por Difração de Raios-X, realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP.
- Ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacniks, pelas análises por Retroespalhamento de Rutherford, realizadas no Laboratório de Análises por FeixeIônico- LAMFI, USP.
- À Cláudia, Lúcia e Flávia pela presteza e extrema competência.
- Aos funcionários da CPG-IFGW/UNICAMP.
- À FAPESP, pelo ordenado e patrocínio.
- À minha família por motivos óbvios.
- Ao povo de quem eu gosto (são por demais e imprescindíveis).

- Em particular à Professora Annette Gorenstein por tudo.

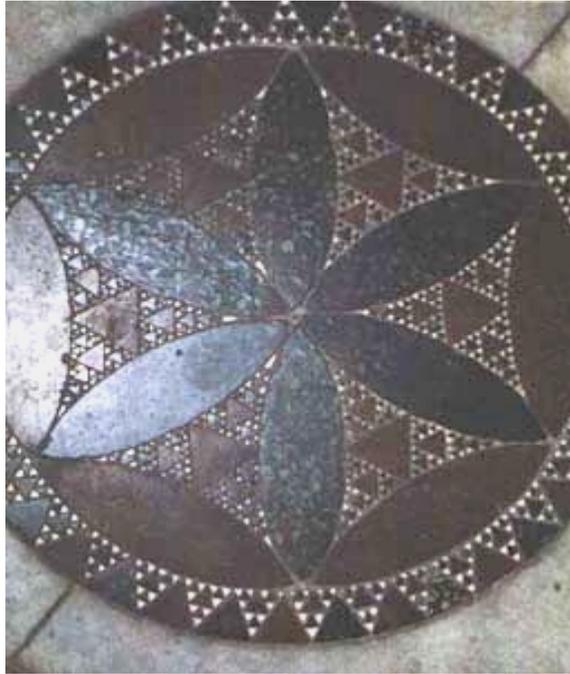


Figura: Mosaicos no teto de uma igreja construída na vila de Anagni, Itália, no ano de 1104. Os detalhes mostram figuras que, 8 séculos depois, foram chamadas de fractais.

Os homens são anjos nascidos sem asas,
é o que há de mais bonito: Nascer sem
asas e fazê-las crescer.
(José Saramago)

RESUMO

Neste trabalho, a morfologia da superfície de filmes finos de NiO_x e MoO_x depositados por pulverização catódica foi estudada através da técnica de microscopia de força atômica e por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica). Em cada técnica, a caracterização da superfície foi feita por meio de sua dimensão fractal, usando-se o conceito de leis de escala.

Os resultados da microscopia de força atômica mostraram que os filmes apresentam uma morfologia granular, típica de superfícies depositadas por esta técnica. Para todas as amostras foram obtidos dois valores para a dimensão fractal, indicando duas dinâmicas de crescimento distintas: uma global, relacionada à distribuição dos grãos na superfície da amostra e outra local, associada à distribuição existente no topo de cada grão. Resultados semelhantes foram obtidos por voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Por voltametria cíclica, a dinâmica de crescimento local é evidenciada em altas velocidades de varredura, enquanto que o regime global é associado à medidas em baixas velocidades de varredura. A faixa de frequência escolhida nos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foi compatível com as estruturas menores da superfície (regime local). Em todos os casos, os valores da dimensão fractal encontrados estão em boa concordância.

ABSTRACT

In this work, the surface morphology of NiO_x and MoO_x thin films deposited by r.f. sputtering was studied by atomic force microscopy and electrochemical techniques (cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy). For each technique, the surface characterization was done by the fractal dimension, using the concept of scaling laws.

The results of atomic force microscopy showed a typical grain morphology, characteristic of r.f. sputtered films. For all samples, two fractal dimension values were obtained, indicating two distinct growth dynamics: a global one, corresponding to the distribution of the grains at the surface, and a local one, associated to the morphology at the top of each grain. Similar results were obtained by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. In the first technique, local scaling regimes are sensed at high scan rates and global scaling regimes corresponds to measurements performed at low scan rates. The selected frequency range for the electrochemical impedance spectroscopy measurements allowed to sense the smallest structures (local regime). In all cases, the calculated fractal dimension values are in excellent agreement.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 – Motivação

O estudo da superfície de materiais eletródicos é de extrema relevância científica e tecnológica. De fato, na interface dos eletrodos, ou muito perto delas, é que ocorrem muitas das reações envolvidas em processos eletroquímicos. A performance de dispositivos eletroquímicos em aplicações tecnológicas é fortemente dependente destas interfaces, seja no que se refere ao contato entre diferentes fases do dispositivo, seja em termos de área superficial ativa, na qual as espécies efetivamente participantes do processo sofrem as reações esperadas. Um exemplo típico são os dispositivos eletroquímicos de intercalação. Tais dispositivos são baseados no processo (reversível) de inserção de espécies em uma dada estrutura. Alguns compostos, como os óxidos de molibdênio e níquel, possuem estruturas cristalográficas que permitem a entrada de íons de pequeno raio (como Li^+) no seu interior^{1,2}. A figura 1.1 apresenta a estrutura cristalina de uma das fases do óxido de molibdênio, mostrando interstícios entre os átomos que podem receber íons intercalantes. Esta intercalação se dá através de reações

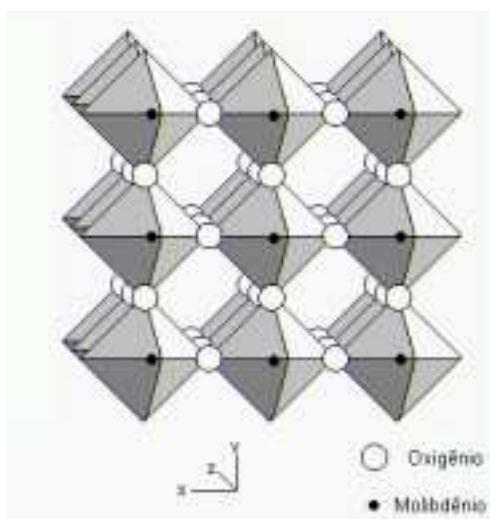


Figura 1.1: Estrutura cristalina da fase monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$.

de oxidação-redução produzidas por técnicas eletroquímicas.

Os materiais de intercalação podem ser utilizados como eletrodos de baterias ou micro-baterias³ (caso em que estes compostos estão na forma de filmes finos). Além disso, alguns materiais (dentre eles os citados acima) possuem propriedades eletrocromáticas⁴, ou seja, mudam sua coloração com a inserção (ou extração) de íons/elétrons. Portanto, eles são candidatos em potencial para a construção de dispositivos que exploram esta característica, como mostradores (*displays*) ou janelas eletrocromáticas.

Seja como “porta de entrada” dos íons intercalantes, ou como palco onde ocorrem as reações eletroquímicas, a importância da morfologia da superfície do eletrodo começou a ser demonstrada em trabalhos pioneiros de de Levie^{5,6,7} e outros⁸. Eles sugeriram que aspectos microscópicos desta superfície interferem diretamente nos processos eletroquímicos. Isso significa que a rugosidade da interface deve ser levada em conta na análise de tais processos.

Portanto, a motivação para este trabalho está baseada nas evidências apontadas em estudos como os citados acima que destacam a importância de se conhecer os aspectos morfológicos da superfície dos eletrodos utilizados em sistemas eletroquímicos.

1.2 - Superfícies Fractais

Este trabalho trata de filmes finos. Na técnica de deposição utilizada (pulverização catódica), o material arrancado do alvo atinge a superfície do filme em formação advindo de todas as direções possíveis (determinadas pela geometria do sistema). Neste sentido, há neste processo, uma componente aleatória que confere um caráter áspero à morfologia da superfície formada.

Em meados do século 20, B.B. Mandelbrot⁹ mostrou que superfícies reais ásperas podem ser tratadas como fractais dentro de certos limites espaciais. Isso significa que, dentro desses limites, a morfologia da superfície conserva certas propriedades estatísticas quando a escala é alterada. Esta invariância de morfologia frente a variações

de escala é uma propriedade típica dos objetos chamados de fractais por Mandelbrot. Isto tem como consequência a possibilidade de que as características morfológicas destas superfícies sejam determinadas em termos de certas regras chamadas de leis de escala. Desde então, estas leis estão sendo empregadas como ferramentas matemáticas no estudo destas interfaces.

Diversas técnicas experimentais vêm sendo utilizadas para a análise de superfícies. Como exemplos, podemos citar: microscopia de tunelamento (STM)¹⁰, refletância de raios-X^{11,12} (X-Ray Reflectivity), difração de elétrons^{13,14}, espalhamento de fótons ou nêutrons^{15,16} e microscopia de força atômica (AFM)^{16,17,18}.

Além destas, técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica¹⁹, cronoamperometria²⁰, e espectroscopia de impedância eletroquímica²¹ estão sendo empregadas na caracterização da superfícies de eletrodos. Estas técnicas são interessantes, porque permitem uma “medida indireta” das características fractais da superfície, a partir dos mesmos conceitos de leis de escala já mencionados. Os resultados obtidos por AFM podem ser comparados com aqueles obtidos por técnicas com princípios diferentes, como a voltametria cíclica.

1.3 – Objetivos do Trabalho

Dadas as motivações acima expostas, os objetivos desse trabalho foram os seguintes:

- Caracterizar, utilizando conceitos de leis de escala e dimensão fractal, a morfologia das superfícies de filmes finos de dois materiais (óxido de molibdênio e óxido de níquel) depositados pela técnica de pulverização catódica. As técnicas de medida escolhidas foram a microscopia de força atômica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância.

- Comparar os resultados obtidos por técnicas diferentes e de princípios diferentes.

A escolha destes dois materiais foi engendrada em termos da potencialidade em aplicações tecnológicas, tendo em vista as características já mencionadas nesta introdução: ambos são materiais de intercalação e eletrocromicos.

1.4 - Roteiro

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2 é feita uma introdução teórica aos conceitos de fractais, leis de escala e sua aplicação no estudo de superfícies. No capítulo 3 será discutida cada uma das técnicas experimentais envolvidas no trabalho e suas características, que permitem um estudo da morfologia da superfície. Nos capítulos 4 e 5 serão apresentados todos os resultados obtidos, bem como a discussão e a comparação entre cada um deles. A conclusão final está no capítulo 6.

1.5 – Referências

-
- 1 S. Gesari, B. Irigoyen, A. Juan, *Química Nova*, **20** (1997) 99.
 - 2 I.C. Faria, M. Kleinke, A. Gorenstein, M.C.A. Fantini, M. H. Tabacniks, J. *Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 235-240.
 - 3 C. Julien and G.A. Nazri, *Solid-State Batteries*, Kluwer Academic Pub., Ma, USA, 1994.
 - 4 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Netherlands, 1995.
 - 5 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **8**, 751 (1963).
 - 6 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **9**, 1231 (1964).
 - 7 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **10**, 113 (1963).

-
- 8 - G. J. Brug., A. L. G. van Feden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, J. *Eletroanal. Chem.* **176**, 275 (1984).
- 9 - B. B. Mandelbrot, *Fractal Geometry of Nature*, Freeman, (1982).
- 10 - R. C. Salvarezza, L. Vazquez, P. Herrast, P. Ocon, J. M. Vara, Arvia, *Europhys. Lett.*, **20**, 727 (1992).
- 11 - H. You, R. P. Chiarello, H. K. Kim, K. G. Vandervoort, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2900 (1994).
- 12 - C. Thompson, C. Palasantzas, Y. P. Feng, S. K. Sinha, J. Krim, *Phys. Rev.* **B49**, 4902 (1993).
- 13 - Y.-L. He, H.-N. Tang, T.-M. Lu, G.-C. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3770 (1992).
- 14 - J. Chevrier, V. Le Thanh, R. Buys, J. Derrien, *Europhys. Lett.* **16**, 737 (1991).
- 15 - J.E. Martin, A.J. Hurd, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 61 (1987).
- 16 - P. Dumas, R. Bouffakhreddine, C. Amra, O. Vatel, E. Andre, R. Galino, F. Salvan, *Europhys. Lett.* **22**, 712 (1993).
- 17 - T. Yoshinobu, A. Iwamoto, H. Iwsaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L67 (1994).
- 18 - M. Strømme, G. A. Niklasson, and C.G. Granqvist, *Solid State Communication* **96**, 3, 151 (1995).
- 19 - M. Strømme M., G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Solid State Communication* **96**, 3, 151 (1995).
- 20 - P. Ocon, P. Harrasti, L. Vazquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara e A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **319**, 101 (1991).
- 21 - M Strømme Mattsson, G. A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B* **54** (5) 2968 (1996).

Capítulo 2

SUPERFÍCIES FRACTAIS E LEIS DE ESCALA

No presente capítulo, os conceitos de fractais e de leis de escala são abordados. Tais conceitos constituem a ferramenta matemática para a caracterização de superfícies fractais, conforme a proposta deste trabalho. Alguns modelos de crescimento destas superfícies também são apresentados.

2.1 – Fractais: Breve Histórico

A partir do terceiro quarto do século 19 matemáticos como Hausdorff, Cantor, Koch, Sierpinski e outros, já “desafiavam” o Princípio Euclidiano, ou seja, pensavam na dificuldade de se descrever todas as formas da natureza a partir de linhas, círculos, cubos, etc. No início do século 20 (1919), Hausdorff e Besicovitch adiantaram as primeiras idéias sobre dimensões fractais. Porém, o tema não mereceu muita atenção por parte dos matemáticos até meados do século 20, quando Mandelbrot¹ se dedicou ao assunto e fez vários estudos acerca de similaridade em escalas diferentes, como por exemplo, no movimento turbulento de um fluido e na distribuição de galáxias no universo. Coube também a este matemático polaco-francês, a tarefa de cunhar a palavra “fractal”, cuja etimologia vem do latim *fractus*, que significa “fração”, “fragmento”, “irregular ou fragmentado” etc. Por isso, Mandelbrot é considerado como o pai da geometria fractal moderna.

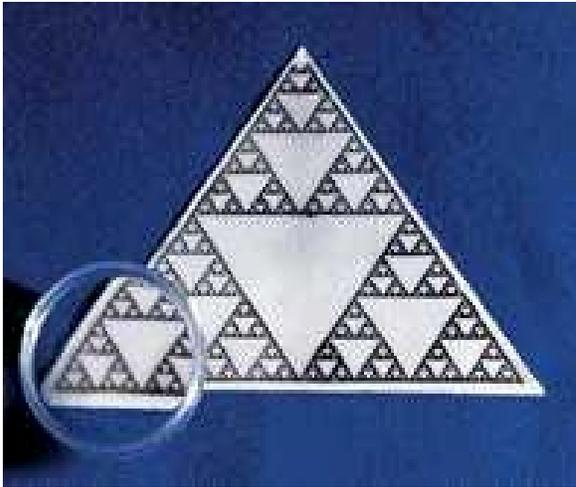
Em 1975, Mandelbrot já tinha popularizado uma teoria sobre a geometria dos fractais e o assunto rapidamente despertava o interesse de outras ciências e até da arte. Com o advento dos computadores modernos, as mais diferentes espécies de curvas fractais podiam ser desenhadas. Hoje, além da matemática, os fractais já são usados em diversas áreas, como música^{2,3}, biologia^{2,4} e etc. Na Física, modelos utilizando os conceitos de

geometria fractal podem ser encontrados em diversas áreas (estado sólido^{4,5}, cosmologia^{4,5}, etc.). Para citar exemplos, há modelos fractais para deposição de filmes finos pela técnica de Deposição Epitaxial por Feixe Molecular^{4,6}, por Pulverização Catódica (*Sputtering*)^{4,7} dentre outras. O interesse por fractais nessa área foi impulsionado ainda pela possibilidade de se analisar superfícies utilizando microscópios de alta resolução, como o AFM, STM e outros.

2.2 – Definição de Fractais

Existem várias maneiras de se definir um fractal. Talvez a mais simples seja a que diz respeito à condição de invariância geométrica do objeto quando observado em escalas diferentes⁸. Nos exemplos a seguir, podemos visualizar tal definição. No primeiro exemplo (figura 2.2.1-a), temos o Triângulo de Sierpinski. Sua geometria triangular é constituída por mini-triângulos que são cópias perfeitas da forma completa da figura. Assim, se fizermos um *zoom* numa parte qualquer (com a lupa da figura, por exemplo), veremos algo idêntico à figura como um todo. Objetos como este, que se magnificam (ou se retraem) de forma isotrópica, são chamados de fractais **auto-similares**. Rigorosamente, podemos dizer que a auto-similaridade é uma propriedade de simetria que torna o fractal invariante sob uma transformação geométrica isotrópica. Esta transformação pode ser determinística ou estatística⁴. O triângulo de Sierpinski é um exemplo do primeiro caso, pois sua auto-similaridade é exata. Enquanto os fractais matemáticos são geralmente estatísticos, muitos fractais naturais são aleatórios (a costa de um país, por exemplo) e a sua auto-similaridade deve ser observada do ponto de vista estatístico, isto é, estes fractais mantêm uma correlação estatística quando observados em diferentes escalas.

Existem fractais, contudo, que são igualmente formados por mini-cópias, mas estas não mantêm fixas as proporções originais, ou seja, eles são invariantes sob transformações anisotrópicas. Neste caso, eles são chamados de fractais **auto-afins**. Na figura 2.2.1-b, a forma da couve-flor pode ser um fractal auto-afim. Na seção posterior, as transformações auto-afins serão melhor discutidas.



(a)



(b)

Figura 2.2.1: (a): *Triângulo de Sierpinski (fractal auto-similar)* (b) *a forma da couve-flor pode ser um fractal auto-afim)*

A natureza está repleta de fractais. Uma árvore e suas folhas, rochas e nuvens são outros exemplos de formas fractais. Além das naturais, muitas outras figuras fractais podem ser construídas facilmente com a ajuda de computadores.

Neste trabalho, as superfícies dos filmes finos estudados são tratadas como fractais auto-afins. O próprio conceito de superfície não sugere uma invariância isotrópica de escala - condição intrínseca à auto-similaridade. A presença de um substrato pode induzir vínculos que quebram a simetria e privilegiam determinadas direções de crescimento. Pelo mesmo motivo, a maioria dos modelos teóricos de crescimento (e a maioria das simulações desses modelos) produzem superfícies consideradas como auto-afins. Alguns desses modelos são discutidos na seção 2.6.

2.3 - Dimensão Fractal

Uma característica de todo objeto fractal é sua dimensão semi-inteira. Das várias maneiras existentes para se definir dimensão, vamos utilizar a mais comum chamada de **dimensão de Hausdorff**.

Vamos considerar uma estrutura (não necessariamente euclidiana) com uma dimensão qualquer. Para obter esta dimensão, podemos medir o seu volume $V(\epsilon)$, ocupando-o completamente com objetos arbitrários, com tamanho linear ϵ e volume ϵ^D . O número de objetos necessários é $N(\epsilon)$. Então,

$$V(\epsilon) = N(\epsilon) \epsilon^D \quad (2.3.1)$$

O expoente D é chamado de dimensão de embutimento (*embedding dimension*)⁴. O nome não é casual: D pode ser entendido como sendo a menor dimensão euclidiana do espaço, no qual a estrutura fractal pode ser embutida. Para estruturas fractais, e se ϵ é suficientemente pequeno, esta relação pode ser reescrita⁴ como

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-D_f} \quad (2.3.2)$$

com $D_f < D$, de tal forma que D_f é a dimensão de Hausdorff, dada por

$$D_f = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln(1/\epsilon)} \quad (2.3.3)$$

A equação acima pode ser deduzida de forma mais intuitiva através de figuras euclidianas regulares mostradas na figura 2.3.1. Vamos considerar a linha, o quadrado e o cubo divididos em sub-linhas, sub-quadrados e sub-cubos, todos com lado ϵ e cada um sendo uma mini-cópia idêntica (auto-similar) das respectivas figuras originais. Por simplicidade, vamos supor o comprimento L da reta, a área A do quadrado e o volume V do cubo unitários.

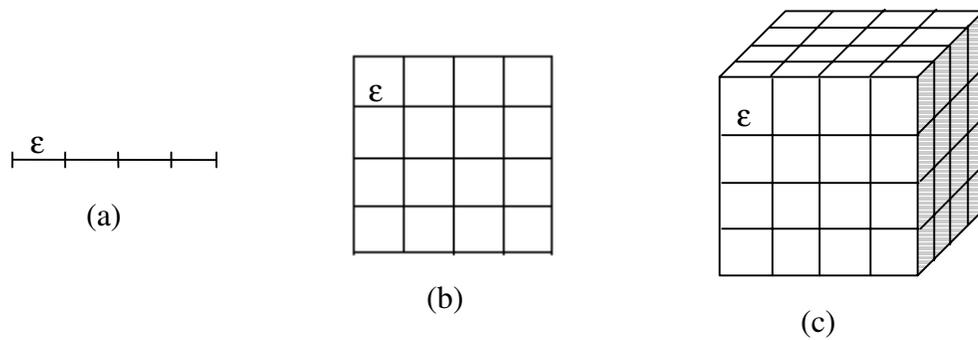


Figura 2.3.1: *Estruturas euclidianas (a) unidimensional, (b) bidimensional e (c) tridimensional.*

Dividindo-se a reta em N segmentos auto-similares, os menores que pudermos, cada um com comprimento ϵ , o número destes segmentos necessários para completar L será

$$L = N \cdot \epsilon^1 = 1 \quad (2.3.4)$$

ou seja, o fator de escala para a linha é dado por

$$\epsilon = 1/N \quad (2.3.5)$$

Considerando agora o quadrado. Dividindo-o em N partes auto-similares de lado ϵ e área ϵ^2 , teremos do mesmo modo

$$A = N \cdot \epsilon^2 = 1 \quad (2.3.6)$$

sendo, portanto, a superfície total unitária composta por N partes com um fator de escala

$$\epsilon = 1/N^{1/2} \quad (2.3.7)$$

Aplicando raciocínio semelhante para o cubo, teremos

$$V = N \cdot \epsilon^3 = 1 \quad (2.3.8)$$

com o fator de escala ligando o todo com a parte dado por

$$\epsilon = 1/N^{1/3} \quad (2.3.9)$$

Podemos ver que o expoente em (2.3.4), (2.3.6) e (2.3.8) dá o valor da dimensão de cada objeto. Generalizando para um objeto qualquer, unitário e de dimensão D_f , teremos exatamente as equações (2.3.2) e (2.3.3).

De posse desta definição, podemos calcular a dimensão de fractais auto-similares exatos como o triângulo de Sierpinski. Um esquema da construção desse objeto é mostrado na figura 2.3.2. Partindo de um triângulo cheio ($k = 0$), remove-se do meio dele, um triângulo cujos lados são metade dos lados originais (fator de escala $\epsilon = 1/2$). Em $k = 1$, repete-se o mesmo passo para os três triângulos remanescentes. O processo segue indefinidamente. No passo k , nós teremos $N(\epsilon) = 3^k$ triângulos de lados lineares $\epsilon = (1/2)^k$. Assim, a D_f para este fractal é

$$D_f = \frac{\ln(3)}{\ln(2)} = 1,585$$

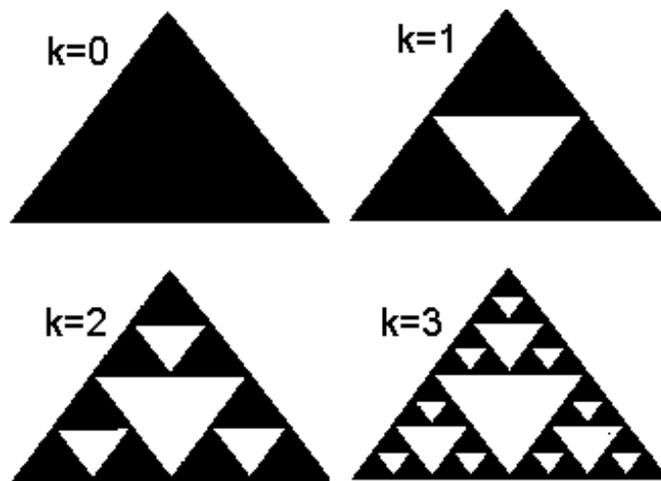


Figura 2.3.2: O triângulo de Sierpinski

2.4 – D_f para Fractais Auto-Afins

Como foi mencionado na seção anterior, os fractais auto-afins (determinísticos ou estatísticos) são invariantes sob transformações anisotrópicas. Em geral, as superfícies de filmes finos se comportam desta maneira, uma vez que são normalmente crescidas de forma a privilegiar determinadas direções de crescimento⁹ e isso pode quebrar a condição de auto-similaridade. Por isso, esta seção será dedicada à obtenção de D_f para estruturas auto-afins. Para ilustrar o procedimento, vamos considerar o gráfico de uma função bidimensional auto-afim mostrada na figura 2.4.1. Esta função está definida no intervalo de $[0,1]$ e pode representar, por exemplo, o perfil de uma montanha.

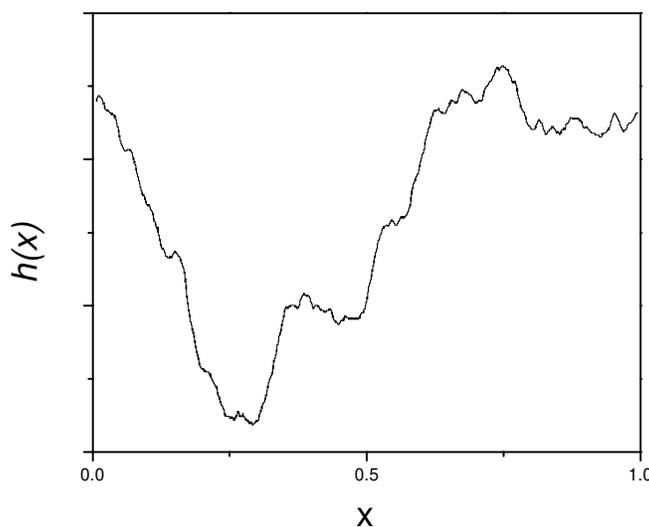


Figura 2.4.1: *Função auto-afim*⁴.

Se o comprimento x na direção horizontal é modificado por um fator b , então a modificação no comprimento $h(x)$, na direção vertical, deve ser por um fator b^α para que a estrutura se mantenha geometricamente invariante. Podemos escrever esta relação de escala como

$$x \rightarrow bx \tag{2.4.1}$$

$$h(x) \rightarrow b^\alpha h(bx)$$

onde o α é chamado de expoente de rugosidade. Uma importante e útil (conforme veremos mais tarde) consequência de (2.4.1) é a seguinte: seja a diferença de comprimento entre dois pontos na direção horizontal dada por Δx , então a correspondente diferença na vertical é dada por^{4,9}

$$\Delta h(x) \sim \Delta x^\alpha \tag{2.4.2}$$

O perfil da função mostrado na figura 2.4.1 pode ser embutido num espaço de dimensão $D = 2$. Observemos que esta é a menor dimensão euclidiana na qual isso pode ocorrer. Portanto, para obtermos a dimensão fractal de tal perfil, podemos preenchê-lo com objetos bidimensionais. Pelo método chamado de *box counting*⁴, o domínio da função é preenchido com caixas de tamanho Δx e área $(\Delta x)^2$. Primeiramente, podemos dividir tal domínio em N_s segmentos de largura $\Delta x = 1/N_s$. O número de caixas necessárias para preencher cada segmento é $\Delta h/\Delta x \sim \Delta x^{\alpha - 1}$, de acordo com a equação (2.4.2). Logo, o número total de caixas suficiente para preencher todo o intervalo $[0,1]$ é

$$N(\Delta x) \sim N_s \cdot \Delta x^{\alpha - 1} \sim \Delta x^{\alpha - 2} \tag{2.4.3}$$

Assim, fazendo uso de (2.3.2) e de (2.4.3), com a clara analogia entre ϵ e Δx , temos que a dimensão fractal é dada por

$$D_f = 2 - \alpha \tag{2.4.4}$$

Usando o mesmo raciocínio anterior para uma estrutura genérica, temos que

$$D_f = D - \alpha \tag{2.4.5}$$

Tratando-se de superfícies experimentais (como a de um filme fino), $D = 3$ e (2.4.5) muda para

$$D_f = 3 - \alpha \quad (2.4.6)$$

Neste caso, Δx não representa uma variação única entre dois pontos num perfil da superfície, mas uma média da variação estatística sobre toda a superfície.

2.5 – Leis de Escala

Na análise da morfologia de uma superfície, torna-se essencial o conceito de escala. Este conceito vem sendo utilizado pela mecânica estatística para demonstrar os chamados comportamentos universais de escala, ou seja, mostrar que sistemas que aparentemente são diferentes, apresentam um comportamento de escala em comum. Existem, portanto, certas “leis de escala” que são básicas e independentes de muitos detalhes desses sistemas. Assim, se imergirmos cuidadosamente um papel toalha num recipiente de café e analisarmos o perfil da interface, encontraremos expoentes de escala ligados à rugosidade que são os mesmos encontrados, se variarmos certos parâmetros da experiência, como tipo de papel, concentração do café, ou mesmo se trocarmos este por tinta. Essas mudanças não interferem, então, nas propriedades de escala do perfil. A caracterização de sistemas através de expoentes globais leva à definição de classes de universalidade: dois sistemas pertencem à mesma classe de universalidade se podem ser descritos pelos mesmos expoentes de escala. Em outras palavras, este tipo de descrição é uma tentativa de evidenciar novas “simetrias” embutidas em sistemas aparentemente distintos. Espera-se que sistemas pertencentes à mesma classe de universalidade possam ser descritos por leis de formação semelhantes.

Especificamente para o nosso caso, o conceito de leis de escala será utilizado para caracterizar a superfície (auto-afim) da amostra através de seu expoente de rugosidade e dimensão fractal.

2.5.1 – A Rugosidade da Superfície

Nesta sub-seção, apresentamos o conceito de rugosidade utilizando um exemplo bastante simples de modelo de crescimento.

A figura 2.5.1 representa partículas atingindo uma superfície unidimensional. Cada quadrado representa uma partícula. O tamanho da superfície na direção horizontal é definido por um certo número L de quadrados.

A função raiz quadrática média (*rms*) que caracteriza a rugosidade, no âmbito das leis de escala, é a chamada largura da interface $W(L,t)$, definida como:

$$W(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \bar{h}(i,t)]^2} \quad (2.5.1)$$

Nesta equação, $h(i,t)$ é a altura da coluna i (posição horizontal) no instante t e $\bar{h}(i,t)$ a sua média neste instante, ou seja,

$$\bar{h} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t) \quad (2.5.2)$$

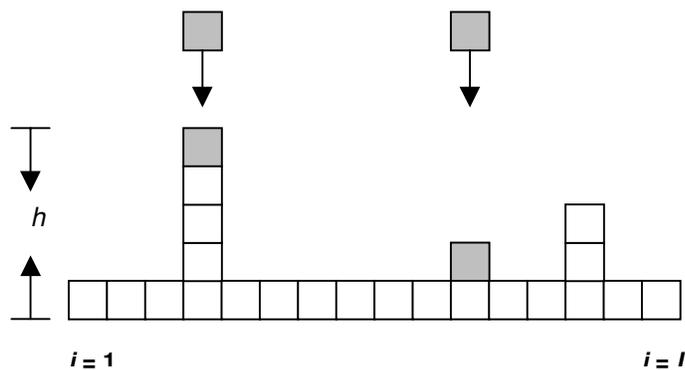


Figura 2.5.1: Esquema representando a formação de uma superfície. Cada quadrado significa uma partícula chegando nesta superfície.

Se a taxa de deposição (número de partículas chegando em um sítio) é constante, então podemos esperar que

$$\bar{h}(t) \approx t \quad (2.5.3)$$

O crescimento de uma superfície apresenta em geral duas etapas. A primeira delas, para tempos curtos, é caracterizada por forte variação de $W(L,t)$. Para tempos mais longos, na segunda etapa, a função rugosidade atinge um valor de saturação. Tal saturação ocorre por força da existência de correlações no sistema.

Um gráfico típico da evolução temporal de $W(L,t)$ possui, portanto, duas regiões distintas, separadas por um tempo de saturação t_x (*crossover time*). O gráfico da figura 2.5.2 mostra estas duas regiões. Este gráfico é resultado de uma simulação para o caso do modelo da Deposição Balística⁴ (descrita na próxima seção). No caso deste modelo, correlações se desenvolvem ao longo da superfície, implicando no fato de os sítios desta superfície não serem completamente independentes uns dos outros.

Para tempos menores que t_x , $W(L,t)$ aumenta com uma potência do tempo:

$$W(L,t) \approx t^\beta \quad [t < t_x] \quad (2.5.4)$$

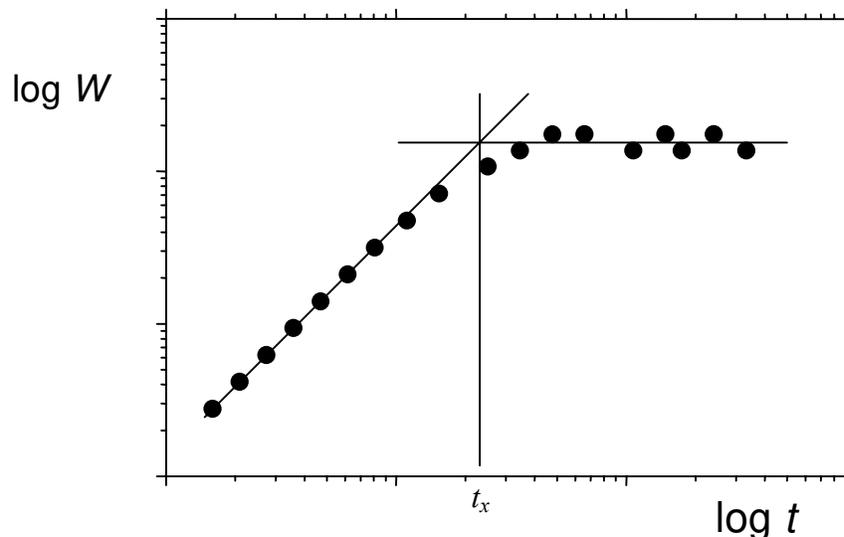


Figura 2.5.2 – Rugosidade W versus tempo de deposição t . No gráfico, t_x é o tempo de saturação.

O expoente crítico β é chamado de expoente de crescimento e descreve a dependência temporal do processo de formação da superfície.

Para tempos maiores que t_x , existe uma lei de potência relacionando a largura da interface e o tamanho da matriz analisada (número de colunas L). A relação é expressa por

$$W_{sat} \approx L^\alpha \quad [t > t_x] \quad (2.5.5)$$

O expoente crítico α que caracteriza a rugosidade na interface saturada é chamado de expoente de rugosidade.

O tempo de transição entre os dois processos também depende do tamanho do sistema que está sendo analisado e apresenta a seguinte relação de escala:

$$t_x(L) \sim L^z \quad (2.5.6)$$

sendo que z é chamado de expoente dinâmico. As equações (2.5.4), (2.5.5) e (2.5.6) são as chamadas leis de escala para o sistema.

Os expoentes α , β e z não são independentes. Family e Vicsek¹⁰ demonstraram que as várias curvas de um gráfico log-log de W x t , para sistemas de tamanhos L diferentes (figura 2.5.3), podem ser “colapsadas” numa única curva. O coeficiente angular desta curva é o expoente β . A demonstração gráfica do processo de colapso é mostrada na figura 2.5.4, mediante os passos consecutivos (A e B).

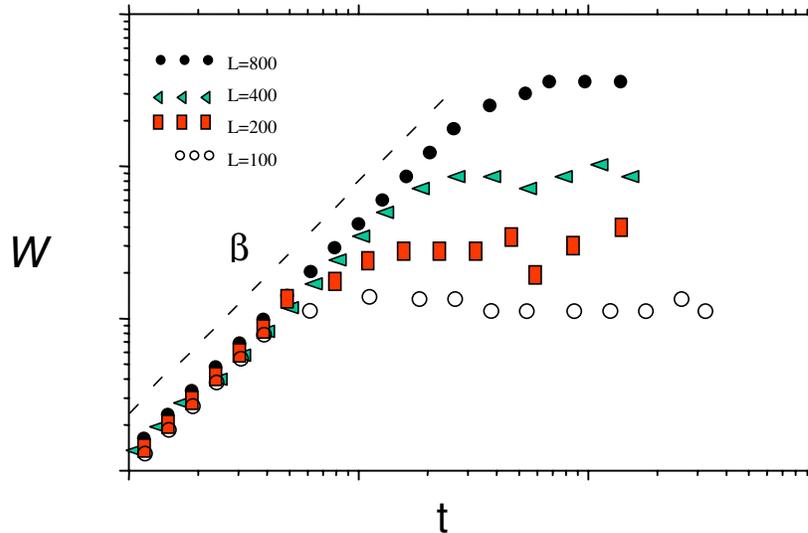


Figura 2.5.3: *Evolução temporal de W . As diferentes curvas correspondem a simulações para valores de L diferentes (escalas logarítmicas)*⁴

Passo A: montar o gráfico $W(L,t)/W_{\text{sat}}$ como função de t em escala logarítmica. Com isto, ocorre um deslocamento vertical nas curvas e elas atingem o mesmo valor de saturação, independentemente do tamanho L .

Passo B: no mesmo gráfico, dividir a abscissa t por t_x . O resultado é um deslocamento horizontal das curvas, que atingem a mesma saturação no mesmo tempo característico.

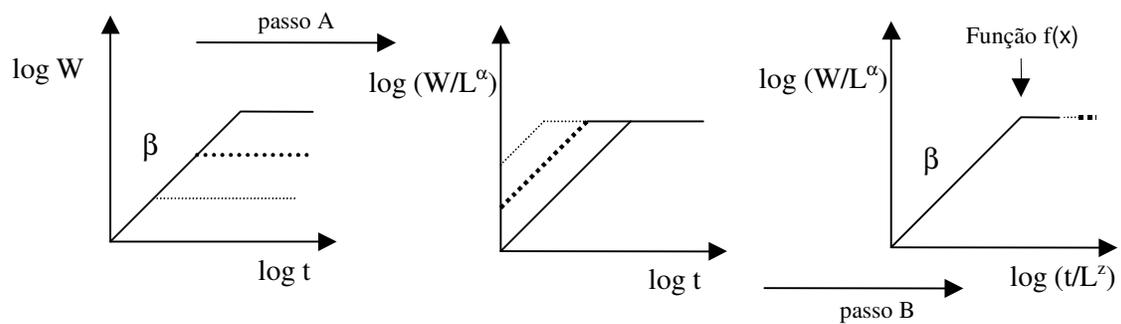


Figura 2.5.4: *Colapso das curvas*⁴.

Estes resultados sugerem que

$$\frac{W(L,t)}{W_{sat}} \approx f\left(\frac{t}{t_x}\right) \quad (2.5.7)$$

ou seja, que $W(L,t)/W_{sat}$ é função apenas de t/t_x .

Substituindo (2.5.5) e (2.5.6) em (2.5.7), obtemos a chamada relação de escala de Family-Vicsek¹⁰

$$W(L,t) \approx L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (2.5.8)$$

Fazendo $x = t / L^{\frac{\alpha}{\beta}}$, temos⁴:

$$f(x) = x^\beta \text{ para } x \ll 1 \quad (2.5.9)$$

$$f(x) = \text{constante para } x \gg 1$$

Tomando as equações (2.5.4) e (2.5.5) para $t = t_x$, teremos

$$t_x^\beta \approx L^\alpha \quad (2.5.10)$$

Concordando esta relação com (2.5.6), chegamos a

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.5.11)$$

A última equação é uma lei de escala válida para qualquer processo de crescimento que obedeça à relação de escala de Family-Vicsek (2.5.8).

Conforme será discutido no próximo capítulo, os expoentes críticos, obtidos através de leis de escala semelhantes a estas abordadas nesta seção, formam o instrumental necessário para se calcular a dimensão fractal de micrografias AFM.

2.6 – Dois Modelos Simples de Crescimento de Superfícies

Os modelos de crescimento são geralmente concebidos em termos dos variados processos que realmente podem ocorrer durante o crescimento de uma dada superfície, dependendo da técnica utilizada para tal. Esta seção apresenta dois modelos discretos bastante simples. Sendo assim, eles representam poucas características da realidade experimental. No entanto, são importantes como ilustração de alguns aspectos discutidos na seção anterior.

Modelo da Deposição Aleatória (Random Deposition)⁴ - A figura 2.6.1 esquematiza o processo de formação da superfície por este modelo. As partículas caem aleatoriamente em linha reta e permanecem na posição em que atingem a superfície. Portanto, as partículas que chegam não levam em conta a posição dos vizinhos; e a escolha do sítio final é aleatória. Isso faz com que não haja correlação entre os vizinhos. Como as colunas formadas não são correlacionadas, a superfície resultante não é auto-afim. O valor de α não é definido e β igual a $\frac{1}{2}$ em qualquer dimensão.

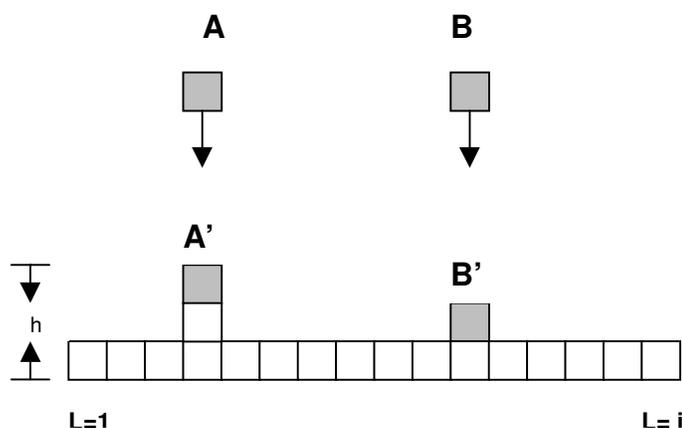


Figura 2.6.1: *Modelo da Deposição Aleatória.*

A seguir é apresentado um modelo igualmente elementar, mas com uma lei de correlação simples entre as partículas.

Modelo da Deposição Balística^{4,11} - A versão mais simples deste modelo está exemplificada na figura 2.6.2: as partículas são “soltas” de forma aleatória e seguem para o alvo em uma trajetória retilínea. Quando uma partícula dessas encontra com outra já depositada no substrato, seja no topo da mesma coluna (B para B’) ou uma coluna mais próxima (A para A’), também se deposita. Deste modo, observamos que os primeiros vizinhos estão **correlacionados** entre si, uma vez que a posição final de uma nova partícula depende da posição ocupada pelas partículas já incorporadas na superfície. Conforme indicado no gráfico da figura 2.5.2, a simulação para este modelo mostra que a função rugosidade sofre uma saturação. Esta saturação ocorre quando o chamado *comprimento de correlação*⁴ ($\xi_{||}$) é da mesma ordem do valor de L , ou seja, quando a correlação atinge toda a superfície

Simulações numéricas^{4,11} mostram que o valor dos expoentes característicos, para Deposição Balística, são: $\alpha \approx 0,5$ e $\beta \approx 0,33$ ($D = 1 + 1$) e $\alpha \approx 0,35$ e $\beta \approx 0,21$ ($D = 2 + 1$). A notação $D = 1 + 1$ indica uma dimensão fractal entre 1 (a linha) e 2 (o plano), assim como $D = 2 + 1$ implica uma dimensão fractal entre o plano e o espaço tridimensional (caso da superfície de um filme fino).

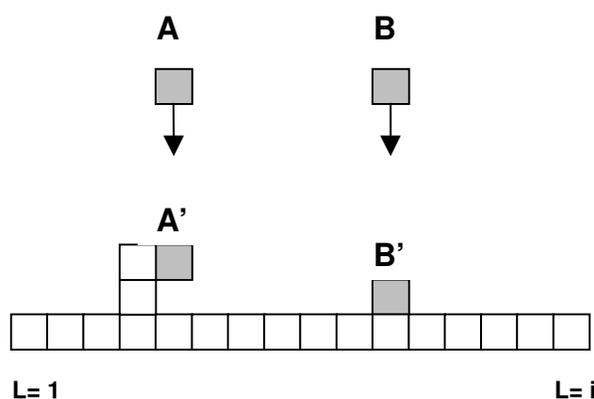


Figura 2.6.2: – Modelo de Deposição Balística

A tabela 2.6.1 apresenta os valores dos expoentes críticos para os dois modelos apresentados e para três outros, mais complexos, encontrados na literatura.

Tabela 2.6.1 : Valores de α , β e z para alguns modelos discretos e contínuos ($D = 2 + 1$).

modelo	α	β	z	referência
Deposição Aleatória	-	1/2	-	4
Deposição Balística	0,35	0,21	-	4, 11
Eden	0,33	0,22	-	4,12
Wolf-Villain (com difusão)	1	1/4	4	4,12
Lai-Das Sarma (com difusão)	2/3	1/5	10/3	4,13,14
KPZ	0,38	0,24	1,58	4

Para concluir, cabe evidenciar que no caso de amostras obtidas pela técnica de pulverização catódica, existe um grande problema em se relacionar os valores dos expoentes obtidos através dos modelos acima (e de outros encontrados na literatura) com aqueles medidos experimentalmente: tais modelos, embora complexos do ponto de vista teórico, não podem traduzir todas as realidades experimentais inerentes à técnica. Geralmente, tais modelos não levam em consideração as imperfeições iniciais do substrato e a formação de grãos durante o crescimento. Além disso, no caso dos óxidos depositados por pulverização reativa (caso deste trabalho), o processo de formação do composto é um fator complicador, também não considerado pelos modelos.

2.7 - Referências

1 - B. B. Mandelbrot, *Fractal Geometry of Nature*, Freeman, (1982).

-
- 2 - A. Bunde, S. Havlin (editores), *Fractals in Science*, Springer-Verlag (1994).
 - 3 - Computer Music. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://choices.cs.uiuc.edu/~f-kon/computer.music.html>. Arquivo capturado em 10 de julho de 2002.
 - 4 - A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, (1995).
 - 5 - A. Bunde, S. Havlin (editores), *Fractals and Disordered Systems*, Springer (1996).
 - 6 - Govind P. Agrawal, *Semiconductor Lasers*, Van Nostrand, (1993).
 - 7 - R. Messier, E. Yehoda, *J. Appl. Phys.* **58**, 1088 (1995).
 - 8 - Paul S. Addison, , *Fractals and Chaos an Illustrated Course*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1997).
 - 9 - T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific (1989).
 - 10 - F. Family & Vicsek, *J. Phys.* **A18**, L75 (1985).
 - 11 - F. Family, *Physica A*, **168**, 561 (1990).
 - 12 - D. E. Wolf, J. Kertész, *Europhys. Lett.* **13**, 389 (1990).
 - 13 - Z.-W. Lai, Das Sarma, *Physical Review Letters* **66** (18), 2348 (1991).
 - 14 - S. Das Sarma, S. V. Ghaisas, *Physical Review Letters* **69** (26), 3762 (1992).

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 - Introdução

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas no trabalho para a determinação da dimensão fractal. Uma descrição breve de cada uma delas (microscopia de força atômica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica) é seguida pela apresentação dos detalhes teóricos e da metodologia experimental aplicada para tal tarefa.

3.2 - Microscopia de Força Atômica

Os microscópicos de varredura (*SPMs – scanning probe microscopes*) surgiram no início da década de oitenta, quando foram feitas as primeiras imagens de superfície em amostras de silício. Aliás, os inventores do primeiro microscópio — um *Scanning Tunneling Microscope (STM)* — foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 1986. Os *STM* têm sido usados em diversas áreas do conhecimento, incluindo desde análises fundamentais de superfícies na física, até observação de DNA, na biologia. Estes microscópicos formam uma família de instrumentos usados para estudos de propriedades de superfície, em escalas de microns no nível atômico.

O esquema de um microscópio de varredura está mostrado na figura 3.2.1. A figura 3.2.2 mostra o esquema específico do AFM. Os componentes básicos do equipamento são os seguintes: *scanner* piezoelétrico (um dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus eletrodos), laser,

agulha (*probe tip*), cantilever (braço com uma extremidade livre na qual é colocada a agulha), fotodetector de posição, circuito de realimentação e parte computacional.

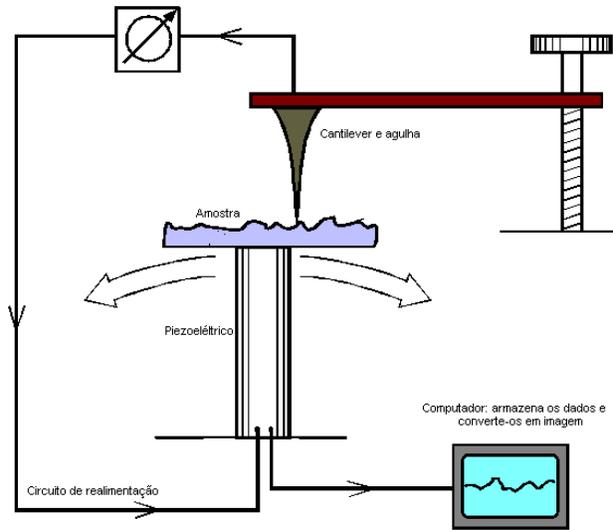


Figura 3.2.1: *Esquema básico de um microscópio de varredura*¹.

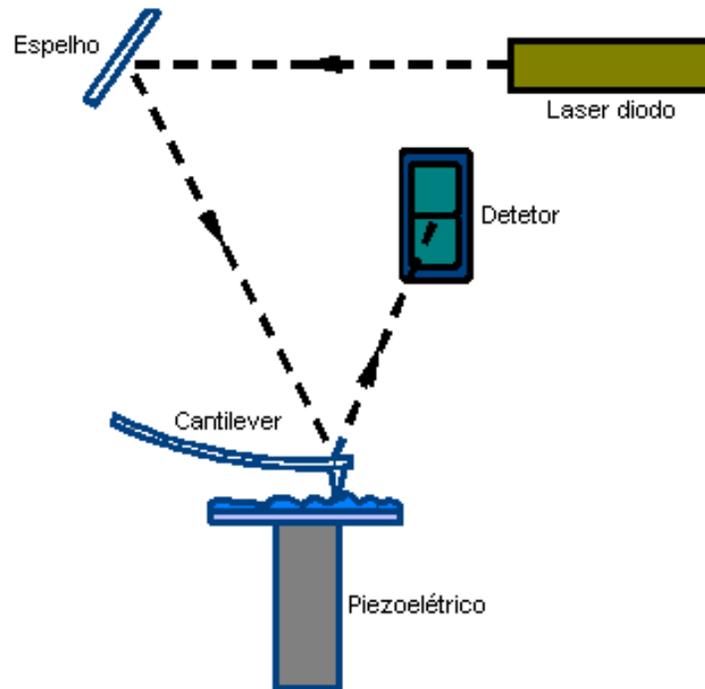


Figura 3.2.2: *Esquema do AFM*¹

O princípio básico de funcionamento do AFM é o seguinte: inicialmente, a amostra é colocada sobre o *scanner*. Uma determinada área desta amostra é varrida pela agulha (a varredura pode ser feita tanto com a agulha se movendo sobre a amostra, como o contrário). A contínua interação desta agulha com a superfície é usada como medida indireta da morfologia da área. Esta morfologia é representada por uma imagem, chamada de micrografia, obtida através de um programa computacional. A micrografia é, portanto, um mapa da superfície, originário de uma matriz de dados. A resolução da medida é dada pelo número de linhas e colunas desta matriz. A figura 3.2.3, por exemplo, mostra uma micrografia de 300 x 300 píxeis (matriz com 300 linhas e 300 colunas).

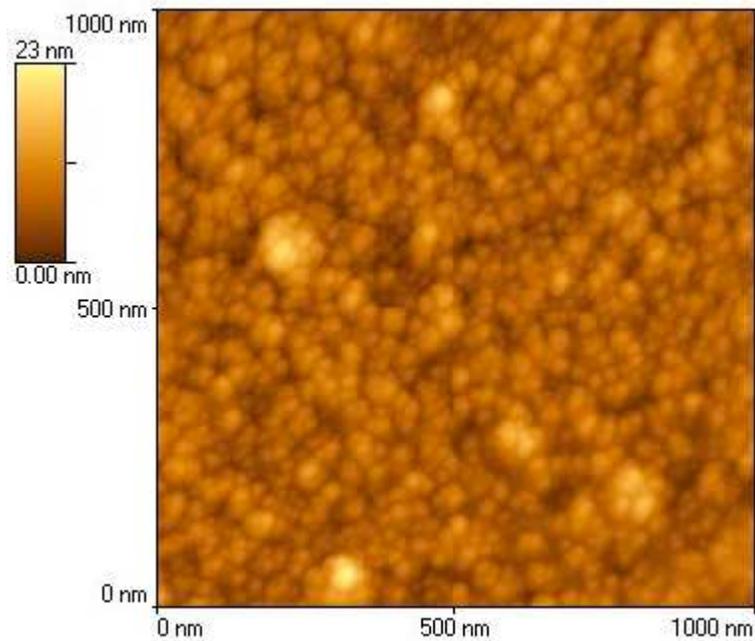


Figura 3.2.3: *Micrografia AFM. A escala à direita relaciona a cor às alturas na imagem.*

A interação em questão é geralmente tratada como força de van der Waals e pode ser atrativa ou repulsiva. A figura 3.2.4 mostra um gráfico esquematizando o comportamento desta força em função da distância entre a agulha e a superfície da amostra. Os regimes de medida são determinados basicamente pelo valor desta distância. Dois deles são os regimes de contato e de não-contato, discutidos a seguir.

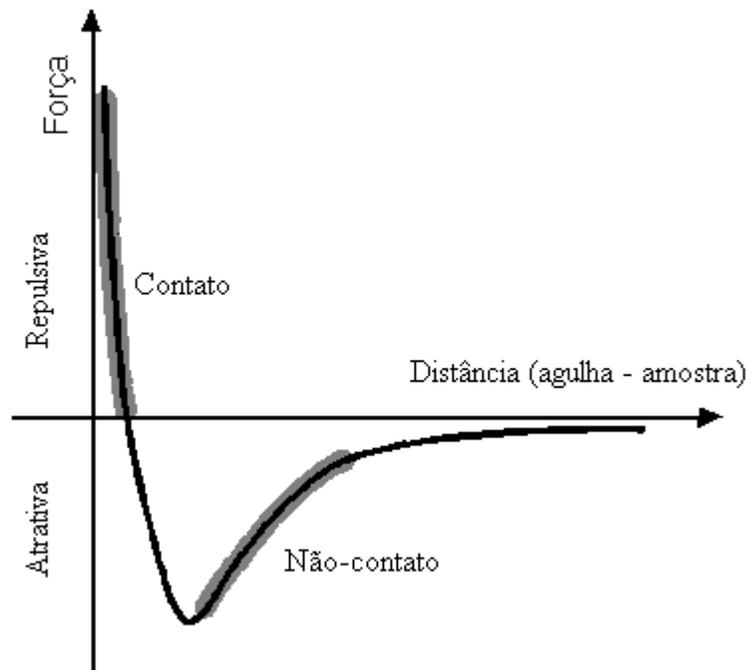


Figura 3.2.4: *Força interatômica versus distância (agulha- amostra)*

Regime de contato: neste regime há um leve “contato físico” entre a agulha e a superfície da amostra. A interação, neste caso, é de repulsão (da ordem de $10^{-6} - 10^{-8}$ N). Esta força faz com que o cantilever sofra um envergamento para se acomodar às mudanças da topografia. Essa flexão é medida através de um feixe de laser que incide na parte de trás do cantilever (ver figura 3.2.2) e é refletido para o fotodetector de posição. A partir daí, a aquisição do sinal pela parte computacional pode ser feita de duas maneiras diferentes:

- *Modo de força constante:* neste modo, a força total aplicada na amostra é sempre constante e a flexão do cantilever é usada como entrada num circuito de retroalimentação que movimenta o *scanner* para cima e para baixo, a fim de responder às variações de topografia. Este mesmo sinal é usado para o sistema computacional construir a micrografia.

- *Modo de altura constante:* neste caso, a altura do *scanner* na direção vertical (sobre o qual está colocada a amostra) é mantida constante. Assim, o próprio sinal produzido pelo

fotodetector devido à variação espacial do feixe de laser, é usado para gerar os dados da topografia.

Regime de Não-contato: neste regime, o cantilever vibra perto da superfície, sem tocá-la. A distância de separação predeterminada pode ser da ordem de dezenas a centenas de Å, enquanto que a frequência de vibração é tipicamente da ordem de 100 a 400 KHz. A interação é do tipo atrativa (figura 3.2.4) e da ordem de 10^{-12} N, bem menor do que no caso do regime de contato.

As informações a respeito da topografia da superfície podem ser obtidas através da variação da frequência de ressonância do cantilever. Esta frequência depende do gradiente da força aplicada pela agulha na superfície. Este gradiente depende da distância de separação agulha-amostra. Ou seja, mudanças na topografia ocasionam mudanças nesta separação, que modificam a frequência de ressonância. Assim, no modo de não-contato, o sistema monitora tal frequência (ou amplitude) de vibração de modo a mantê-la constante através do circuito de retro-alimentação. Para responder às mudanças de topografia, este circuito move o *scanner* (e a amostra) para cima e para baixo. Da mesma forma que no modo de força constante (regime de contato), este sinal do circuito é usado para gerar os dados da topografia.

3.2.1 – Dimensão Fractal da Superfície Obtida por AFM

A dimensão fractal das micrografias pode ser obtida através de uma lei de escala, conforme veremos a seguir. A função estatística que descreve a variação de altura na superfície é a largura da interface W , definida pela equação (2.6.1) e redefinida pela equação (3.2.1). Estas duas equações são equivalentes. A mudança de notação tem como objetivo apenas evidenciar a diferença entre o caso do capítulo 2 e o das superfícies experimentais: as medidas de AFM foram feitas *a posteriori*. Isso significa que a micrografia é um “retrato” da superfície, ao fim da deposição e de qualquer evolução dinâmica. A caracterização é feita escolhendo uma “janela” de tamanho L e calculando W

nesta porção. Esta janela, então, “desliza” sobre toda a micrografia. A seguir, o procedimento é repetido para vários valores de L (a “régua de medida”).

$$W^2(L,t) \equiv \left\langle \left[h(x,t) - \langle h_L(x,t) \rangle \right]^2 \right\rangle_x \quad (3.2.1)$$

O termo $\langle h_L(x,t) \rangle$ que aparece em (3.2.1) é a altura média numa dada janela L , enquanto que os parênteses $\langle \dots \rangle_x$ englobam as médias espaciais em x , para todas as janelas de mesmo tamanho, e as médias sobre todas as janelas escolhidas.

M. U. Kleinke (co-orientador do presente trabalho) desenvolveu um programa para calcular a rugosidade média (W) através da equação acima: o programa toma a micrografia e divide-a em regiões quadradas de lado L , conforme mostra a figura 3.2.4. Nesta figura, vemos a mesma micrografia de 300 x 300 píxeis, dividida em regiões, cada uma contendo $L = 10 \times 10$ píxeis (3.2.4a) e $L = 60 \times 60$ píxeis (3.2.4b). O cálculo da rugosidade é processado para todas as regiões de mesmo tamanho e o valor final é uma média sobre todas estas regiões. Tal valor é, então, usado para construir um ponto do gráfico $W \times L$ mostrado como exemplo na figura 3.2.5. Da mesma forma, todos os outros pontos são construídos variando-se o tamanho L da janela.

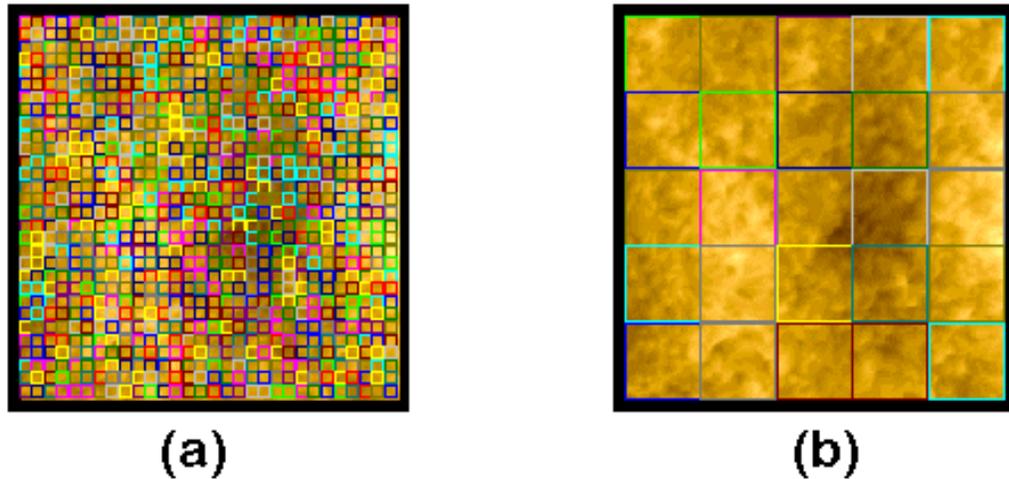


Figura 3.2.4: *Imagens do cálculo do valor médio da rugosidade em distintas regiões de tamanho L . A micrografia original apresenta 300 x 300 píxeis. (a) $L = 10 \times 10$ píxeis (b) $L = 60 \times 60$ píxeis.*

A equação (3.2.1) mostra que W representa uma média da variação estatística de altura em função de L na superfície. Para superfícies auto-afins, foi relatado no capítulo 2 que estas diferenças de tamanho, em direções diferentes, obedece a uma lei de escala definida pela equação (2.4.2):

$$\Delta h(x) \sim \Delta x^\alpha \quad (2.4.2)$$

A partir de uma comparação entre os termos desta equação e aqueles da equação (3.2.1), podemos esperar uma lei de escala análoga, dada por (3.2.2) e mostrada no gráfico da figura 3.2.5. Portanto, na região de rugosidade não-saturada ($L < L_x$), o expoente de rugosidade é dado pela inclinação da curva deste gráfico.

$$W_L \approx L^\alpha \quad (3.2.2)$$

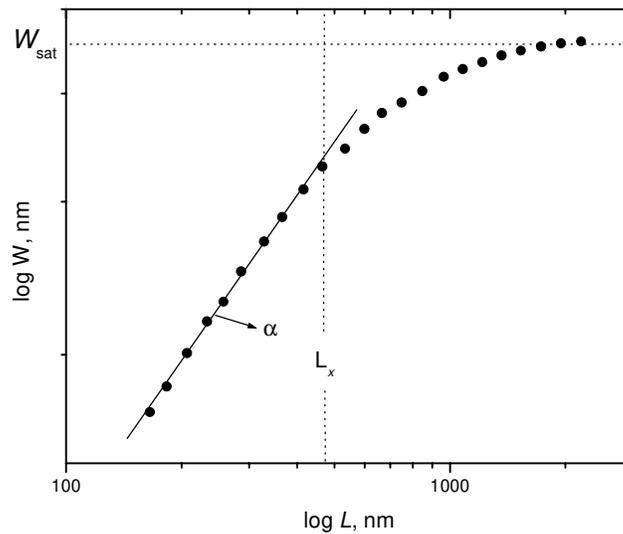


Figura 3.2.5: Exemplo de gráfico $W \times L$. Para superfícies auto-afins, a inclinação da curva na região de rugosidade não-saturada é o valor de α .

Conforme visto no capítulo 2, o expoente α está relacionado com a dimensão fractal da superfície por (2.5.6):

$$D_f = 3 - \alpha \quad (2.5.6)$$

Esta é a equação usada neste trabalho para a obtenção da dimensão fractal, a partir de micrografias AFM.

3.3 – Determinação da Dimensão Fractal por Técnicas Eletroquímicas

3.3.1 – Transferência de Massa por Difusão

Em geral, as reações de oxirredução que ocorrem na superfície de um eletrodo podem ser representadas por:



sendo O_{xid} e R_{ed} as espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e n é o número de elétrons envolvidos por espécie, para completar o balanceamento de cargas.

A relação que governa a transferência de massa para o eletrodo é a equação de Nernst-Planck², apresentada abaixo, em uma dimensão:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial c_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j c_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + c_j v(x) \quad (3.3.2)$$

onde $J_j(x)$ é o fluxo de espécies j ($\text{mol} \cdot \text{seg} \cdot \text{cm}^2$), D_j o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}$), z_j a carga, c_j a concentração e $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ o gradiente de potencial, à distância x da interface.

Além disso, $v(x)$ é a velocidade com que um elemento de volume se move ao longo do eixo x , F é constante de Faraday, R é a constante molar dos gases e T é a temperatura.

Nesta equação, os dois últimos termos do lado direito se referem à migração e à convecção, respectivamente. O primeiro termo é o de difusão. Os efeitos do campo

elétrico interno, responsável pela migração, podem ser minimizados através do uso de eletrólito suporte, ou incluídos no coeficiente D_j , de modo que o segundo termo do lado direito de (3.3.2) pode ser negligenciado³. A convecção também deve ser desprezada, se cuidarmos para que não haja movimento da solução ou do eletrodo.

A equação (3.3.2) com apenas o termo da difusão é conhecida como primeira lei de Fick:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial c_j(x)}{\partial x} \quad (3.3.3)$$

A segunda lei de Fick é dada por

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.3.4)$$

A partir desta equação, e considerando-se as condições iniciais e de contorno, obtêm-se as relações que regem a difusão de massa para o eletrodo. Um exemplo é a relação entre a velocidade de varredura e os valores máximos de pico numa voltametria cíclica, discutida a seguir.

3.3.2 – Voltametria Cíclica

Na técnica de Voltametria Cíclica⁴, um potencial cíclico, com forma de onda triangular, é imposto a um eletrodo. A resposta – a corrente – é observada. A figura 3.3.1 mostra um voltamograma (curva corrente *versus* potencial). Os valores máximos de corrente podem ocorrer quando esta é limitada pela difusão. A ocorrência do pico pode ser explicado da seguinte forma: é considerado, inicialmente, que há somente espécies oxidadas em solução e o potencial E_i é tal que não ocorre nenhuma reação líquida (corrente nula). Quando o potencial do eletrodo atinge valores mais negativos, as espécies oxidadas começam a ser reduzidas na superfície. Assim, na medida em que o potencial

avança, mais espécies são reduzidas na unidade de tempo, ou seja, há o conseqüente aumento (exponencial) da corrente. Quando o potencial é suficientemente negativo, a corrente alcança um valor máximo, i_p . Neste momento, em que a concentração das espécies reduzidas é máxima na superfície, toda espécie oxidada que chega nesta interface é imediatamente reduzida e a reação passa a depender apenas do fluxo desses cátions. Este valor máximo de corrente é chamado de *corrente limite*² e definiria um patamar no voltamograma. Contudo, se a concentração das espécies oxidadas é suficientemente baixa, pode ocorrer a escassez dessas espécies numa região chamada de camada de difusão. Quando esta região começa a crescer, o gradiente de concentração (e a corrente) começa a diminuir, dando forma ao pico (catódico, na figura). Se o processo é reversível, quando a varredura de potencial é invertida (varredura anódica), tem-se a formação do pico anódico, por um raciocínio inverso.

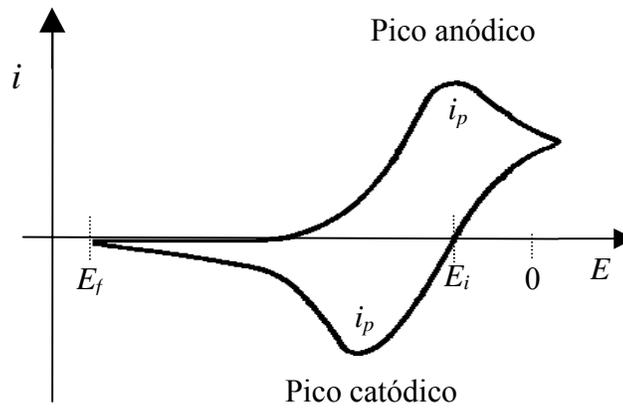


Figura 3.3.1: Voltamograma de uma voltametria cíclica.

Nestes experimentos utiliza-se uma cela eletroquímica, usualmente com três eletrodos, esquematizado na figura 3.3.2-a. O potencial E do eletrodo de trabalho (ET) com relação ao eletrodo de referência (ER) é varrido entre dois valores fixos, um máximo e um mínimo (E_f e E_i na figura 3.3.2-b), com velocidade de varredura v constante. A corrente i é coletada entre o ET e o contra-eleto (CE).

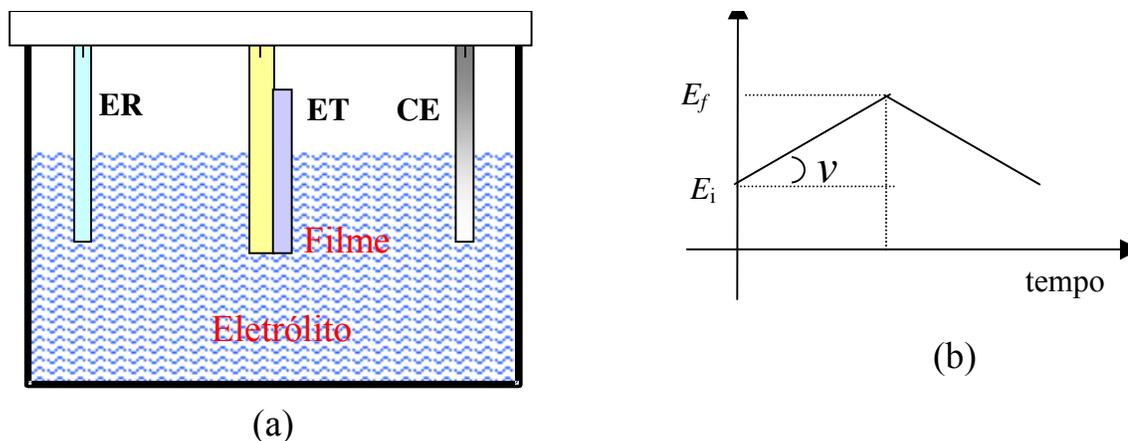


Figura 3.3.2: Esquemas da cela eletroquímica (a) e do potencial cíclico em VC (b).

No nosso caso, o eletrodo de trabalho é o filme, em cuja superfície acontecem as reações de interesse. O CE é um eletrodo auxiliar, onde ocorrem as reações que balanceiam aquelas do ET. O ER é um eletrodo não polarizável para garantir que o potencial E esteja relacionado apenas aos processos relativos ao eletrodo de trabalho.

O equipamento que controla (e mede) tanto o potencial quanto a corrente da cela é o potenciostato². Potenciostatos são amplificadores operacionais usados para controlar a voltagem entre dois eletrodos (eletrodo de trabalho e eletrodo de referência). A estabilidade desta diferença de potencial é conseguida através de uma alta impedância de entrada, de modo a não permitir passagem de corrente entre o ET e o ER. O esquema simplificado de um potenciostato está na figura 3.3.3.

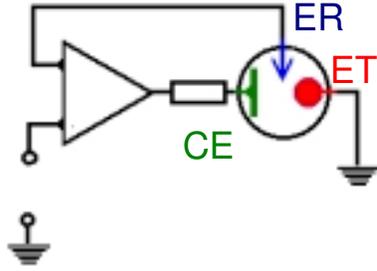


Figura 3.3.3: *Esquema simplificado de um potenciostato. ET: eletrodo de trabalho, ER: eletrodo de referência, EC: contra-eleto-rodo.*

Na voltametria, o potencial varia com o tempo segundo a relação

$$E(t) = E_i - vt \quad (3.3.5)$$

sendo v a velocidade de varredura (taxa de variação do potencial). Consideremos, ainda, as seguintes suposições:

a – inicialmente não há corrente.

b – a concentração no eletrólito é homogênea e, em $t = 0$, há apenas espécies oxidadas, ou seja,

$$\begin{aligned} C_O(x,0) &= C_O^B \\ C_R(x,0) &= 0 \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

sendo que $C_O(x,t)$ e $C_R(x,t)$ são, respectivamente, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas ao tempo t e C_O^B se refere à concentração em solução (“*bulk*”) das espécies oxidadas.

c – condição *semi-infinita*: regiões suficientemente longe da superfície do eletrodo não são afetadas pelo experimento, ou seja,

$$\begin{aligned}\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) &= C_O^b \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_R &= 0\end{aligned}\quad (3.3.7)$$

d -

$$C_O(0,t) = 0 \quad t > 0 \quad (3.3.8)$$

Se a taxa de transferência de elétrons é muito rápida, vale a equação² abaixo:

$$E(t) = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (3.3.9)$$

sendo E_0 é o potencial padrão da cela. Esta equação e as condições de contorno podem ser usadas na resolução da equação (3.3.4), a fim de se obter a relação entre os valores máximos de corrente (i_p) e a velocidade de varredura (v). Os cálculos estão bem relatados na referência 2 e mostram que, para o caso onde a corrente é limitada pela difusão,

$$i_p \propto v^{1/2} \quad (3.3.10)$$

O coeficiente de proporcionalidade depende do coeficiente de difusão D . O gráfico i_p versus $v^{1/2}$ foi comumente utilizado na literatura para demonstrar o processo controlado por difusão e determinação deste coeficiente.

A equação (3.3.10) é deduzida considerando a condição de contorno de difusão em camada *semi-infinita*, expressa por (3.3.7). Cabe lembrar, no entanto, do caso em que a difusão é em *camada fina*². Neste caso, as condições expressas em (3.3.7) e (3.3.8) devem ser modificadas, respectivamente, para

$$C_O(x,t) = C_O^b \quad t = 0; \quad 0 \leq x \leq l \quad (3.3.11)$$

e

$$C_O(0,t) = C_O(l,t) = 0 \quad t > 0 \quad (3.3.12)$$

sendo l a largura da camada de difusão (discutida na próxima seção). A equação (3.3.10) é, então, modificada para

$$i_p \propto v \quad (3.3.13)$$

Para intercalação em eletrodos, a situação descrita por (3.3.13) deve ser considerada quando a largura da camada de difusão é da mesma ordem de grandeza que a espessura do eletrodo.

3.3.3 – Eletrodos Rugosos

Combinando a primeira lei de Fick (equação 3.3.3) e a lei de Faraday², podemos escrever

$$J_i(x,t) = \frac{i}{nFA} = -D_i \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \quad (3.3.13)$$

que é utilizada na dedução de (3.3.10). Nesta equação, A representa a área da superfície do eletrodo de trabalho. No caso de eletrodos planos, A é chamada de *área geométrica* e possui uma dimensão inteira ($D = 2$). Contudo, trabalhos pioneiros de de Levie^{5,6,7} e outros^{8,9}, sugeriram que aspectos microscópicos da superfície do eletrodo interferem nos processos eletroquímicos e devem ser levados em conta. Desta forma, A foi denominada de *área microscópica*. A figura 3.3.4 ilustra a definição das duas medidas de área num eletrodo com superfície rugosa. A área microscópica é obtida considerando-se cada ondulação e aspereza existente na superfície. A área geométrica é obtida através da seção de área formada com a projeção (no plano normal à superfície) dos contornos externos do eletrodo. É claro que, pelas definições acima, a área microscópica é sempre maior do que a área geométrica.

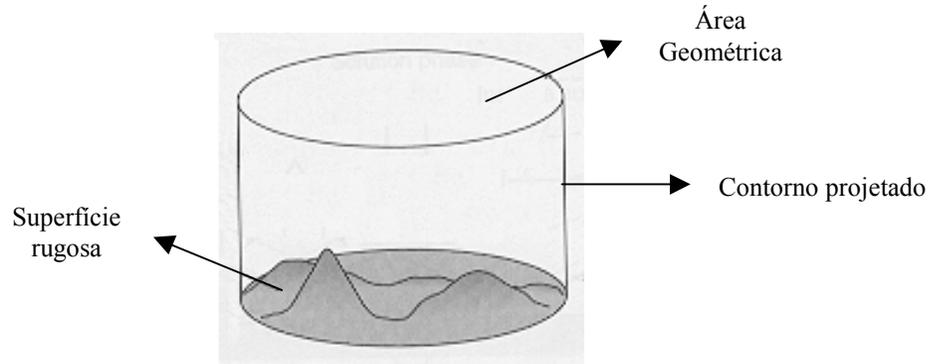


Figura 3.3.4: Esquema de um eletrodo rugoso. A área microscópica é o somatório de todas as áreas de cada ondulação ou aspereza existente na superfície. A área geométrica é formada pela projeção dos contornos do eletrodo num plano perpendicular à superfície.

Em trabalhos posteriores, T. Pajkossy e L. Nyicos.^{10,11,12,13,14,15,16}, considerando que a área microscópica do eletrodo possuía uma dimensão semi-inteira (fractal), e devido a sua influência nas reações eletroquímicas, incorporaram argumentos de escala ao estudo de processos difusionais. Em um eletrodo de geometria convencional, os autores mostraram¹² que a transformação de escala $x \rightarrow \gamma x$ deve ser acompanhada da transformação temporal $t \rightarrow \gamma^2 t$, de modo a manter a invariância das equações e das condições de contorno que descrevem o processo difusional. O fluxo, nesta transformação, é proporcional a γ^{-1} (primeira lei de Fick). A corrente é obtida multiplicando-se o fluxo pela área A (que se transforma segundo $A \rightarrow \gamma^2 A$), e a lei de escala para a corrente $i(x,t)$ é:

$$i_c(\gamma, \gamma^2 t) = \gamma i_c(1, t) \quad (\text{caso clássico}) \quad (3.3.14)$$

onde o índice c se refere ao caso clássico (eletrodo não fractal)

No caso de eletrodos fractais, e para a situação em que o deslocamento das partículas que difundem é pequeno, as características geométricas locais da superfície dominam o processo. Neste caso a transformação de escala da área é $A \rightarrow \gamma^{D_f} A$ (D_f é a dimensão fractal do eletrodo) e a lei de escala para a corrente é

$$i_f(\gamma, t) = \gamma^{D_f} i_f(1, t) \quad (3.3.15)$$

Contudo, para partículas longe do eletrodo, as características locais não devem influir, e espera-se que

$$i_c(\beta, t) = i_f(\beta, t) \quad (3.3.16)$$

Destas equações, é possível encontrar que^{12,13} :

$$i \propto t^{-\xi} \quad (3.3.17)$$

com

$$\xi = \frac{(D_f - 1)}{2} \quad (3.3.18)$$

A equação (3.3.17) pode ser utilizada para se calcular a dimensão fractal de eletrodos através da técnica de saltos potencioestáticos¹⁷.

Especificamente para a voltametria cíclica, M. Strömme *et al.*¹⁸ propuseram, baseados nos argumentos de invariância de Pajkossy e Nyicos, que a equação (3.3.10) para eletrodos planos deveria ser modificada. Para o caso de eletrodos rugosos, a relação é

$$i_p \propto v^\xi \quad (3.3.19)$$

onde ξ está relacionado à dimensão fractal por 3.3.18. Para eletrodos lisos, $\xi = 1/2$, e (3.3.19) fica idêntica à (3.3.10). Neste caso, a equação (3.3.17) é conhecida como equação de Cottrell².

Por este método, a determinação da dimensão fractal consiste, portanto, em construir um gráfico i_p versus v em escala logarítmica, obter o ξ (inclinação da reta) e, finalmente, calcular D_f usando a equação 3.3.18. Tal método foi o escolhido para ser utilizado neste trabalho.

3.3.4 – Camada de Difusão Como Limite Espacial

Ao contrário dos fractais matemáticos, as superfícies naturais apresentam fractalidade apenas dentro de certos limites. Na prática, estes limites são definidos através das “régua de medida”, ou seja, das escalas utilizadas. A lua, por exemplo, a despeito de sua superfície irregular, pode se apresentar como uma esfera completamente lisa, se vista da terra. Em AFM, a “régua” utilizada para se medir a dimensão fractal de uma superfície é o parâmetro L , o qual foi definido na seção 3.2.

Em técnicas eletroquímicas, como a cronoamperometria e VC, a largura da camada de difusão² (l) pode ser utilizada para tal fim¹⁶. Esta camada cresce com o tempo de difusão, segundo a equação (3.3.20).

$$l \propto t^{1/2} \quad (3.3.20)$$

A figura 3.3.5 mostra l para vários tempos diferentes



Figura 3.3.5: Camadas de difusão para vários tempos ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$) nas proximidades do eletrodo de trabalho rugoso (parte riscada).

Pela figura 3.3.5 podemos ver que a frente de difusão não é afetada pelas características geométricas do eletrodo para t_1 e t_4 . Em t_1 , porque a camada de difusão é muito menor que a menor irregularidade da superfície. E em t_4 , porque esta camada é muito maior que a maior irregularidade do sistema.

No gráfico da figura 3.3.6, estas duas situações dizem respeito às regiões A e C, onde prevalece a relação clássica de Cottrell ($i \propto t^{-1/2}$). Para os tempos intermediários, a aspereza da superfície é importante e interfere na difusão. A relação entre i e t é dada, portanto, pela equação (3.3.17).

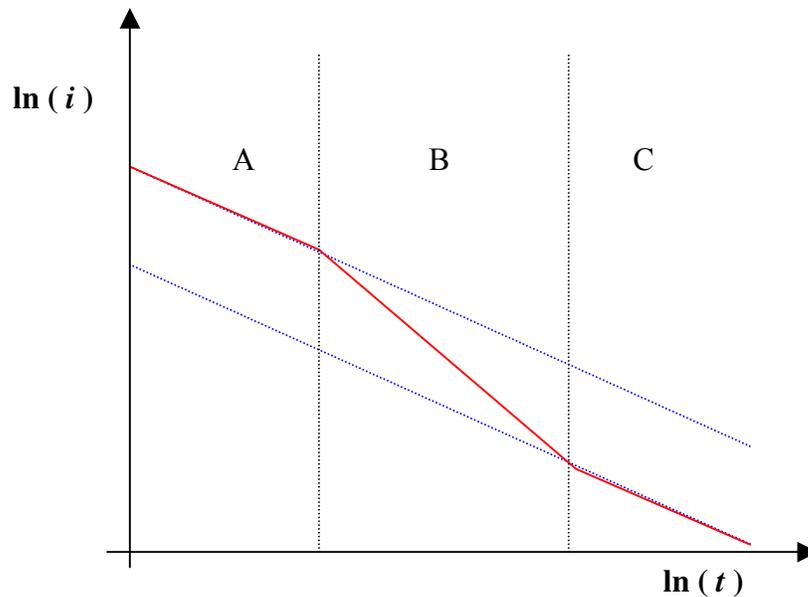


Figura 3.3.6: Relação entre i e t em escala logarítmica. As inclinações das curvas são $1/2$, ξ e $1/2$ nas regiões A, B e C, respectivamente. Isso indica difusão planar em A e C e difusão fractal em B.

Quando a corrente é limitada pela difusão na voltametria cíclica, o valor de l pode ser estimado através da equação 3.3.13. Considerando que a concentração das espécies eletroativas na superfície torna-se nula ao tempo τ (tempo necessário para que a corrente atinja o seu valor máximo), o gradiente de concentração é

$$\left[\frac{\partial C(x)}{\partial x} \right]_{x=0} \approx \frac{\Delta C}{\Delta x} \approx \frac{C_0^b - 0}{\Delta x} = \frac{i_p}{nFDA}$$

e

$$\Delta x \approx l \approx \frac{n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot C_0^b}{i_p} \quad (3.3.21)$$

3.3.5 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica² é comumente utilizada em estudos de propriedades de transporte, permitindo o cálculo de parâmetros como condutividade iônica e coeficiente de difusão, bem como o estudo da cinética dos processos eletroquímicos. Por último, tem-se recorrido a esta técnica, para estudos da superfície de eletrodos através de sua dimensão fractal [14, 19, 20].

O princípio da técnica consiste em aplicar na cela eletroquímica, um potencial alternado de pequena magnitude e de frequência ω (na prática, para uma faixa de frequência).

Seja este potencial alternado $E(t)$ dado por

$$E(t) = E_o \text{ sen}(\omega t) \quad (3.3.22)$$

e a corrente $i(t)$ dada por

$$i(t) = i_o \text{ sen}(\omega t + \varphi) \quad (3.3.23)$$

sendo φ a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. Então, pode-se definir a impedância do sistema como

$$Z(\omega) \equiv \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (3.3.24)$$

Num experimento de impedância, muitas vezes a resposta é modelada com o uso de circuitos eletrônicos equivalentes. Tais circuitos são utilizados para ajustar as curvas experimentais.

A figura 3.3.7 mostra um esquema típico de um circuito de Randles², o qual representa alguns processos eletroquímicos comuns.

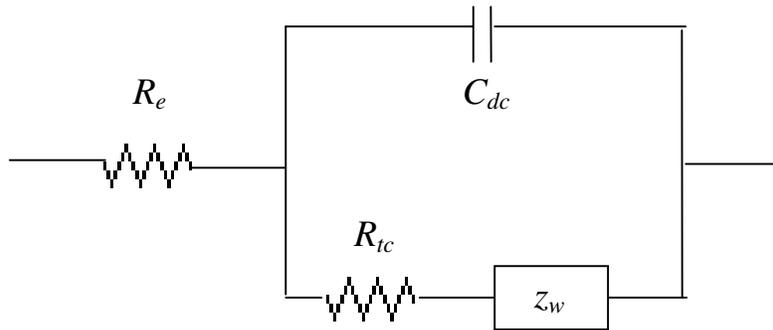


Figura 3.3.7: Esquema típico de um circuito de Randles representando a impedância de uma cela eletroquímica.

O primeiro elemento do circuito é um resistor, o qual representa a *resistência do eletrólito* R_e . Outro processo é a chamada *dupla camada*, que se forma na superfície do eletrodo de trabalho em contato com a solução. Sendo o eletrodo um condutor carregado, toda a carga em excesso deve ficar em sua superfície. Segundo o modelo de Helmholtz², a contra-carga da solução também é superficial, fazendo com que haja uma polarização de cargas na interface. Esta estrutura tem, portanto, o comportamento de duas placas de polaridades opostas e separadas por uma distância d de ordem molecular. A representação deste processo é feita através de um capacitor. A relação entre a densidade de carga σ e o potencial V entre as placas é

$$\frac{\partial \sigma}{\partial V} = C_{dc} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (3.3.25)$$

sendo C_{dc} a capacitância, ϵ é a constante dielétrica do meio e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Para sistemas ideais, contudo, a experiência mostrou que C_{dc} não se mantinha constante, conforme prediz a equação (3.3.25). Gouy e Chapman² propuseram, então, que a carga da solução não fica confinada à superfície do eletrodo, mas há a formação de uma “camada difusa”, com o d da equação proposta sendo trocado por uma distância média.

Usualmente, os processos faradaicos (que obedecem à lei de Faraday) podem ser representados por uma resistência pura chamada de *resistência de transferência de carga* (R_{tc}), relacionada à transferência de carga entre o eletrólito e a superfície (reações *redox*). A representação no circuito equivalente é feita através de um resistor. Outro elemento de circuito relacionado à difusão é a chamada de *impedância de Warburg* (Z_w). Para os processos de intercalação, a Warburg pode representar a difusão de íons em um eletrodo de trabalho²¹.

Na literatura, a impedância pode ser representada através de um gráfico chamado diagrama de Nyquist, onde a parte real (Z_{real} que correspondem aos valores de resistência) é colocada no eixo x e a imaginária (Z_{imag} que correspondem aos valores de reatâncias indutiva e capacitiva) no eixo y. A curva deste gráfico é formada, portanto, por pontos (Z_{real} , $-Z_{imag}$) para cada valor de frequência. A figura 3.3.8 mostra um gráfico representando o circuito de Randles. Na região de altas frequências, observa-se os processos controlados pela cinética das reações, enquanto que, para baixas frequências, são observados os processos de transporte de massa (difusão de íons). Esta região pode, às vezes, apresentar duas outras sub-regiões: uma de difusão semi-infinita (primeira reta do gráfico) e outra onde a difusão é limitada pelo acúmulo de cargas (reta vertical) e o comportamento é o de um capacitor puro²¹.

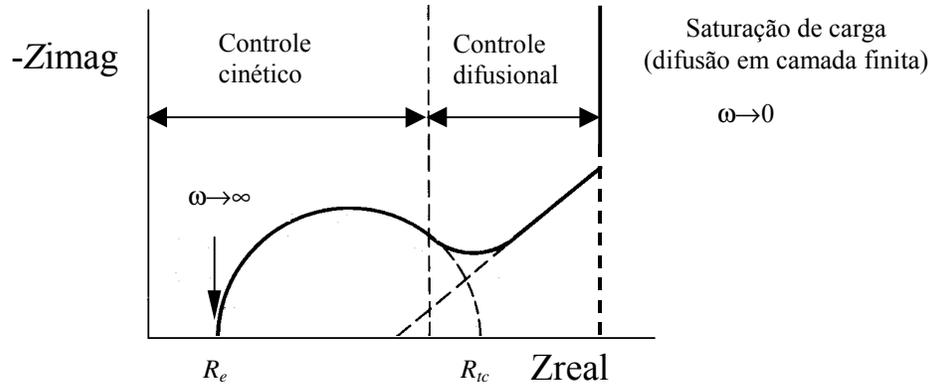


Figura 3.3.8: Gráfico de Nyquist mostrando as regiões e altas e baixas frequências.

Um eletrodo pelo qual não passa corrente (faradaica), ou seja, não ocorrem reações *redox* na sua superfície (ao menos numa faixa de potencial) comporta-se como eletrodo bloqueante²². Para este eletrodo, o processo eletroquímico é puramente capacitivo. A impedância total da cela, neste caso, pode ser representada simplesmente pelas impedâncias da dupla camada e resistência do eletrólito, (ver figura 3.3.9).

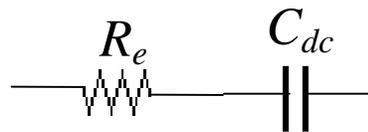


Figura 3.3.9: Circuito equivalente de uma cela eletroquímica com eletrodo bloqueante.

Para eletrodos lisos, portanto, a impedância de uma cela com um eletrodo bloqueante nestas condições pode ser escrita como

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C_{dc}} \quad (3.3.26)$$

onde $j = (-1)^{1/2}$.

Para eletrodos rugosos, as imperfeições da superfície interferem na capacitância interfacial do eletrodo. Nyikos e Pajkosi²³ propuseram um modelo no qual esta

capacitância varia com a área, segundo uma lei de escala. Neste modelo, a impedância da cela com um eletrodo bloqueante e com superfície fractal é dada por

$$Z(\omega) = \frac{1}{C_{cpe}(j\omega)^n} \quad (3.3.27)$$

sendo C_{cpe} a capacitância da dupla camada (chamada de elemento de fase constante) e n um parâmetro de dispersão, o qual está relacionado a D_f por

$$D_f = \frac{1+n}{n} \quad (3.3.28)$$

Um filme de MoO_x pode se comportar como bloqueante, ao se aplicar um potencial acima do potencial de repouso da cela. Sendo este um potencial de deintercalação e não havendo carga (Li^+) a deintercalar, supõe-se que não haja reações de oxidação na superfície do filme. Conforme detalhado no capítulo 4, este foi o procedimento adotado em nossos experimentos.

Em 1994, Pajkossi²⁴ propôs que a relação entre a “régua de medida” λ (domínio espacial) está relacionada ao domínio temporal através da equação

$$\lambda = \frac{1}{2\pi f R_e C_{ET}} \quad (3.3.29)$$

sendo R_e a resistividade do eletrólito, f é a frequência e C_{ET} é a capacitância do eletrodo de trabalho. Como a resistividade do eletrodo é, em geral, muito maior do que a do eletrólito, de Levie²⁵ já havia mostrado que R_e podia ser considerada simplesmente como a resistividade deste eletrodo de trabalho.

3.4 - Referências

-
- 1 - *A Practical Guide to scanning probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, 1996.
 - 2 - A.J. Bard e L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley, 2001

-
- 3 - W. Weppner, *Solid State Electrochemistry*, editado por P. G. Bruce, Cambridge University Press, (1995) cap. 8.
 - 4 - David K Gosser,., *Cyclic Voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*, (VHC Publishers, Inc., 1994).
 - 5 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **8**, 751 (1963).
 - 6 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **9**, 1231 (1964).
 - 7 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **10**, 113 (1963).
 - 8 - G. J. Brug., A. L. G. van Feden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. electroanal. Chem.* **176**, 275 (1984).
 - 9 - A. Le Mehaut, A. de Guibert, M. Delaye, C. Filippi, *C. R. Hebd. Sèanc. Acad. Sci.* **294**, 385 (1982).
 - 10 - T. Pajkossy and L. Nyicos, *Electrochim. Acta* **34**, 181 (1989).
 - 11 - A. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **30**, 1533 (1985).
 - 12 - A. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **31**, 1347 (1986).
 - 13 - T. Pajkossy and L. Nyicos, *Electrochim. Acta* **34**, 171 (1989).
 - 14 - T. Pajkossy and L. Nyicos, *Phys. Rev. B* **42**, 709 (1990).
 - 15 - T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* **364**, 111 (1994).
 - 16 - T. Pajkossy, A. P. Borosy, A. Imre, S. A. Martemyanov, G. Nagy, R. Schiller, L. Niykos, *J Electroanal. Chem.* **366**, 109 (1992).
 - 17 - T. Pajkossy, *J. J. Electroanal. Chem.* **300** 1 (1991).
 - 18 - - M. Strömme M., G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Solid State Communication* **96,3**, 151 (1995).
 - 19 - T. Pajkossy and L. Nyicos, *J. J Electrochem soc* **133** (10) 2061 (1986).
 - 20 - M Strömme Mattsson, G. A. Niklasson, C.G. Granqvist *Phys. Rev. B* **54** (5) 2968 (1996).
 - 21 - C. Ho, D. Raistrick, R.A. Huggins, *Eletrochem. Science and Tecnology*, **127** 1 (343).
 - 22 - R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **281** 1 (1990).
 - 23 - L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **30**, 1533 (1985).
 - 24 - T. Pajkossi, *J. Electroanal. Chem.* **364** 111 (1994).
 - 25 - R. de Levie, *Electrochim. Acta* **9**, 1231 (1964).

Capítulo 4

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR

Neste capítulo são apresentadas as condições de deposição dos filmes finos de NiO_x e MoO_x, bem como a caracterização destas amostras quanto à estrutura cristalina e composição.

4.1 – Deposição dos Filmes

Todos os filmes foram depositados pela técnica de pulverização catódica. O equipamento utilizado neste trabalho foi um sistema de deposição Balzers BAE 250, alimentado com uma fonte R.F. da Advance Energy, com gerador RFX-600 e Tuner ATX-600. O bombardeamento do alvo foi induzido com uma fonte *magnetron*. Um sistema de aquecimento do equipamento permite que o porta-substrato (uma placa de cobre) seja aquecido à temperatura de até 300⁰C.

Para os filmes de MoO_x e NiO_x foram utilizados, respectivamente, alvos metálicos de molibdênio e níquel, ambos com 99,99% de pureza, 50 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A distância entre o alvo e o substrato foi de 100 mm.

Antes de cada deposição, a pressão na câmara era de 5,0 x 10⁻⁶ mbar. Após a estabilização da temperatura do porta-substrato (para o caso dos filmes depositados com aquecimento), introduzia-se o oxigênio e o argônio na câmara até uma pressão total de 9x10⁻³ mbar. Este valor era mantido constante durante toda a deposição. Os fluxos de O₂ e de Ar eram medidos e controlados por fluxômetros Edwards mod. 1605.

Foram utilizados diferentes tipos de substratos, visando a diferentes técnicas de caracterização. Para as duas séries adotou-se o mesmo procedimento experimental: cada amostra foi depositada em duas etapas. Na primeira, eram colocados na câmara de

deposição os substratos de vidro *Corning 7059* (para análise pela técnica de AFM) e o mesmo vidro recoberto por um filme de SnO₂ (para utilização em técnicas eletroquímicas). Em seguida, a mesma deposição era repetida sobre carbono liso (para análise por Retroespalhamento Rutherford, RBS) e vidro *Corning 7059* (para análise por Difração de Raios-X, XRD). Todos os substratos eram previamente limpos com água e detergente, seguido por um banho em acetona e outro em álcool etílico (esses últimos numa cuba ultrassom).

A espessura de cada amostra foi medida por perfilometria, utilizando-se o equipamento ALFA-STEP 200 (Tencor). As amostras passaram por um ataque químico que retirava todo o filme do substrato, à exceção de pequenas áreas previamente recobertas com fotoresina. A seguir, retirava-se a fotoresina com acetona, definindo-se vários degraus que foram medidos com o profilômetro. As soluções de ataque foram H₂SO₄/H₂O (1:1) para o caso do NiO_x e HCl/H₂O₂ (1:1) para o MoO_x.

As condições de deposição foram escolhidas de tal forma que pudéssemos obter morfologias dissemelhantes a partir da variação de parâmetros de deposição. No caso da série de MoO_x, foi variada a espessura dos filmes, através da variação do tempo de deposição. No caso da série de NiO_x, variou-se a potência R.F., o fluxo de O₂ na câmara e a temperatura do substrato.

A série de óxido de molibdênio foi composta de duas amostras diferindo entre si pelo tempo de deposição: $t = 4$ min e $t = 15$ min. As espessuras obtidas foram 92 nm ($t = 4$ min) e 244 nm ($t = 15$ min). As taxas de deposição (razão entre o tempo de deposição e a espessura) foram: 22,9 nm/min ($t = 4$ min) e 16,3 nm/min ($t = 15$ min). Todas as outras condições foram mantidas constantes e são apresentadas na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1: Condições de deposição das amostras de MoO_x.

Alvo	molibdênio metálico (99,99%)
Pressão durante a deposição (Ar+O ₂)	$9,0 \times 10^{-3}$ mbar
Potência de plasma	100 W
Frequência RF	13,56 MHz
Temperatura do porta-substrato	300 °C

Na tabela 4.1.2 são apresentadas as principais condições de deposição e as espessuras da série de óxido de níquel. Para toda a série, a pressão durante a deposição (Ar+O₂) foi de 9,0 x 10⁻³ mbar.

Tabela 4.1.2: Condições de deposição e espessuras das amostras de NiO_x

Amostra	Fluxo O ₂ (sccm)	Potência de Plasma (W)	Temperatura porta-substrato (°C)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
A	2,0	200	sem aquecimento	276	55,2
B	2,0	200	300	282	56,4
C	2,0	400	sem aquecimento	218	109,0
D	2,0	400	300	142	71,0
E	4,0	400	sem aquecimento	182	91,0
F	4,0	400	300	180	90,0
G	4,0	400	sem aquecimento	95	95,0

4.2 – Caracterização das Amostras

4.2.1 – Espectroscopia de Retro-espalhamento de Rutherford (RBS)

Os espectros RBS foram obtidos no Laboratório de Análise de Materiais (LAMFI/USP). As análises foram feitas usando feixe de He⁺ com energia 2,4 MeV e correntes de 20 nA (NiO_x) e de 30 nA (MoO_x).

A figura 4.2.1 mostra os espectros RBS para as duas amostras de MoO_x . A figura 4.2.2 mostra os espectro RBS para todas as amostras de NiO_x , à exceção da amostra G, que não foi medida (esta amostra foi depositada nas mesmas condições de deposição da amostra E, exceto pelo tempo de deposição, que foi reduzido à metade).

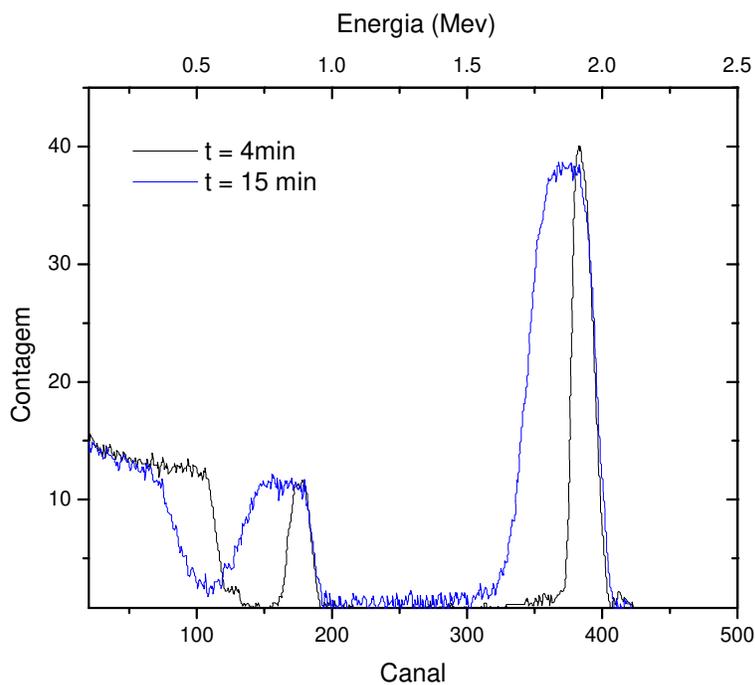


Figura 4.2.1: *Espectros RBS para as amostras de MoO_x . As posições dos picos são: carbono (0,607 MeV), oxigênio (0,870 MeV) e molibdênio (2,111 MeV).*

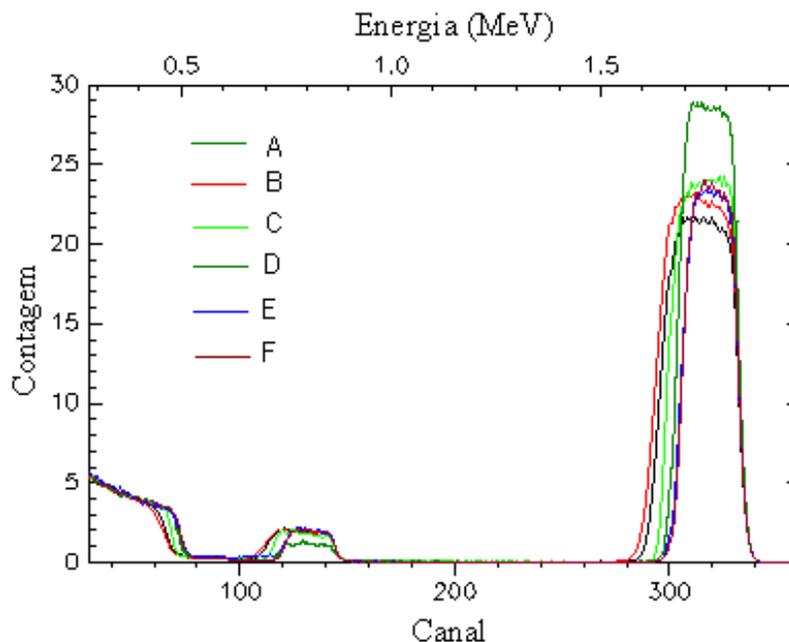


Figura 4.2.2: *Espectros RBS para as amostras de NiO_x. As posições dos picos são: carbono (0,607 MeV), oxigênio (0,870 MeV) e níquel (1,831 MeV).*

As tabelas 4.2.1 e 4.2.2 mostram, respectivamente, as concentrações de O e Mo em cada amostra de MoO_x e O e Ni em cada amostra de NiO_x, bem como as composições estequiométricas calculadas a partir destes dados. Os dados foram tratados através do programa RUMP¹. O erro nessas medidas é estimado em 5%.

Tabela 4.2.1 – Concentrações de O e Mo, razão [O]/[Mo] e composição obtidas por RBS.

amostra	[O], 10 ¹⁷ átomos/cm ²	[Mo], 10 ¹⁷ átomos/cm ²	[O]/[Mo]	Fórmula
4 min	1,34	3,57	2,7	MoO _{2,7}
15 min	2,28	6,62	2,9	MoO _{2,9}

Tabela 4.2.2: Concentrações de O e Ni, razão [O]/[Ni] e composição obtidas por RBS.

amostra	[O], 10^{17} átomos/cm ²	[Ni], 10^{17} átomos/cm ²	[O]/[Ni]	Fórmula
A	9,61	9,03	1,06	NiO _{1,06}
B	9,78	10,15	0,96	NiO _{0,96}
C	7,77	9,05	0,86	NiO _{0,86}
D	4,23	9,64	0,44	NiO _{0,44}
E	7,07	7,25	0,97	NiO _{0,97}
F	7,00	7,25	0,96	NiO _{0,96}

Os resultados de RBS apresentados na tabela 4.2.1 indicam que a amostra depositada em menor tempo ($t = 4$ min) apresentou uma composição mais afastada do composto padrão MoO₃. O aumento do tempo de deposição levou a composição da amostra a se aproximar deste padrão. Este resultado é indicativo de que a oxidação do alvo metálico de Mo usado nas deposições, oxidação esta inerente ao processo de *sputtering* reativo, influencia na composição do filme obtido, particularmente para baixos tempos de deposição.

Já para o NiO_x, os resultados da tabela 4.2.2 indicam que todas as amostras têm composição próxima do composto NiO, cuja valência do metal é 2+, exceto a amostra D, que apresentou deficiência de oxigênio, indicando um caráter metálico. Esta amostra é visualmente mais refletiva, o que não ocorre com as demais.

4.2.2 - Difração de Raios-X

As análises por difração de raios-X (XRD) foram feitas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP, com um Difratorômetro Geigerflex, usando-se radiação de Cu $k\alpha$ e monocromador de grafite. A tensão e a corrente foram, respectivamente, de 40 kV e

30 mA. O passo angular foi de $0,05^\circ$, com tempo de contagem de 10 s. Os espectros obtidos foram comparados com valores tabelados (JCPDS).

Nas figuras seguintes, são mostrados, na ordem, os difratogramas das séries de MoO_x e de NiO_x .

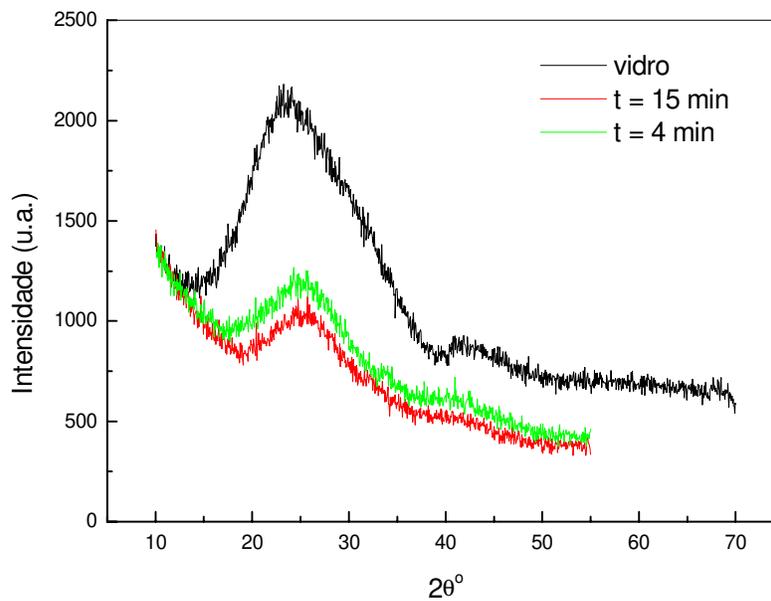


Figura 4.2.3: *Difratograma das amostras 4 e 15 min (MoO_x) e do substrato (vidro).*

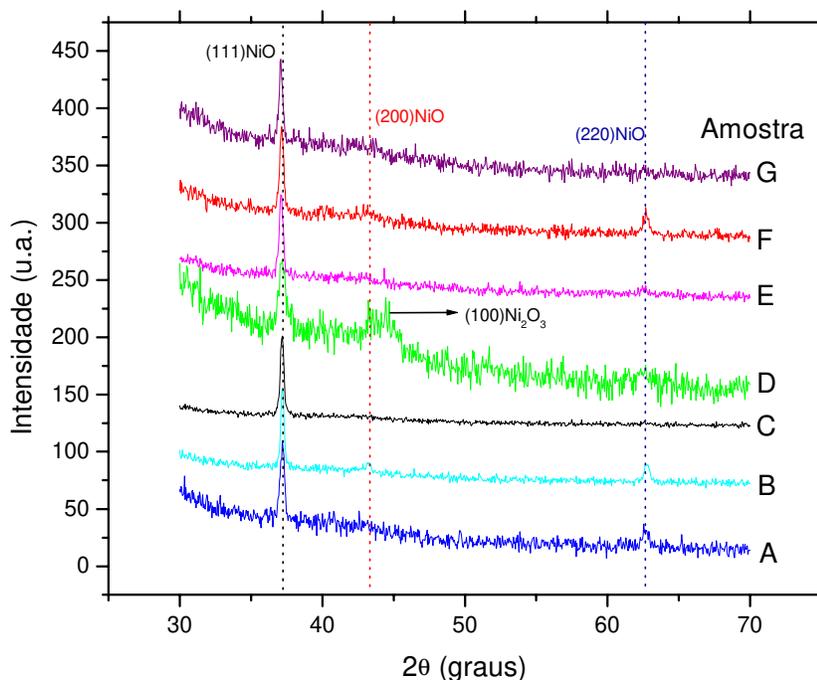


Figura 4.2.4: Difratoograma das amostras de NiO_x .

Com relação à figura 4.2.3 (difratogramas para as amostras de MoO_x) duas observações devem ser destacadas. A primeira concerne à diferença em intensidade no espectro relativo às duas amostras. Esta deve ser atribuída à absorção de raios-X pelo filme. Em última análise, pode-se dizer que as amostras são amorfas. Cabe comentar que as condições de deposição destas amostras foram escolhidas, para que elas fossem policristalinas (de acordo com a nossa experiência e resultados anteriores, obtidos em nosso equipamento de deposição²). Contudo, no decorrer do trabalho, o equipamento sofreu modificações, fazendo com que estas condições tenham se desviado daquelas originais.

Com respeito aos filmes de óxido de níquel (difratogramas na figura 4.2.4), podemos ver que, para todas as amostras, os picos mais intensos aparecem em $2\theta = 37,2^\circ$, indexado como sendo relativo à reflexão (111) do NiO de estrutura cúbica³. Na ficha padrão do JCPDS, este pico tem intensidade 91 %. Além disso, para as amostras B, D, E e F, aparecem picos menos intensos em $2\theta = 43,2^\circ$, relativos à reflexão (200). Na ficha padrão do JCPDS este pico tem intensidade 100 %. O pico relacionado à reflexão (220) (intensidade 57% no padrão) está presente nas amostras A, B, D, E e F, em $2\theta = 62,9^\circ$ e

ausente nas amostras C e G. O difratograma da amostra D é o único que apresenta um pico pouco intenso (assinalado no gráfico com uma flecha) em $2\theta = 44,4^\circ$, que pode ser atribuído à reflexão (100) do Ni_2O_3 hexagonal⁴. Estes resultados indicam que todas as amostras foram crescidas com direção preferencial (111). Algumas amostras apresentam grãos orientados em outras direções; as amostras C e G possuem grãos orientados apenas na direção (111).

O tamanho de grão D pode ser obtido da equação de Scherrer⁵

$$D = \frac{K\lambda}{\Gamma \cos \theta} \quad (4.2.1)$$

sendo K uma constante adimensional e Γ é a largura do pico de difração.

A tabela 4.2.3: apresenta os valores calculados.

Tabela 4.2.3: Tamanho de grão orientado na direção (111).

Amostra	Tamanho de grão orientado na direção (111) (nm)
A	26.8
B	41.4
C	37.3
D	21.6
E	35.9
F	32.6
G	34.3

4.3 – Referências

-
- 1 - Computer Graphic Service. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.genplot.com>. Arquivo capturado em 15 de julho de 2002.
 - 2 - Cruz, TGS. Intercalação de Lítio em Filmes Finos de Óxido de Molibdênio (dissertação de mestrado) Campinas: IFGW/UNICAMP (1998).
 - 3 - Ficha JCPDS 04-0835.
 - 4 - Ficha JCPDS 14-0481.
 - 5 - A. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, (1978).

Capítulo 5

DIMENSÃO FRACTAL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA E POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Neste capítulo, as caracterizações morfológicas da superfície das amostras – objetivo principal do trabalho – são apresentadas. A apresentação é organizada, segundo o material estudado e a técnica de caracterização empregada. Os valores de D_f obtidos por microscopia de força atômica e voltametria cíclica (no caso do óxido de níquel) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (no caso do óxido de molibdênio) são discutidos e comparados. As tentativas infrutíferas de se obter a dimensão fractal, para os filmes de MoO_x , por voltametria cíclica e, para os filmes de NiO_x , por impedância, são também relatadas.

5.1 – NiO_x : Microscopia de Força Atômica

As medidas de AFM foram feitas no Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces do IFGW/UNICAMP, utilizando-se um microscópio Topometrix TMX 2000 SPM. A técnica escolhida foi a de contato, com um *scanner* de 5 μm .

Em cada amostra, foram feitas várias medidas, variando-se a região medida e o tamanho da micrografia. Antes do cálculo da dimensão fractal propriamente dito, em cada uma das micrografias, foi feito um tratamento de nivelamento e exclusão de ruídos.

A dimensão fractal de cada micrografia foi calculada através da função rugosidade média $W(L,t)$ segundo método discutido no capítulo 2. Este método consiste em construir um gráfico W versus L em escala logarítmica, e calcular α (a inclinação da curva).

A agulha (*tip*) utilizada nas medidas possui uma ponta cujo raio de curvatura é de, aproximadamente, 20 nm. Por isso, foram descartados do gráfico W versus L , todos os pontos para $L < 20$ nm. Tal procedimento se faz necessário, porque estruturas menores do que este

valor não são "varridas" pela agulha, mas sim o contrário, ou seja, elas próprias atuam como pontas. Neste caso, a imagem gerada é da ponta do *tip*, e não da superfície da amostra. Uma ilustração deste processo é mostrada na figura 5.1.1.

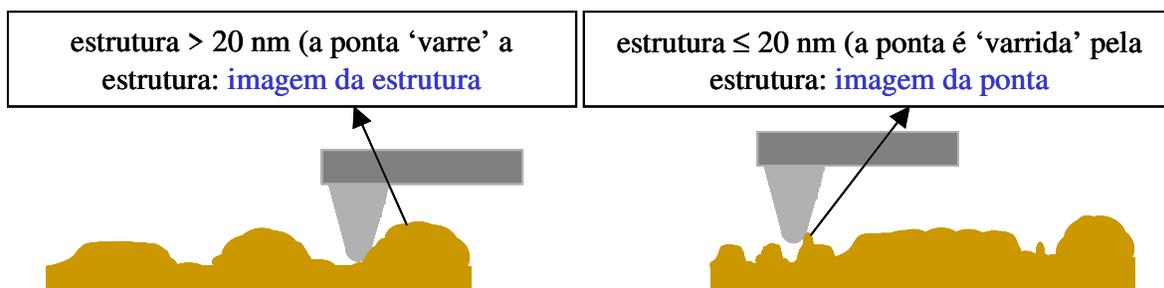


Figura 5.1.1: Esquema mostrando o contato da ponta da agulha com a superfície da amostra

A seguir, apresentamos os resultados obtidos. As micrografias, de quatro tamanhos diferentes, estão apresentadas juntamente com os gráficos W versus L correspondentes e os valores de D_f para cada região. Estes valores da dimensão fractal para cada amostra estão apresentados na tabela 5.1.1. No caso da amostra E, aconteceram problemas de medida que serão discutidos ao final desta seção. Os resultados são apresentados em seguida.

Amostra A (NiO_x)

Condições de deposição: Potência = 200 W; fluxo O₂ = 2,0 sccm; substrato sem aquecimento

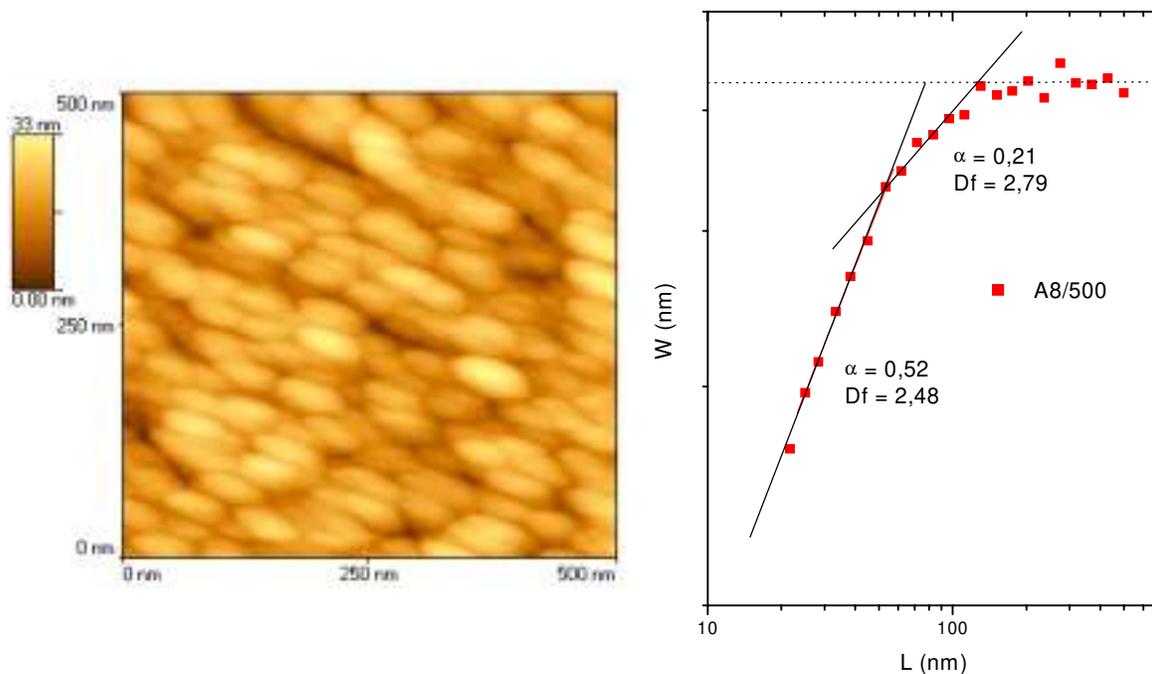


Figura 5.1.2: Micrografia de 500 nm e gráfico W versus L para amostra A

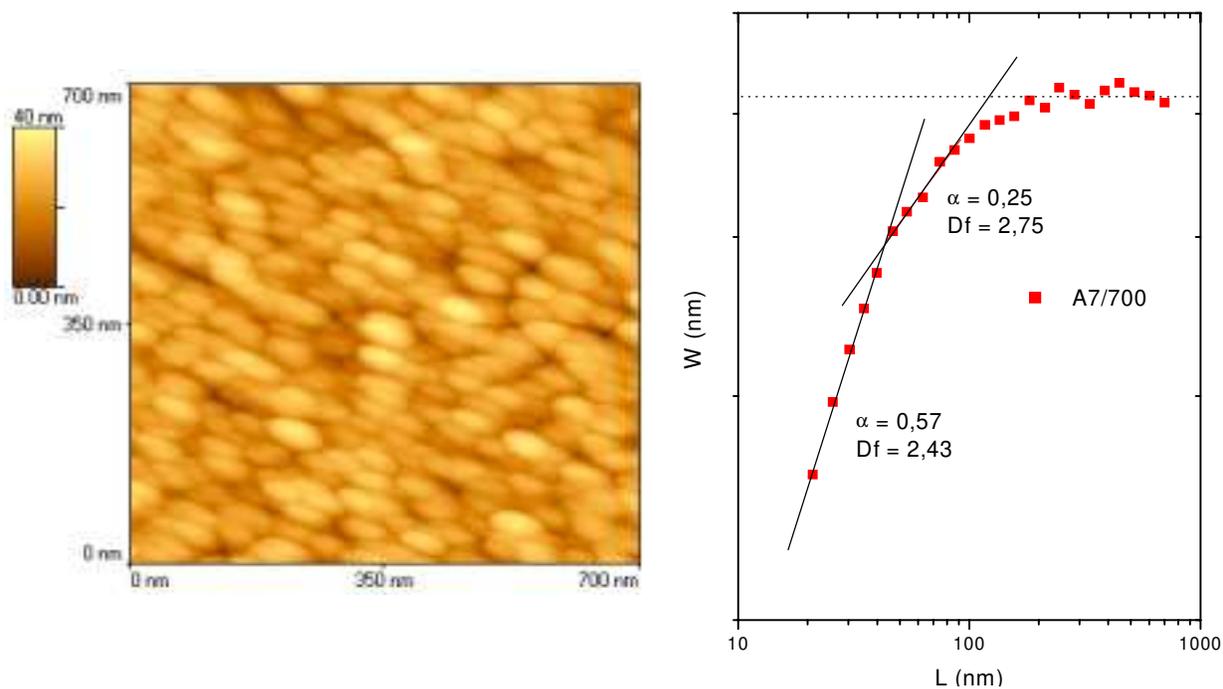


Figura 5.1.3: Micrografia de 700 nm e gráfico W versus L para amostra A

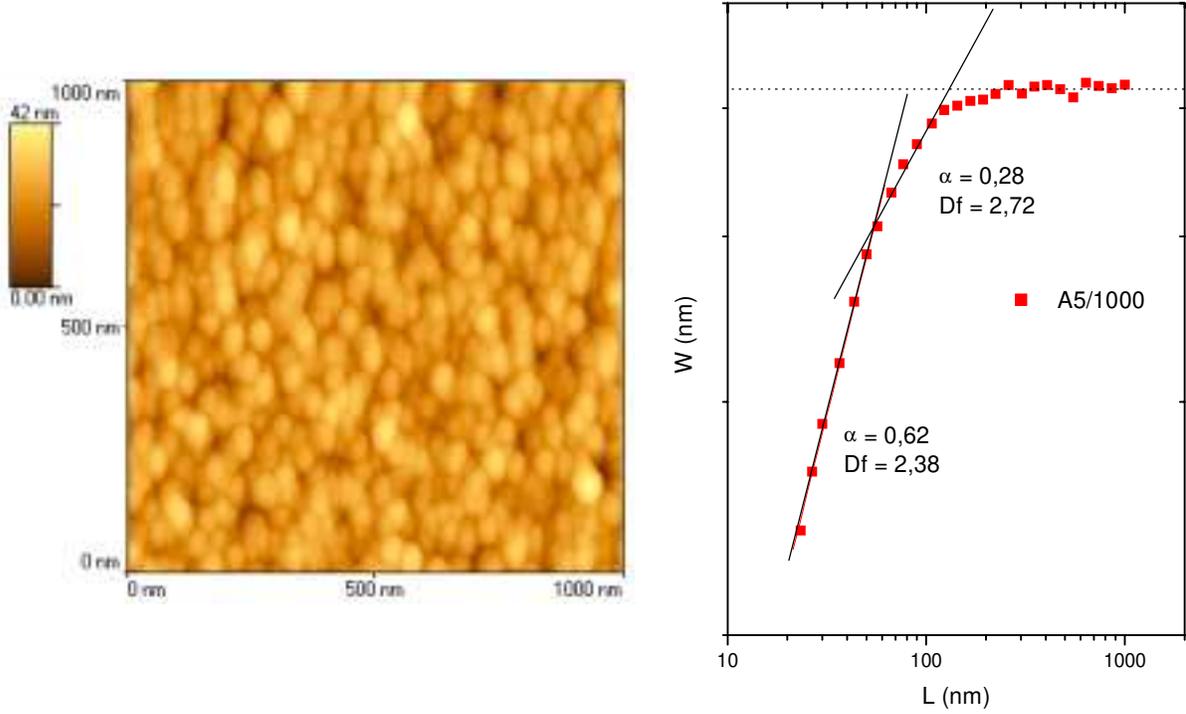


Figura 5.1.4: Micrografia de 1000 nm e gráfico W versus L para amostra A

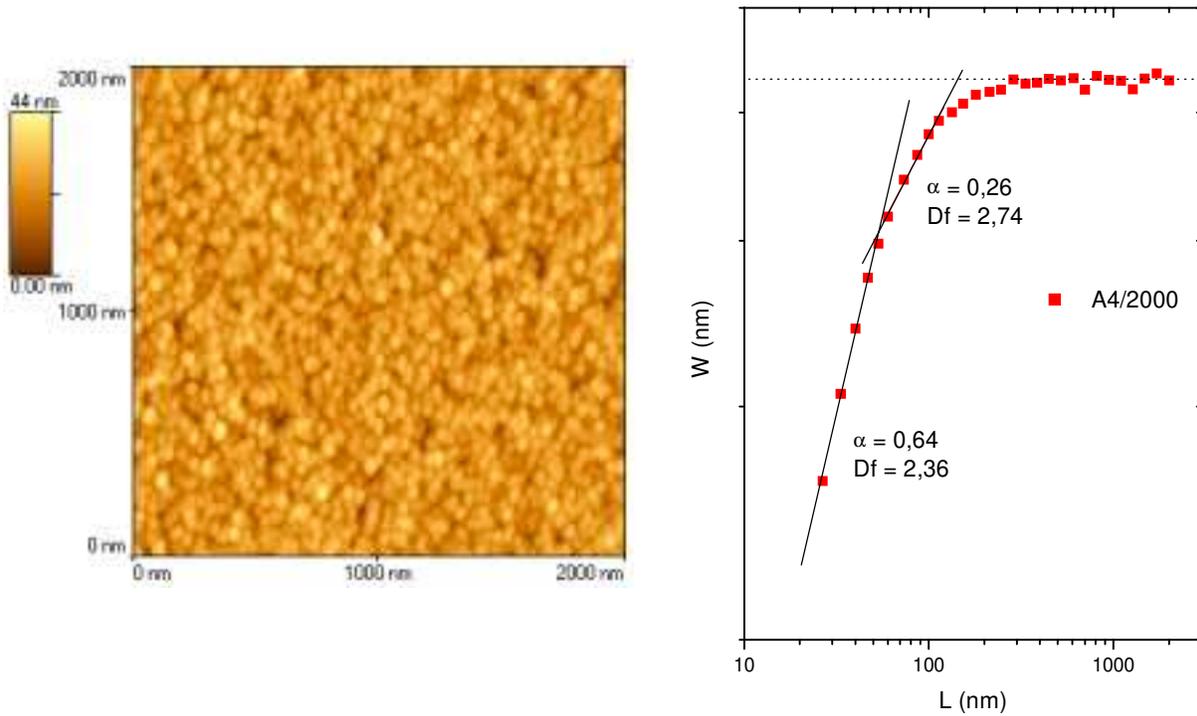


Figura 5.1.5: Micrografia de 2000 nm e gráfico W versus L para amostra A

Amostra B (NiO_x)

Condições de deposição : Potência = 200 W; fluxo O₂ = 2,0 sccm; substrato com aquecimento

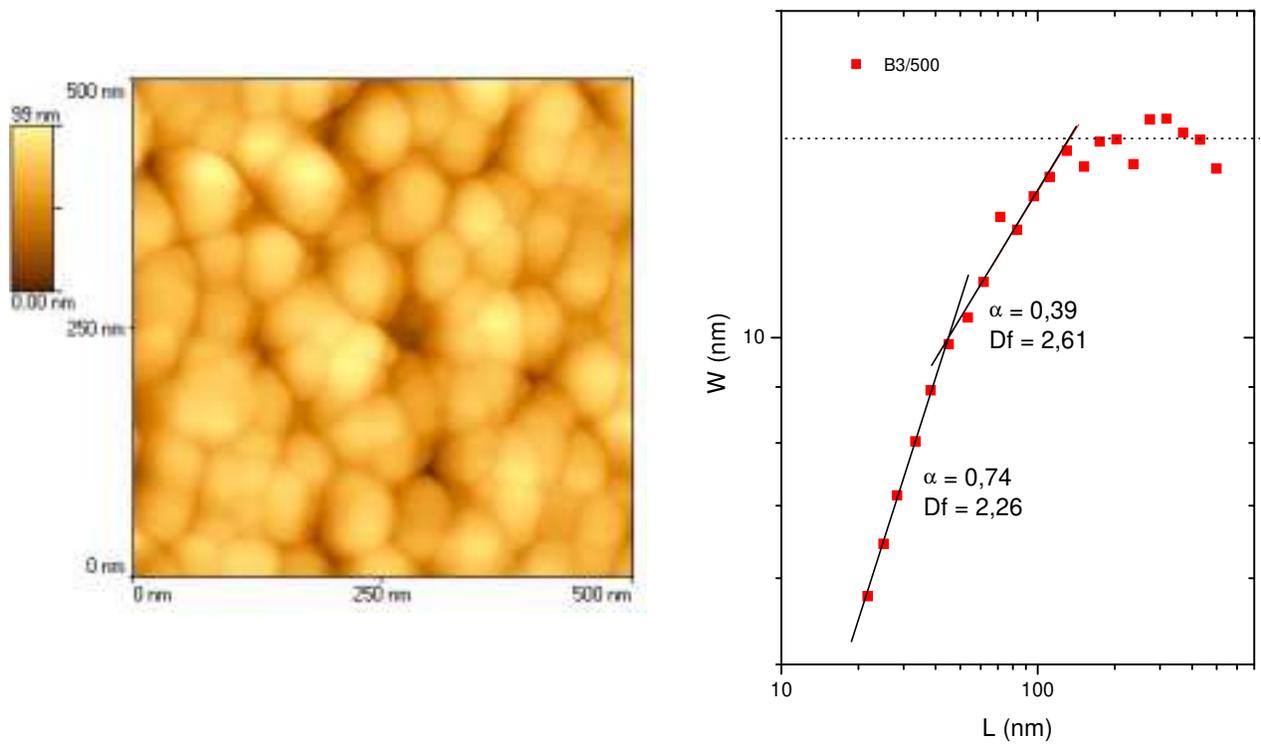


Figura 5.1.6: Micrografia de 500 nm e gráfico W versus L para amostra B

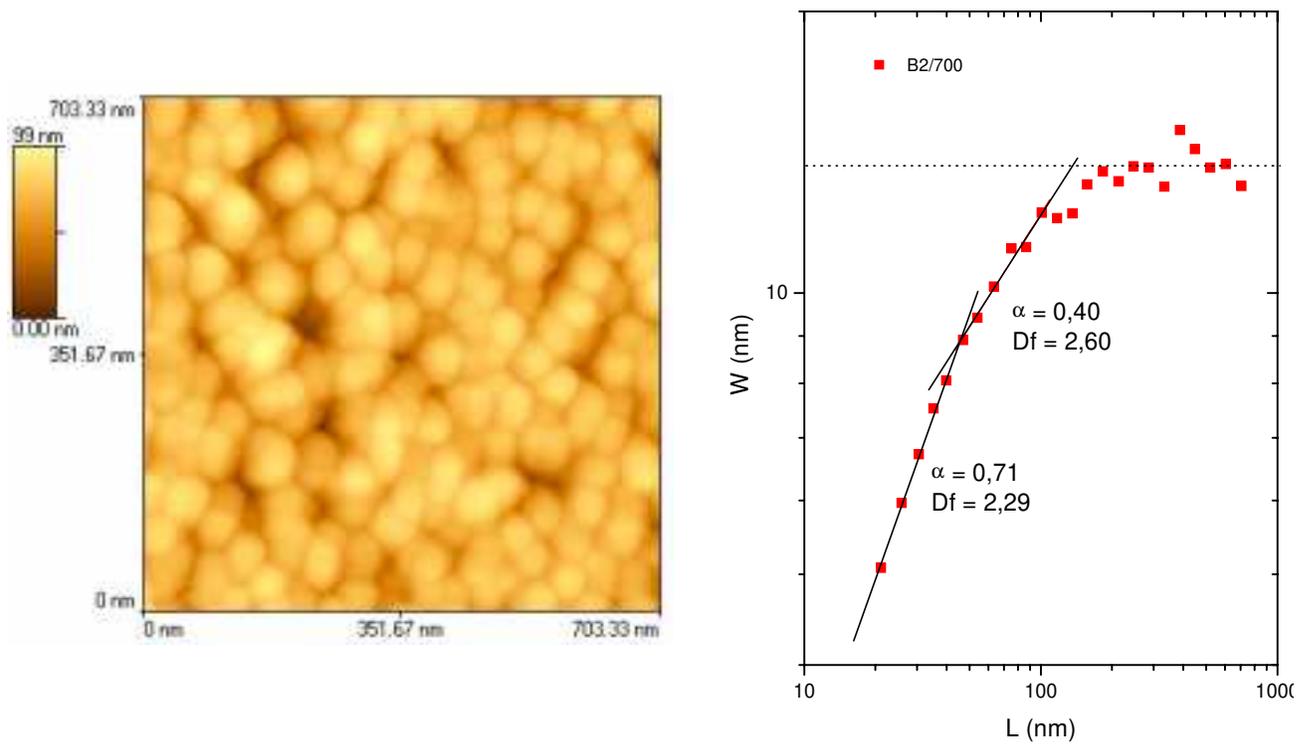


Figura 5.1.7: Micrografia de 700 nm e gráfico W versus L para amostra B

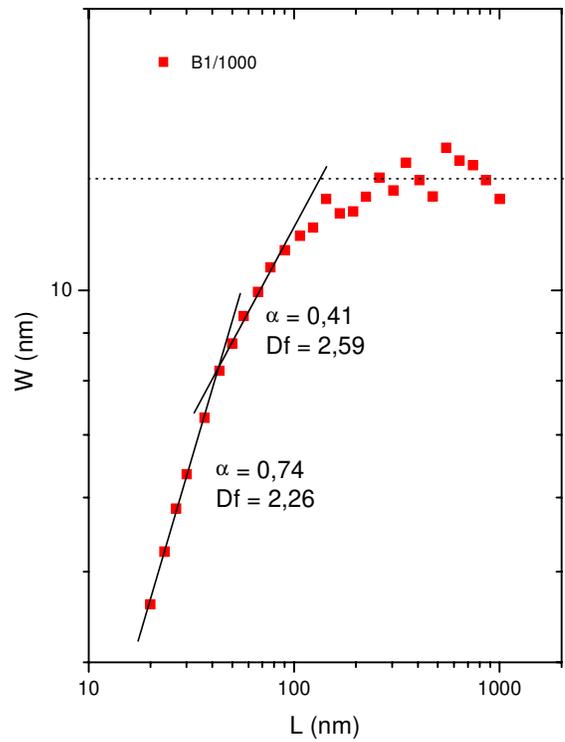
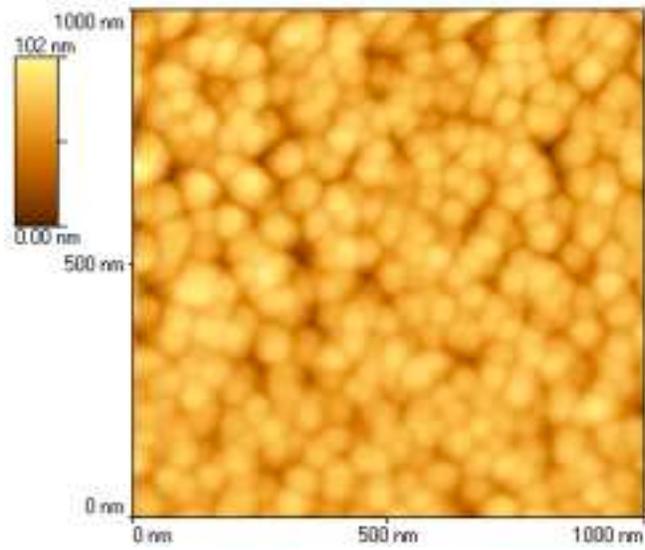


Figura 5.1.8: Micrografia de 1000 nm e gráfico W versus L para amostra B

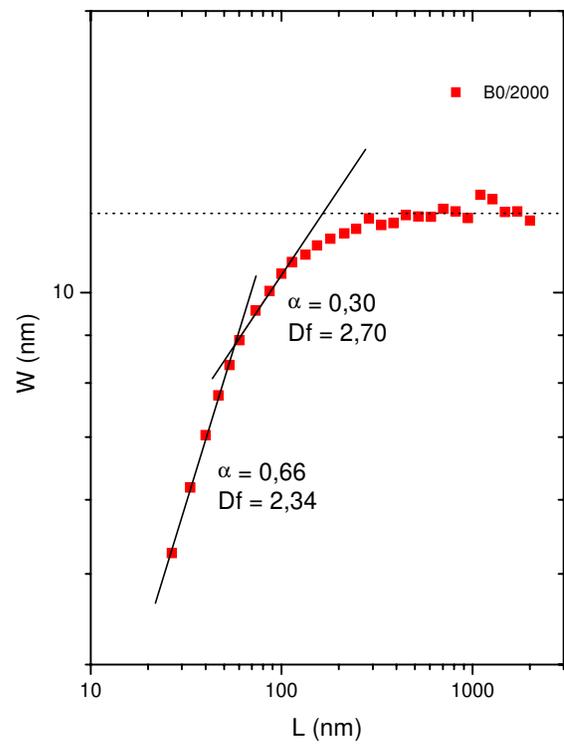
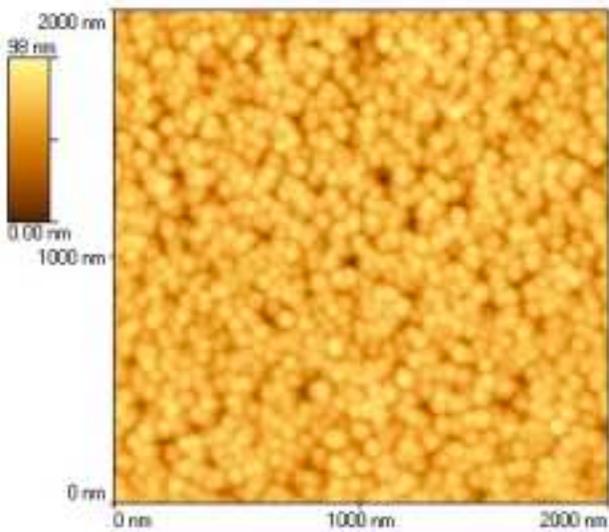


Figura 5.1.9: Micrografia de 2000 nm e gráfico W versus L para amostra B

Amostra C (NiO_x)

Condições de deposição: Potência = 400 W; fluxo O₂ = 2,0 sccm; substrato sem aquecimento

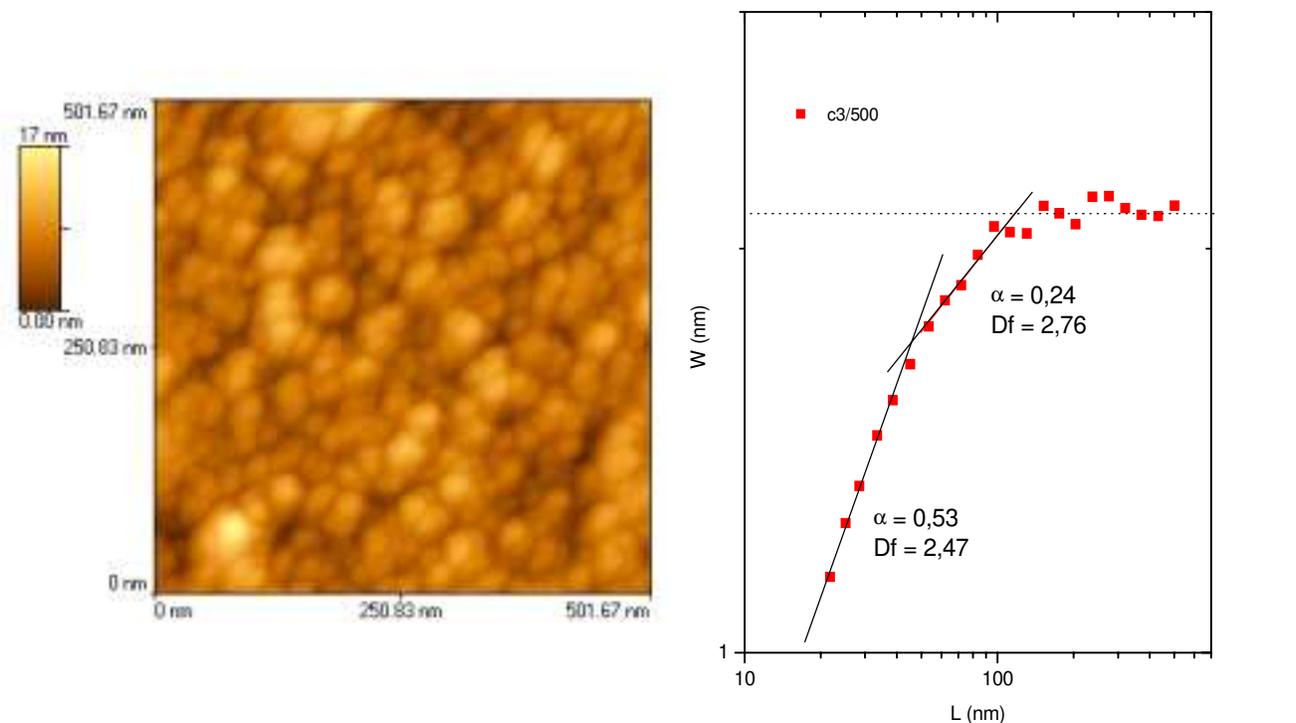


Figura 5.1.10: Micrografia de 500 nm e gráfico *W* versus *L* para amostra C

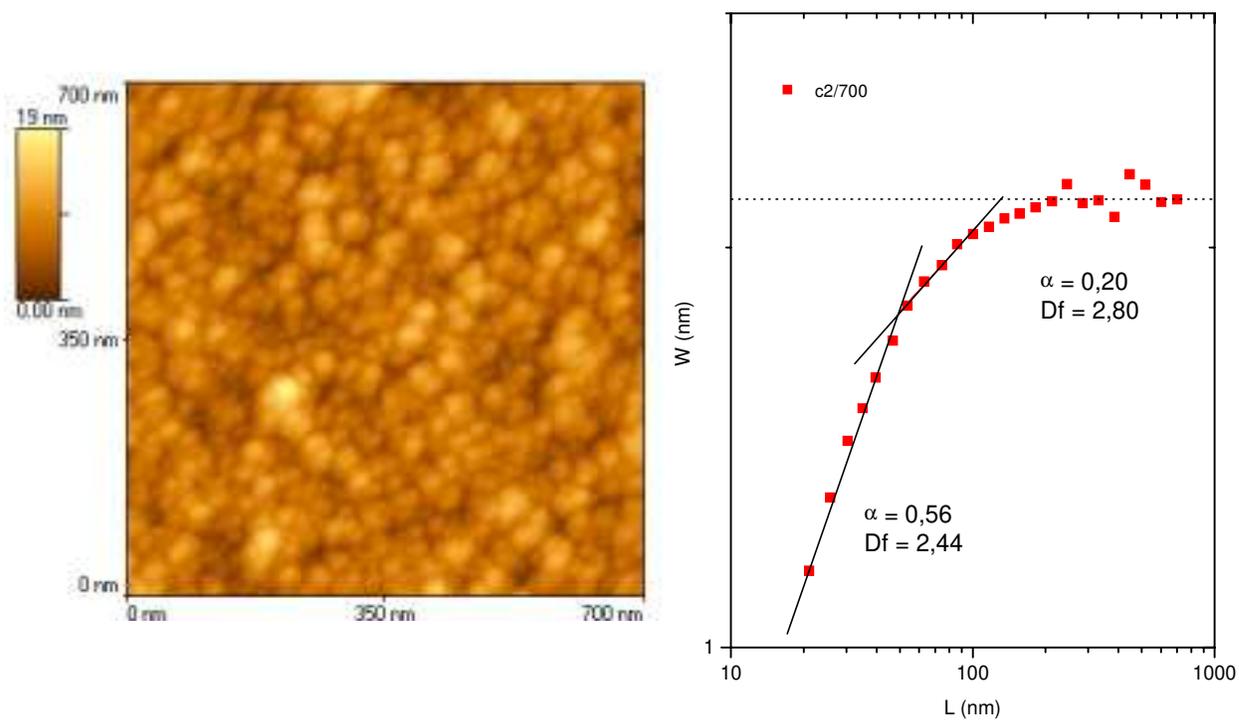


Figura 5.1.11: Micrografia de 700 nm e gráfico *W* versus *L* para amostra C

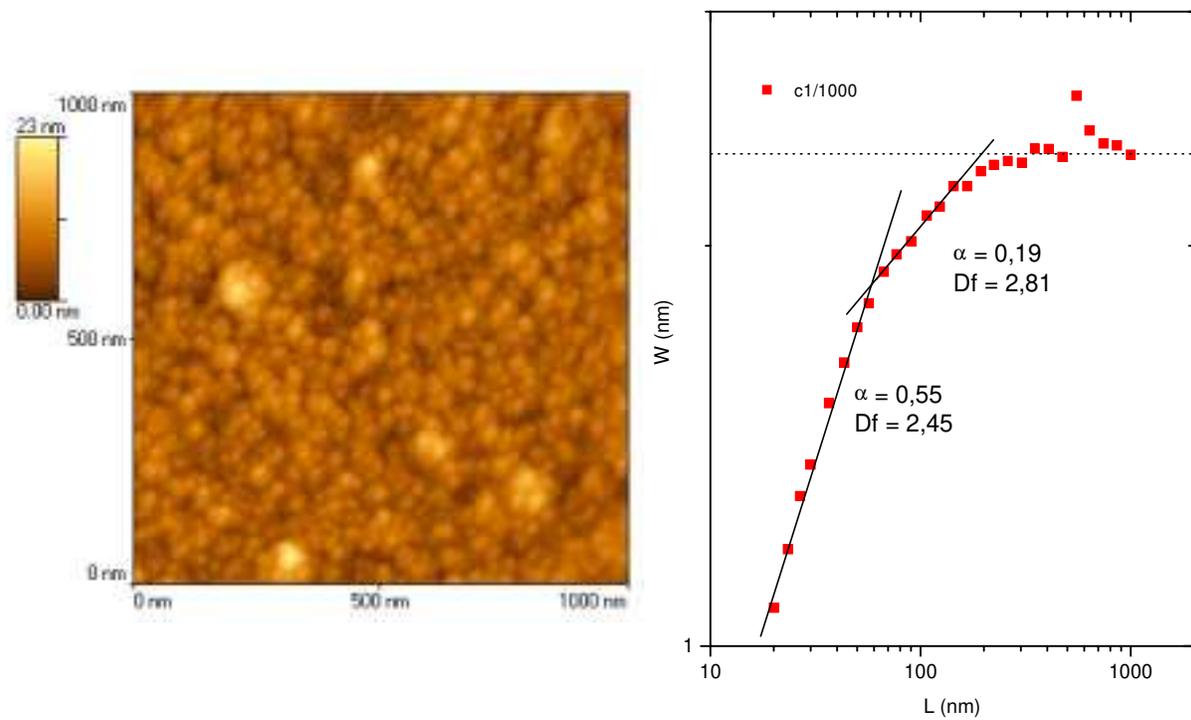


Figura 5.1.12: Micrografia de 1000 nm e gráfico W versus L para amostra C

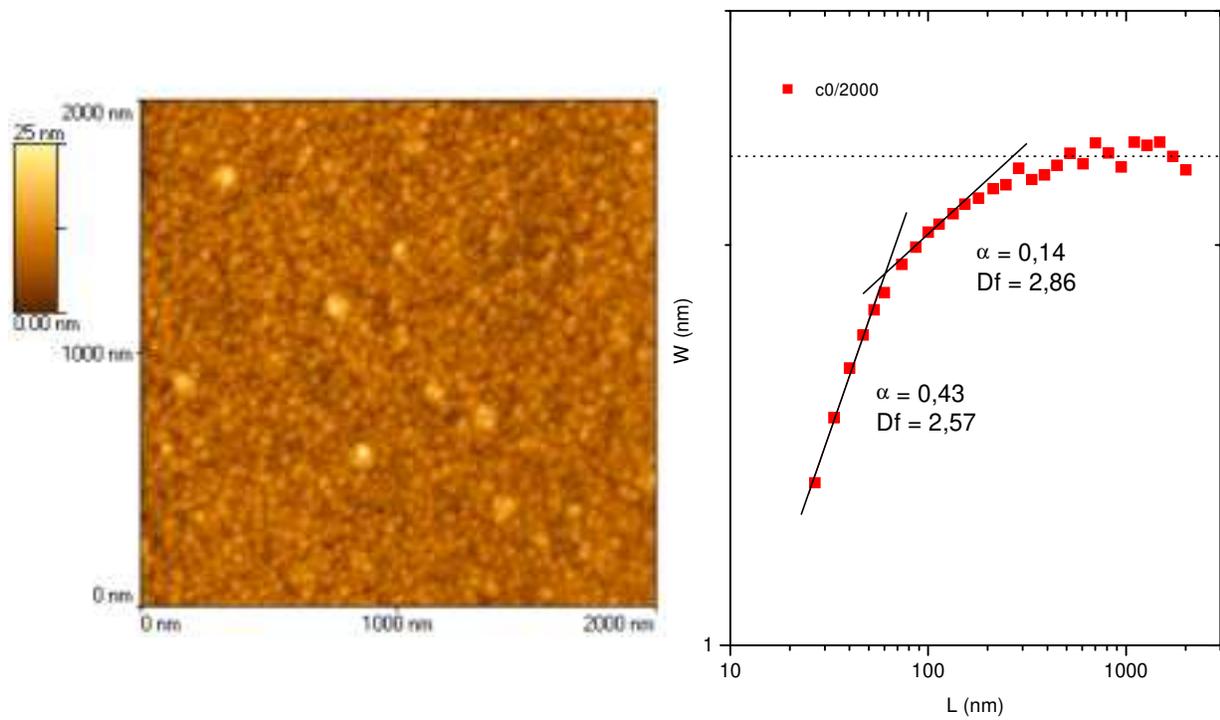


Figura 5.1.13: Micrografia de 2000 nm e gráfico W versus L para amostra C

Amostra D (NiO_x)

Condições de deposição: Potência = 400 W; fluxo O₂ = 2,0 sccm; substrato com aquecimento

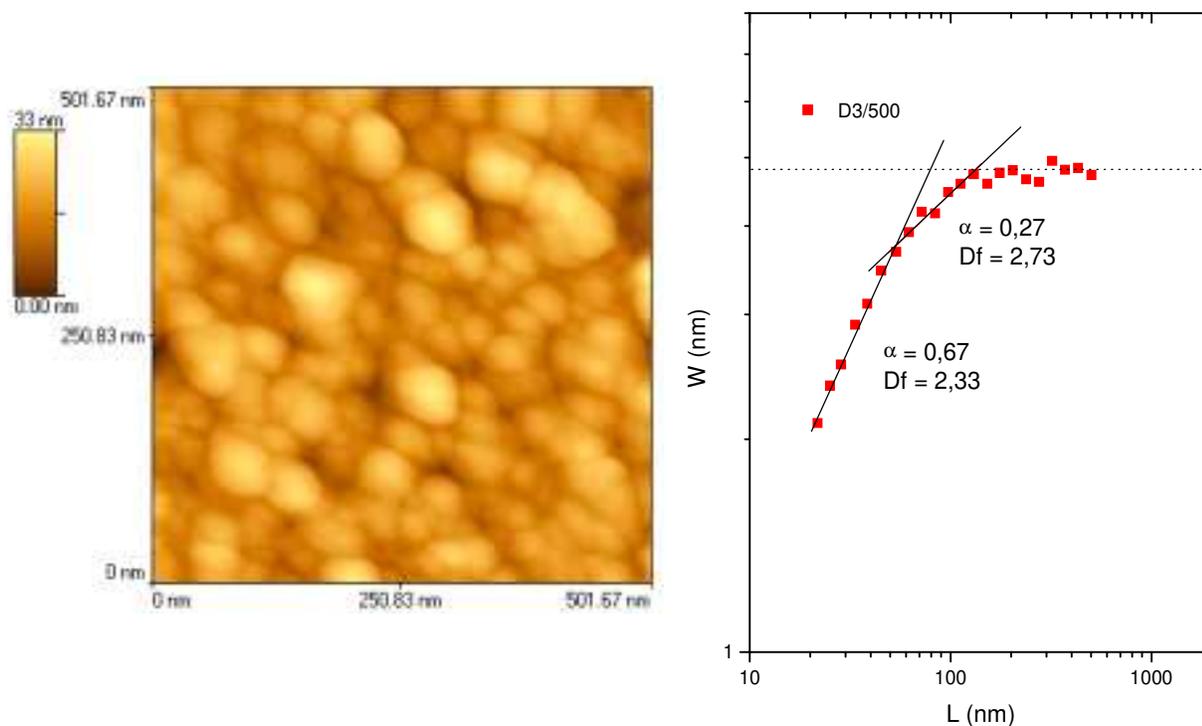


Figura 5.1.14: Micrografia de 500 nm e gráfico W versus L para amostra D

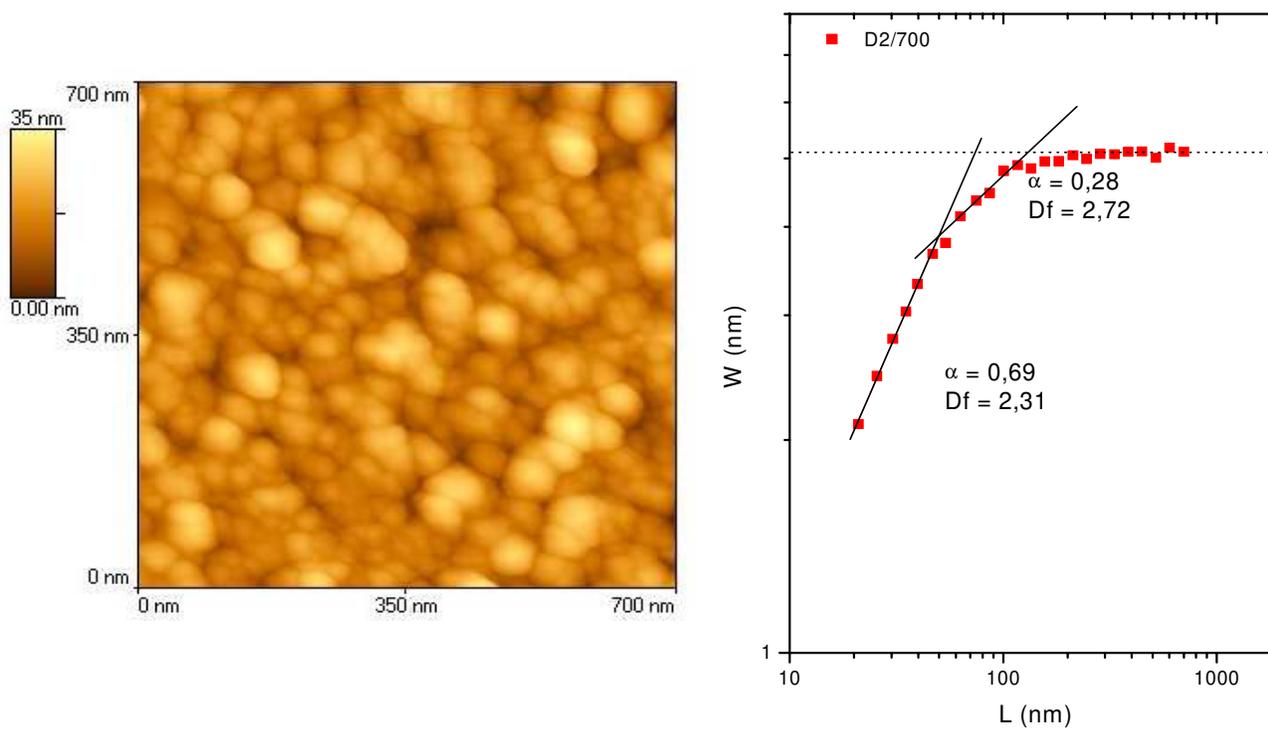


Figura 5.1.15: Micrografia de 700 nm e gráfico W versus L para amostra D

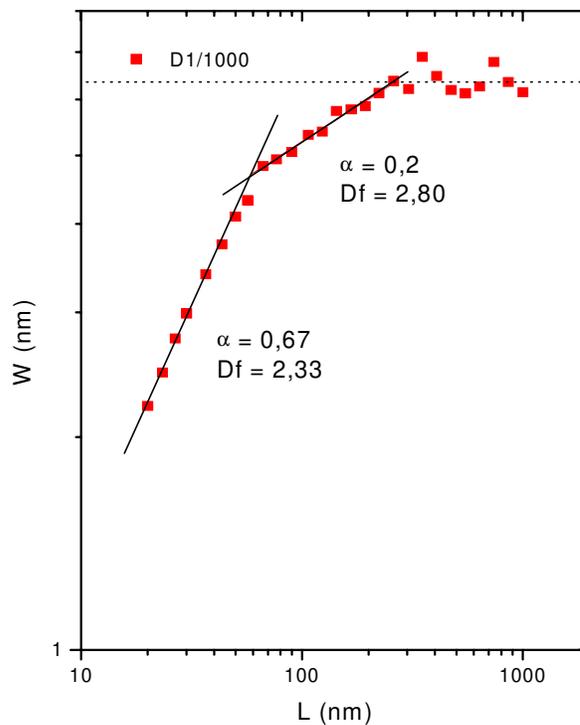
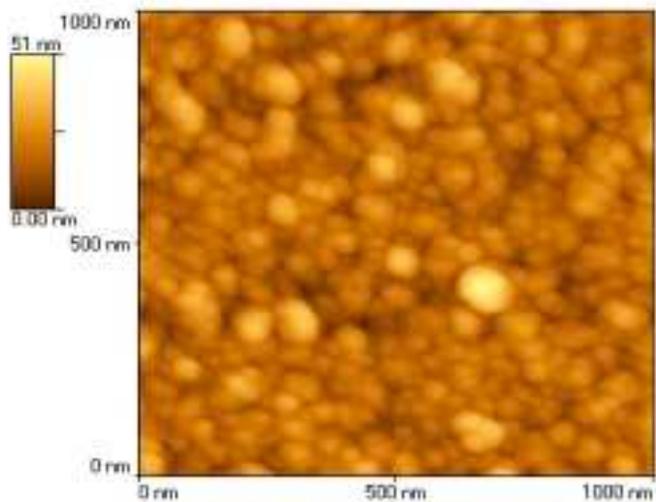


Figura 5.1.16: Micrografia de 1000 nm e gráfico W versus L para amostra D

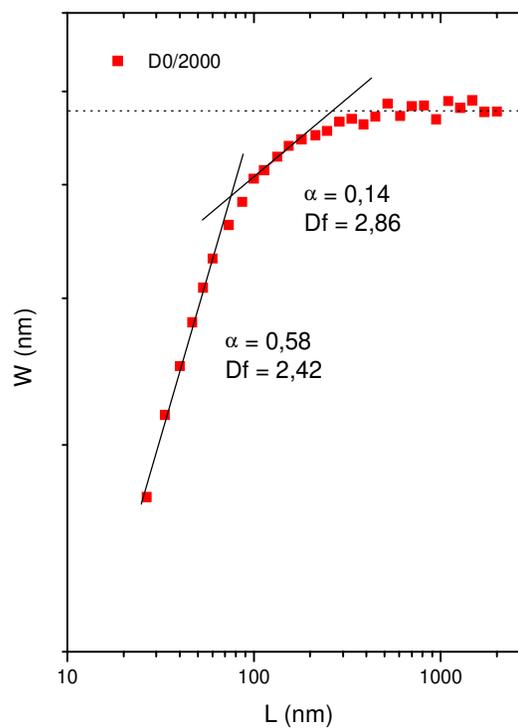
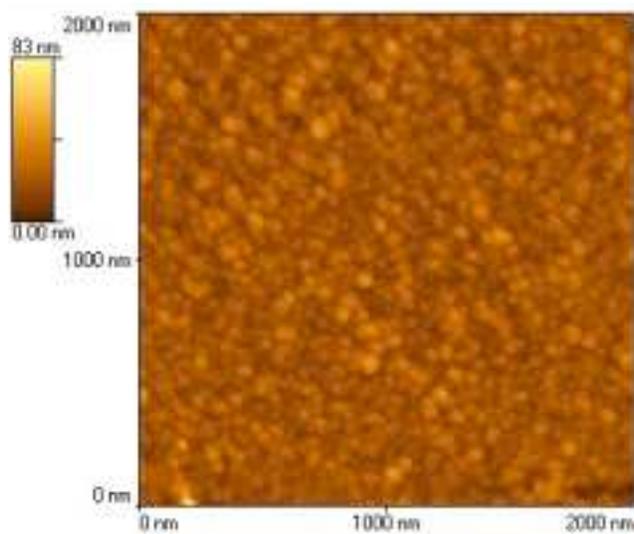


Figura 5.1.17: Micrografia de 2000 nm e gráfico W versus L para amostra D

Amostra E (NiO_x)

Condições de deposição: Potência = 400 W; fluxo O_2 = 4,0 sccm; substrato sem aquecimento

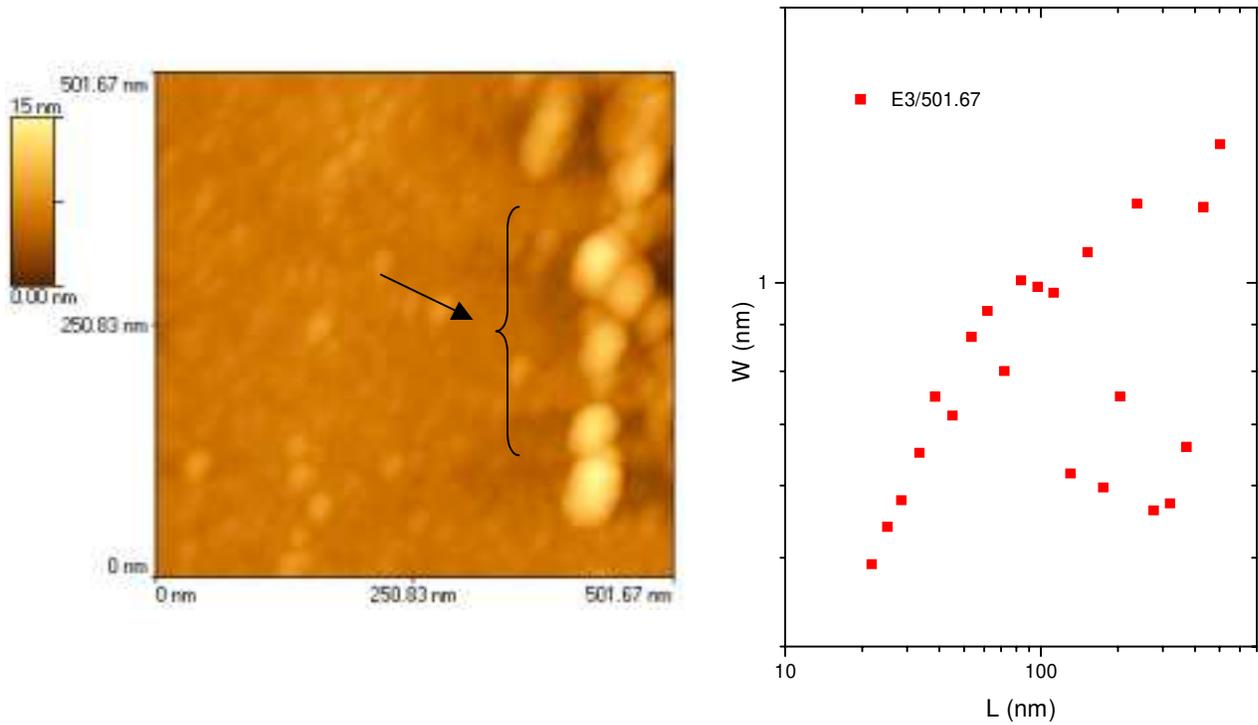


Figura 5.1.18: Micrografia de 500 nm, com estruturas isoladas (ver seta) e gráfico W versus L para amostra E

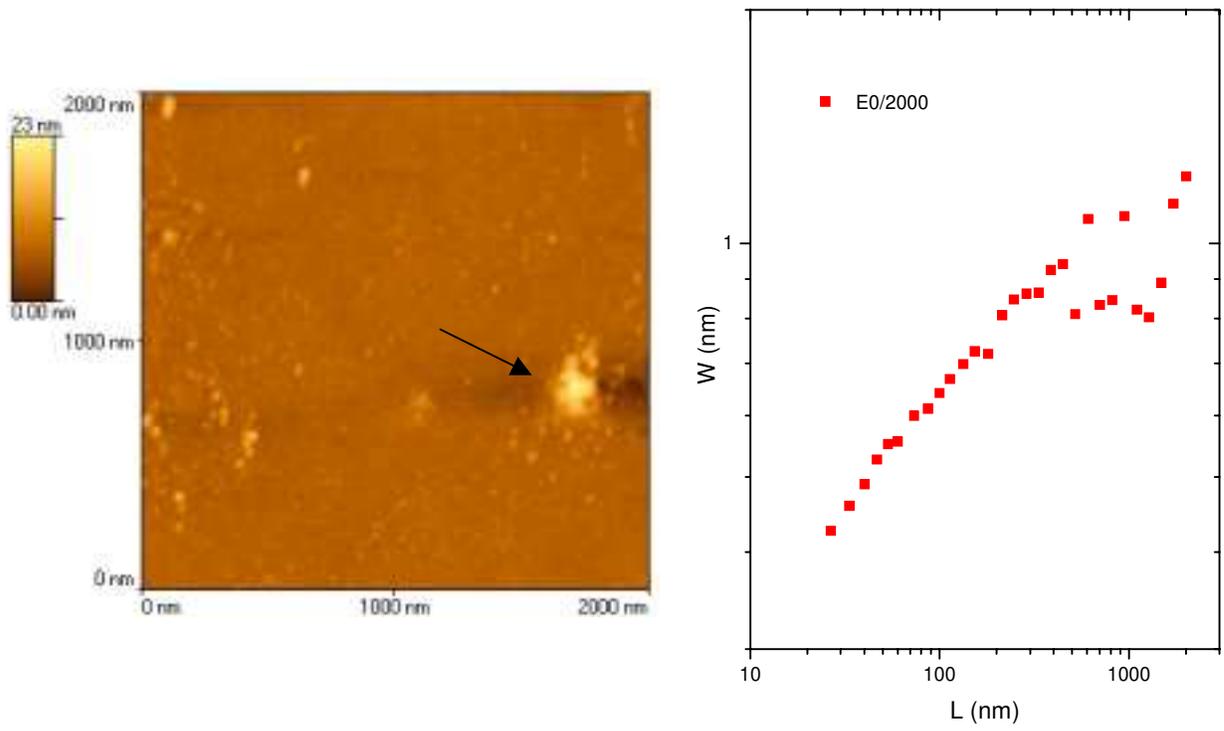


Figura 5.1.19: *Micrografia de 2000 nm, com estruturas isoladas (ver seta) e gráfico W versus L para amostra E*

Amostra F (NiO_x)

Condições de deposição: Potência = 400 W; fluxo O₂ = 4,0 sccm; substrato com aquecimento

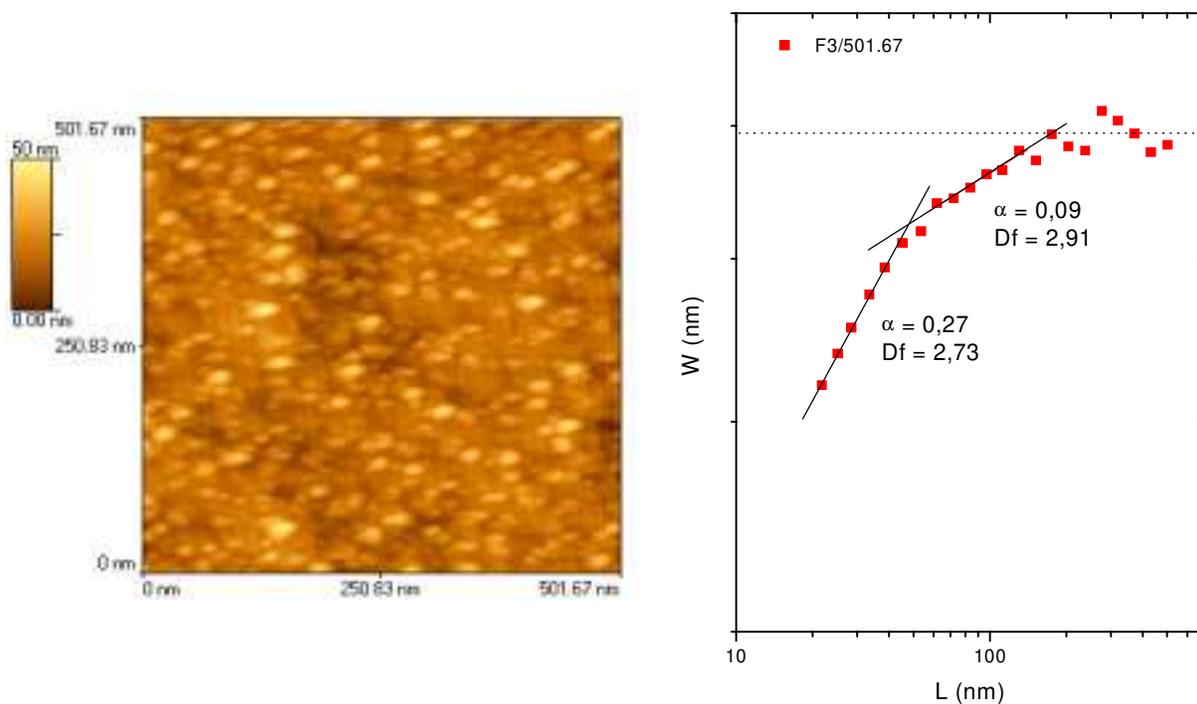


Figura 5.1.20: Micrografia de 500 nm e gráfico W versus L para amostra F

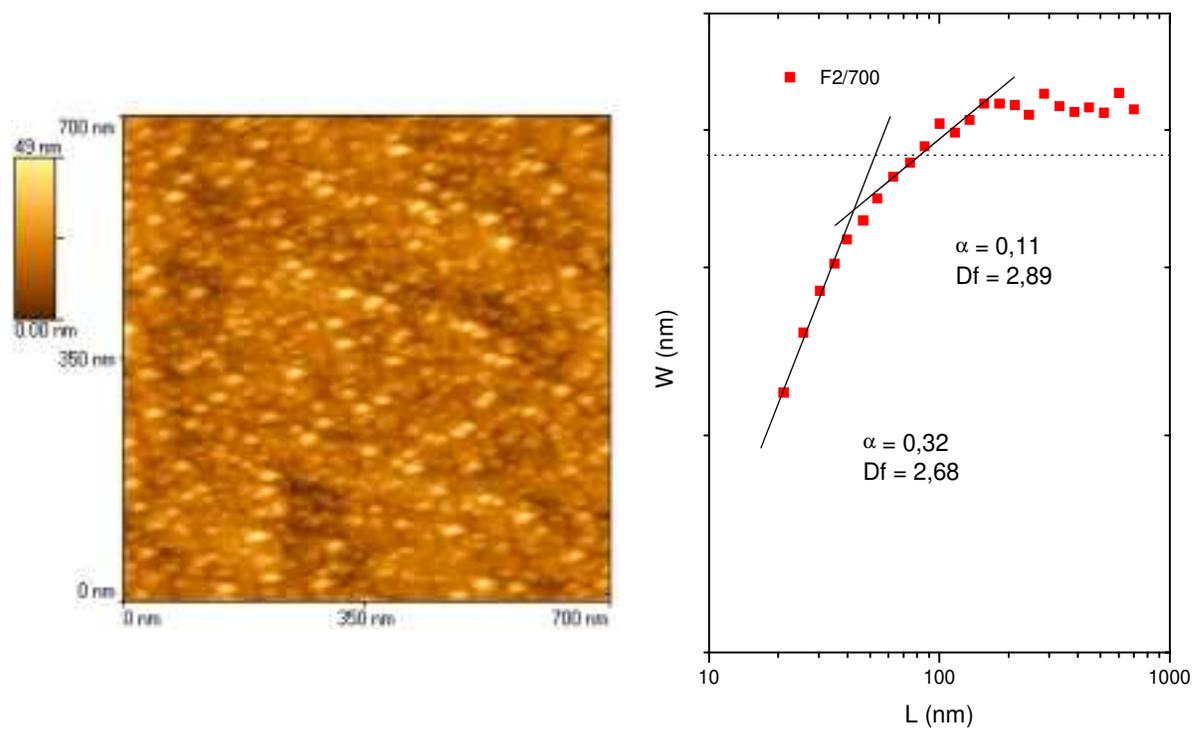


Figura 5.1.21: Micrografia de 700 nm e gráfico W versus L para amostra F

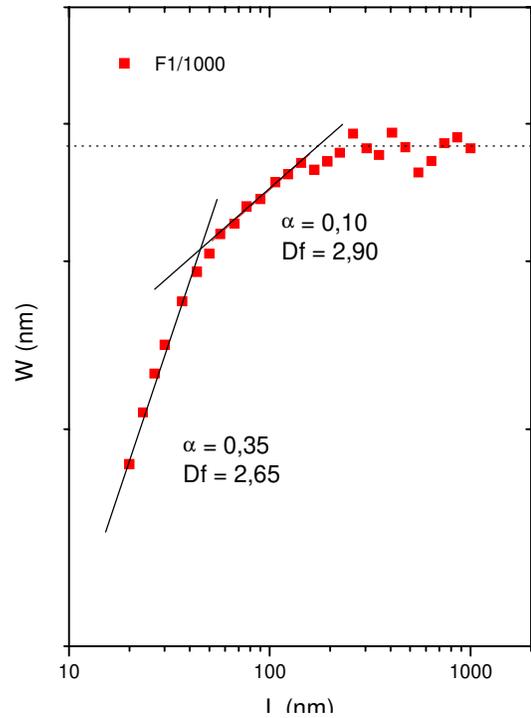
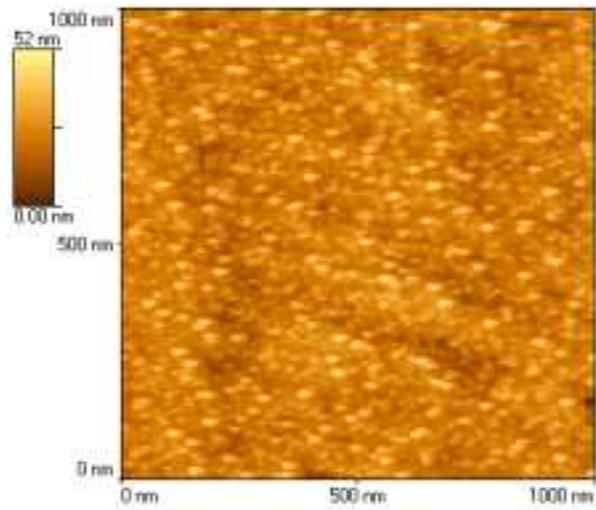


Figura 5.1.22: Micrografia de 1000 nm e gráfico W versus L para amostra F

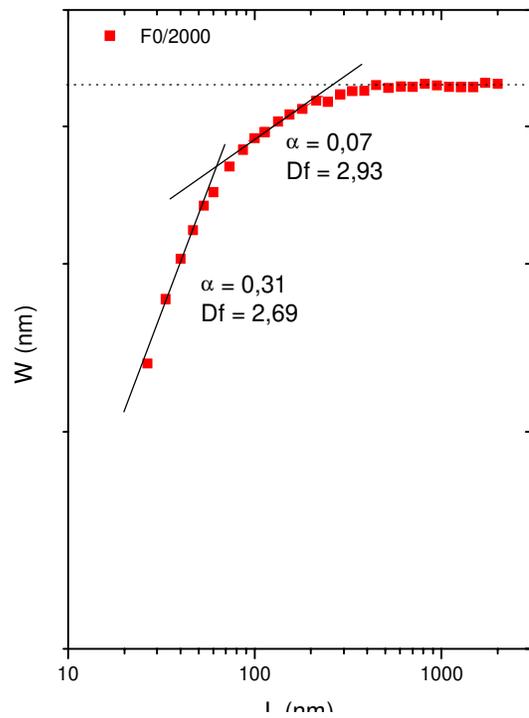
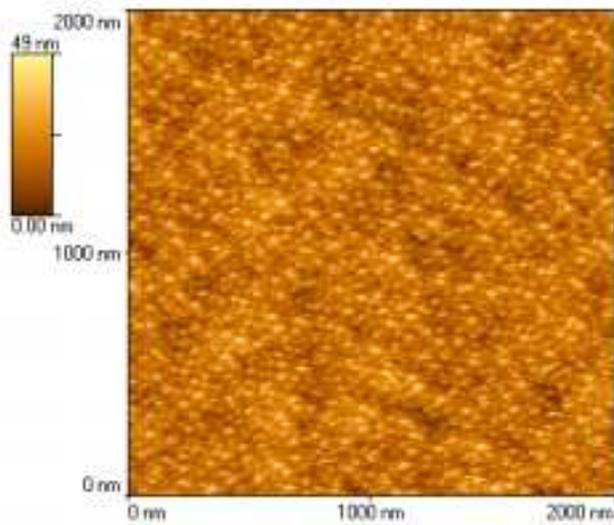


Figura 5.1.23: Micrografia de 2000 nm e gráfico W versus L para amostra F

Amostra G (NiO_x)

Condições de deposição: Potência = 400 W; fluxo O₂ = 4,0 sccm; substrato sem aquecimento

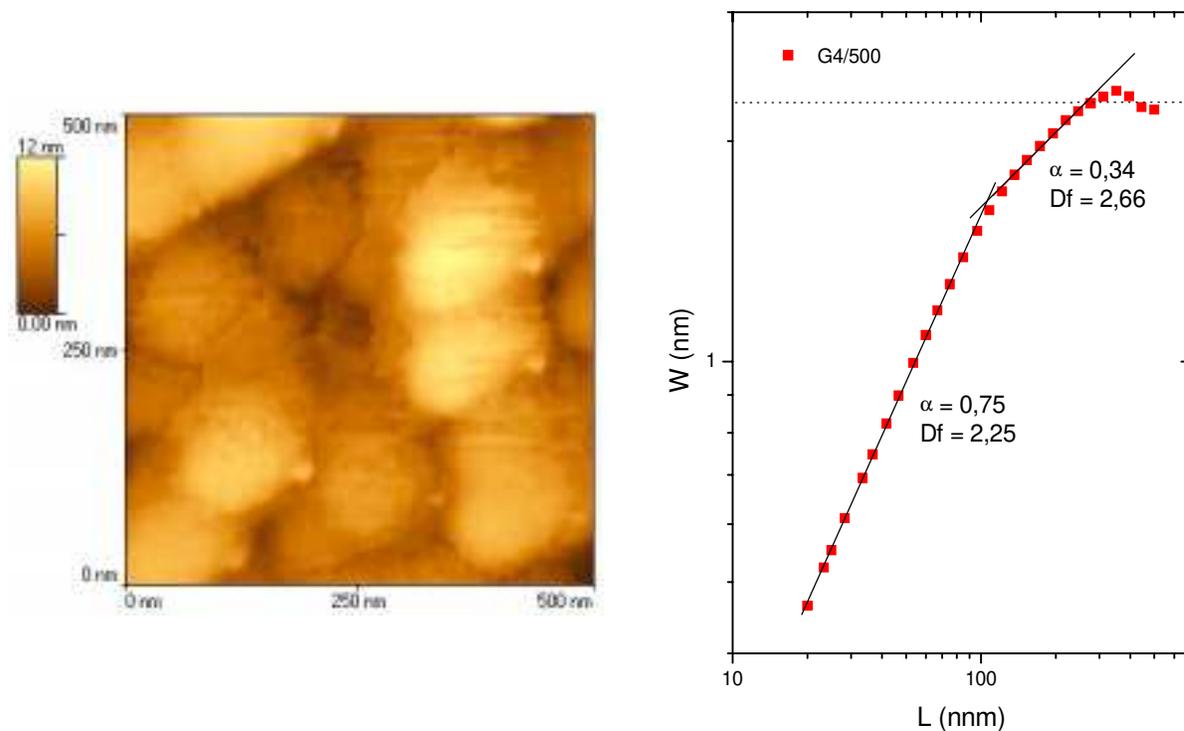


Figura 5.1.24: Micrografia de 500 nm e gráfico W versus L para amostra G

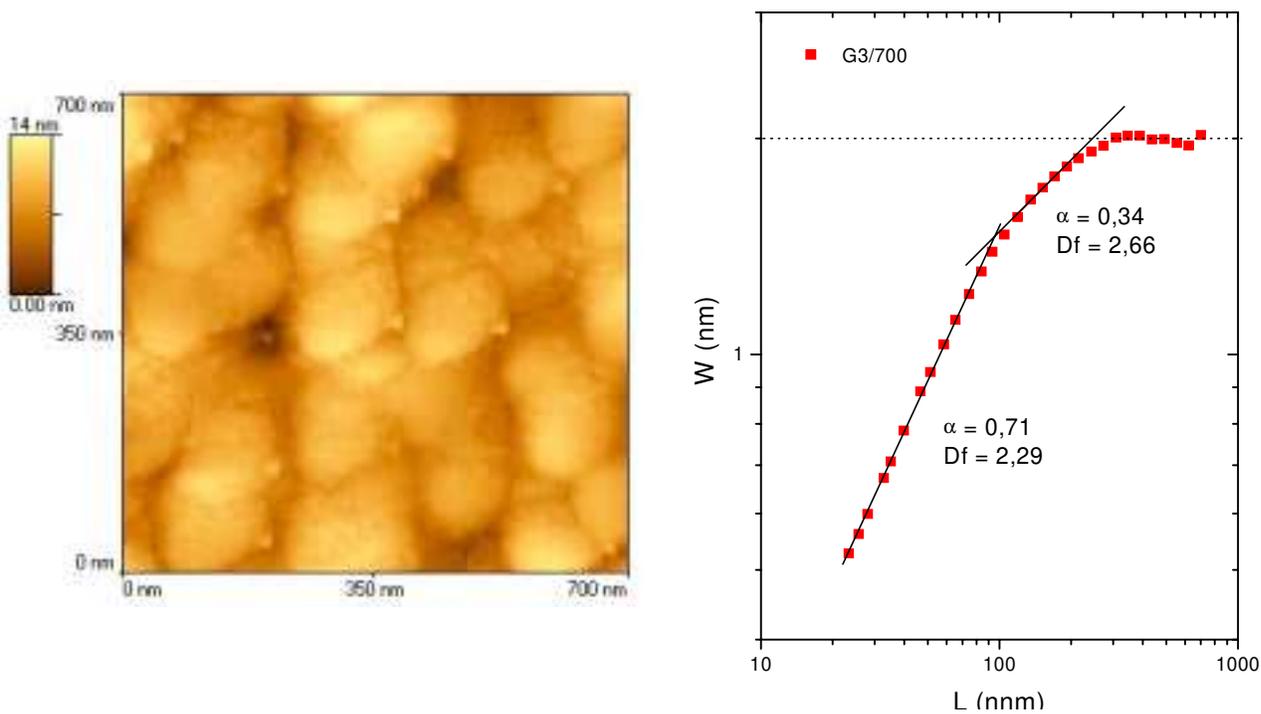


Figura 5.1.25: Micrografia de 700 nm e gráfico W versus L para amostra G

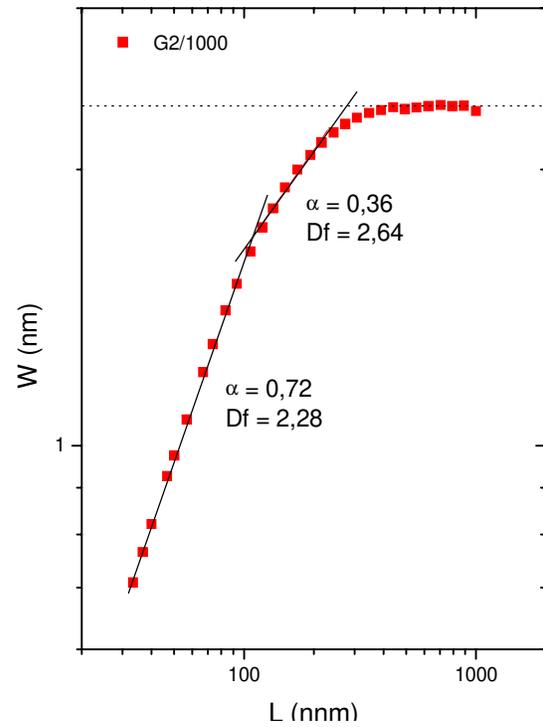
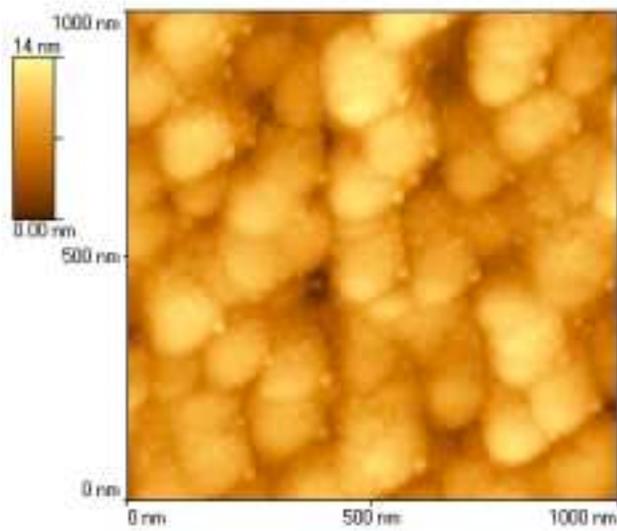


Figura 5.1.26: Micrografia de 1000 nm e gráfico W versus L para amostra G

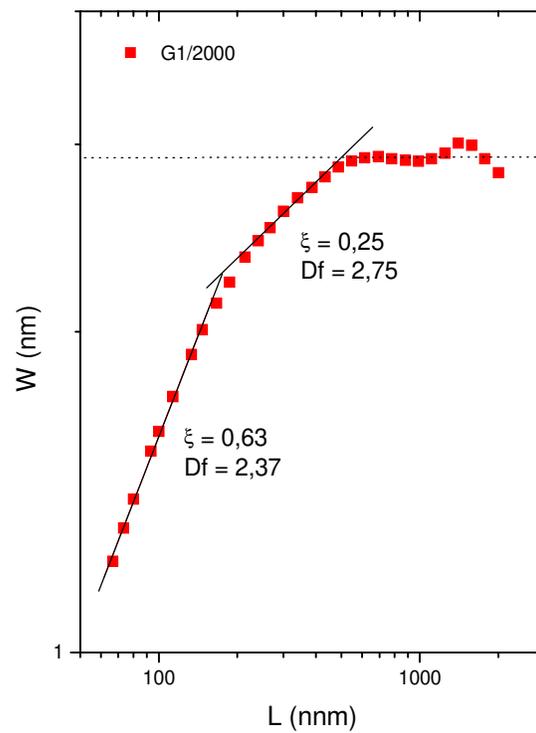
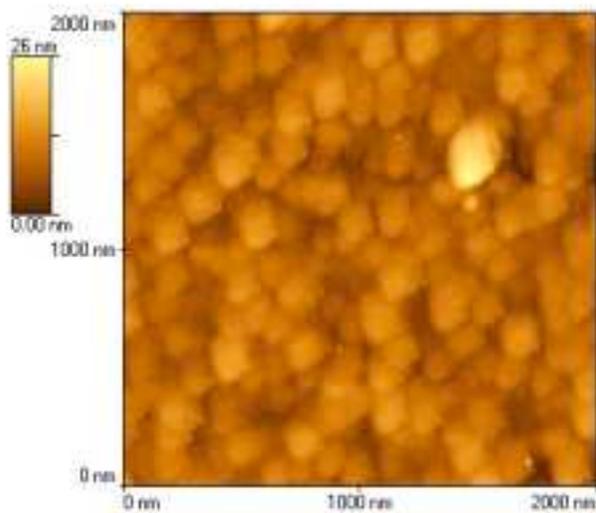


Figura 5.1.27: Micrografia de 2000 nm e gráfico W versus L para amostra G

No caso da amostra E (figuras 5.1.18 e 5.1.19), foram apresentadas apenas duas micrografias com seus respectivos gráficos a fim de mostrar os problemas de medida nesta amostra. Após o nivelamento das imagens (tratamento computacional feito posteriormente à aquisição), descobriu-se que a região varrida mostrou estruturas isoladas (apontadas por setas, figuras 5.1.18 e 5.1.19), muito mais altas do que o restante da micrografia. Isto fez com que o resultado final ficasse "mascarado" por estas alturas (ver gráficos *L versus W*). Quando esta amostra foi novamente medida, tornou a apresentar as estruturas "anômalas" por toda a sua extensão. Concluimos, assim, que é impossível calcular sua dimensão fractal de forma satisfatória.

Na figura 5.1.28, rerepresentamos uma imagem relativa à amostra E, juntamente com um perfil da linha assinalada para ilustrar a situação ocorrida.

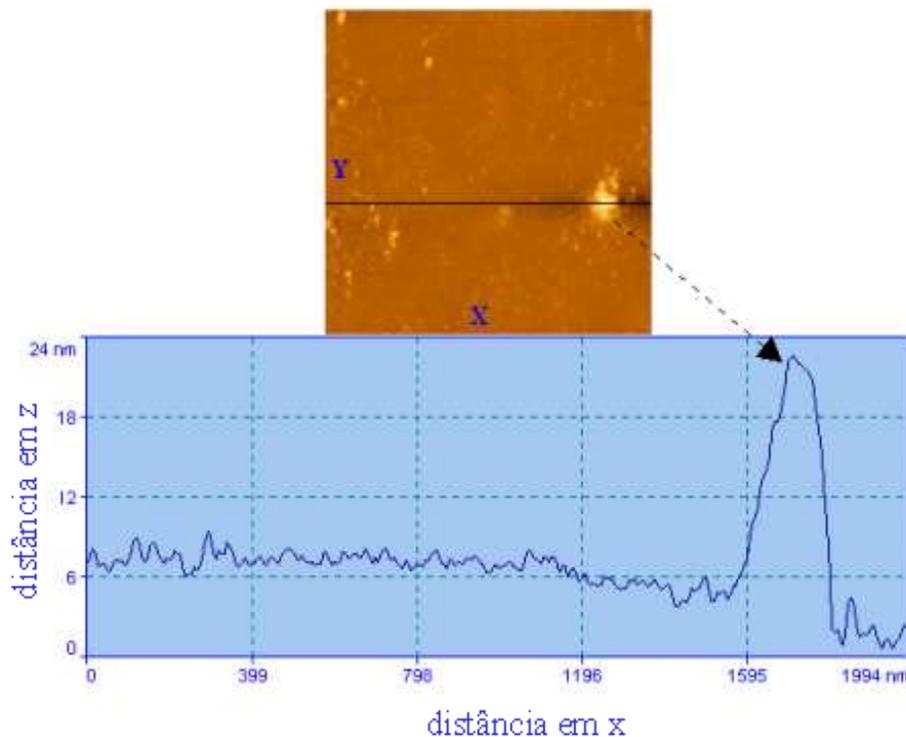


Figura 5.1.28: Imagem da amostra E (2000 nm x 2000 nm) e o perfil da linha assinalada.

Já no caso da amostra A, as duas primeiras micrografias (500 nm x 500 nm e 1000 nm x 1000 nm) apresentadas nas figuras 5.1.2 e 5.1.3, mostram que os grãos estão “alongados”. Este efeito não aparece nas outras micrografias maiores e pode ser devido a defeitos de medida. Estes defeitos (uma ponta de *tip* defeituosa, por exemplo) normalmente geram “artefatos” que não existem na superfície real. Tais efeitos não interferiram no valor de D_f . O mesmo pode ter ocorrido com a amostra G, que apresenta pequenos pontos juntamente com as estruturas grandes.

Conforme visto nas figuras acima, todos os gráficos apresentam duas inclinações indicando dois valores para a dimensão fractal. A tabela 5.1.1 mostra os valores médios de α e D_f para todas as amostras (exceto E). Na tabela, " D_f global" significa a dimensão fractal obtida a partir da segunda inclinação (valores maiores de L) nos gráficos apresentados, enquanto que " D_f local" diz respeito à primeira inclinação (valores de L menores). Os valores médios foram obtidos fazendo a média aritmética dos quatro valores de D_f apresentados nos gráficos para cada amostra.

Tabela 5.1.1: Expoente de rugosidade e dimensão fractal para as amostras da série NiO_x

amostra	α global	D_f global	α local	D_f local
A	0,25 ± 0,03	2,75 ± 0,03	0,59 ± 0,05	2,41 ± 0,05
B	0,38 ± 0,05	2,62 ± 0,05	0,71 ± 0,04	2,29 ± 0,04
C	0,19 ± 0,04	2,81 ± 0,04	0,52 ± 0,06	2,48 ± 0,06
D	0,22 ± 0,07	2,78 ± 0,07	0,65 ± 0,05	2,35 ± 0,05
E	-	-	-	-
F	0,09 ± 0,02	2,91 ± 0,02	0,41 ± 0,03	2,69 ± 0,03
G	0,32 ± 0,05	2,68 ± 0,05	0,70 ± 0,05	2,30 ± 0,05

De modo geral, as micrografias apresentam um aspecto granular característico das superfícies de amostras depositadas por pulverização catódica^{1,2,3}.

Na deposição por esta técnica, um feixe de partículas de um gás ionizado é acelerado rumo ao alvo do material a ser depositado. Com a colisão, partículas deste alvo são ejetadas e viajam até o substrato, onde se depositam, formando a superfície. Estas partículas podem

chegar ao substrato de forma aleatória ou formando ângulos fixos, dependentes do arranjo experimental.

Karunasiri *et al*⁴ propuseram um modelo contínuo, descrevendo o processo de formação da superfície por esta técnica, em termos da competição entre três efeitos: a deposição aleatória das partículas, a difusão destas partículas pela superfície e os efeitos de sombreamento. Quando a pressão na câmara de deposição é baixa, considera-se que as partículas ejetadas têm um longo caminho médio e viajam de forma balística e aleatória até o substrato. Esta deposição aleatória, que tende a tornar a superfície áspera, compete com o efeito da difusão de partículas, cuja tendência é alisar a superfície. Experimentalmente, esta mobilidade na superfície pode ser estimulada através do aquecimento do substrato. Neste caso, as partículas que chegam recebem energia suficiente para migrarem para sítios mais favoráveis na superfície. O modelo também considera que um sítio da superfície tem a sua altura aumentada, em função do ângulo de exposição ao feixe de partículas viajantes. Uma consequência disso é o efeito do sombreamento: um sítio mais alto da superfície sombreia um outro mais baixo, impedindo que partículas cheguem até este na mesma taxa. Este efeito pode ser incrementado com o aumento do ângulo de incidência do feixe de partículas. Resultados de simulação com este modelo sugerem que tal efeito leva a uma superfície com estruturas colunares⁵.

Experimentalmente, J. A. Thornton^{6,7,8} estudou a morfologia de filmes finos de vários metais depositados por pulverização catódica. Estudos semelhantes para filmes depositados por evaporação foram publicados vários anos antes por Movchan e Demchishim⁹. Tais estudos, desde então, têm sido bastante utilizados como guias qualitativos para filmes com estruturas colunares. Thornton mostrou que as morfologias dos filmes depositados por pulverização catódica podem apresentar quatro classes principais (chamadas de Zonas), dependendo da razão T/T_f (T = temperatura do substrato e T_f = temperatura de fusão do material). Na Zona 1, que ocorre para baixas temperaturas do substrato ($T/T_f < 0,3$), a difusão dos átomos na superfície é desprezível. Os efeitos de sombreamentos levam a uma baixa densidade de colunas. A Zona 2 ocorre para filmes depositados sobre substratos aquecidos ($0,3 < T/T_f < 0,5$). Neste caso, a difusão dos átomos pela superfície torna-se importante e isso determina colunas mais largas. A Zona 3 ocorre a temperaturas relativamente altas ($T/T_f > 0,5$) e é caracterizada por grãos policristalinos. A quarta Zona (chamada de Zona T) é uma zona de transição entre a Zona 1 e Zona 2. É caracterizada por uma estrutura colunar densa. Ela ocorre, normalmente, quando há

um bombardeamento induzido na superfície. Essa indução pode ser providenciada com a ajuda de um campo magnético (aplicado normalmente através do uso de fontes *magnetron*⁸).

As características globulares observadas em nossas amostras estão em conformidade com a discussão acima. A difusão foi facilitada pelo aquecimento do substrato (300°C) e pelo uso da fonte *magnetron* que provoca um bombardeamento induzido na superfície do alvo. Foi usado um *magnetron* planar, cuja seção transversal é mostrada na figura 5.1.29. Nesta configuração, as linhas de campo magnético são aproximadamente parabólicas, e os elétrons secundários são confinados nas regiões próximas ao alvo, conforme mostra a figura. Isto provoca uma maior densidade de ionização dos átomos de argônio e o bombardeamento induzido nestas regiões. O fato de os elétrons serem confinados aumenta a eficiência energética e a difusão de material pela superfície que está sendo crescida. Por outro lado, além das partículas aleatórias, a geometria do sistema permite que algumas partículas cheguem ao substrato com determinado ângulo e isso faz com que haja efeitos de sombreamento, que levam a um crescimento colunar.

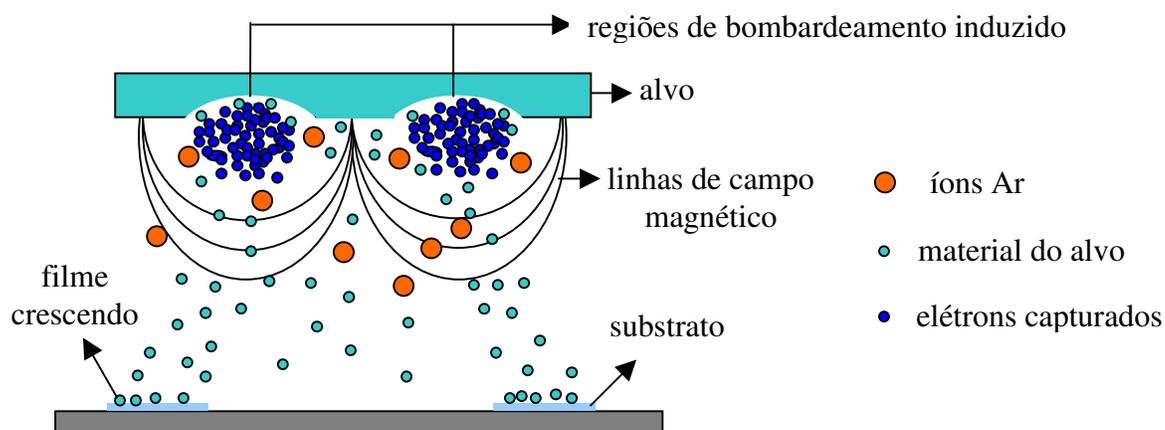


Figura 5.1.29: Seção transversal de um magnetron planar.

Neste sentido, os resultados estão de acordo com o modelo de Zonas de Thornton. Contudo, a razão entre as temperaturas do substrato e do ponto de fusão do material ($T_f = 2230^\circ\text{C}$ para o NiO) é $T/T_f = 0,26$ para estas amostras. Este valor as classificaria como pertencentes à Zona 1 ($T/T_f < 0,3$) caracterizada pela baixa densidade de colunas, devido à ausência de difusão de átomos pela superfície. Cabe lembrar, porém, que o processo de

formação do filme é fortemente dependente das condições de deposição e, conforme já discutido, a presença do *magnetron* induz a difusão de material que preenche os vales contíguos às estruturas colunares.

Westra e Thomson¹ depositaram várias amostras com superfícies granulares por pulverização catódica. Segundo estes autores, tais grãos são estruturas colunares, as quais podem ser classificadas em microestruturas (porque descrevem a morfologia da superfície em escalas maiores) e nanoestruturas (aparentes em escalas menores). A microestrutura é formada pelas estruturas colunares, enquanto que a nanoestrutura é formada pelos topos de cada coluna.

No caso das nanoestruturas, a superfície estrutural do topo de cada coluna individual pode ser classificada de três formas: nanoestruturas lisas (com a superfície das colunas abaulada); nanoestruturas de colunas com faces planas e nanoestruturas de colunas com estruturas superficiais pronunciadas¹.

Este último seria o caso das superfícies das nossas amostras, como pode ser observado nas micrografias. As duas inclinações podem ser explicadas da seguinte forma: a menor (relacionada à D_f global) está relacionada à aspereza formada pela distribuição dos grãos na superfície da amostra. Já a maior (relacionada à D_f local), é devida à aspereza da superfície de cada grão. A figura 5.1.30 mostra uma micrografia, na qual foi destacada uma linha. No lado direito é mostrado o perfil desta linha, indicando o contorno de três grãos, bem como a estrutura fina representativa da superfície de cada grão. A presença de duas estruturas em escalas distintas, levam à obtenção de duas dimensões fractais para cada micrografia.

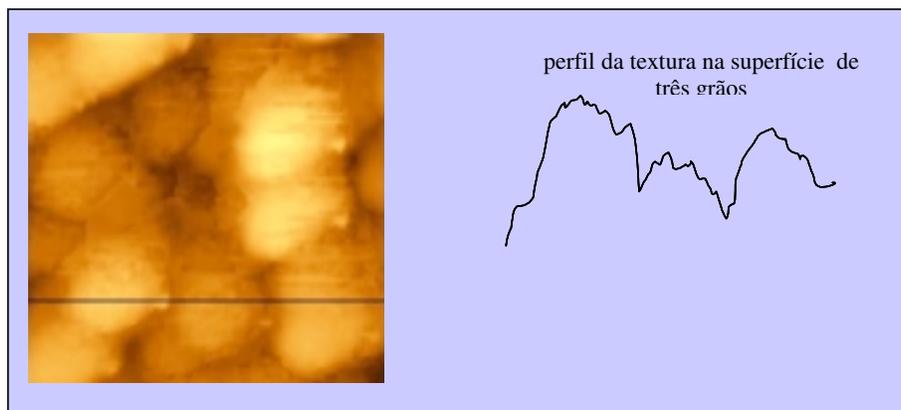


Figura 5.1.30: Uma micrografia e o perfil da linha assinalada.

Lita e Sanchez² encontraram resultados semelhantes para filmes de alumínio policristalinos, depositados por pulverização catódica e analisados por AFM: em seus gráficos, os autores encontraram, para L pequenos, inclinação maiores, enquanto que, para L grandes, foram observadas inclinações menores. Os autores interpretaram estas duas inclinações como causadas pela combinação de dois processos atuando para a formação da superfície. A primeira região (L menores) seria descrita pelo modelo difusional linear, no qual atuam tanto as flutuações que tendem a tornar a superfície mais rugosa como os efeitos de difusão, que tendem a "alisar" a superfície e que não estão balanceados. Isso faria o valor da inclinação crescer. A segunda região (L maiores) seria caracterizada pelo balanço entre o sombreamento e pelos processos difusionais de longo alcance, fazendo com que o valor da inclinação seja menor. Os autores concluíram, ainda, que o tamanho do grão define a transição entre as duas regiões.

Nossos resultados são compatíveis com esta última interpretação. A figura 5.1.31 reapresenta dois gráficos referentes a micrografias das amostras A e G, destacando o valor de transição L_x (valor de L no cruzamento das duas inclinações). É interessante notar que estes valores ($L_x = 54$ nm para amostra A e $L_x = 108$ nm para amostra G) são da ordem do tamanho dos grãos assinalados nas figuras 5.1.32 e 5.1.33 (54 nm e 124 nm para A e G, respectivamente). O tamanho do grão de cada amostra está determinando a região de transição entre as duas inclinações. Quando L supera o tamanho do grão, a rugosidade passa a ser dominada pela distribuição desses grãos, gerando a D_f global. Os dois valores de α em uma mesma amostra estariam, portanto, associados a dois processos distintos atuando na formação da morfologia de superfície do filme durante o seu crescimento; um deles referente à formação da morfologia interna de cada grão, e o outro referente à distribuição destes grão na superfície. Isso significa que existem duas regiões de escala distintas, determinadas por comprimentos de escala característicos.

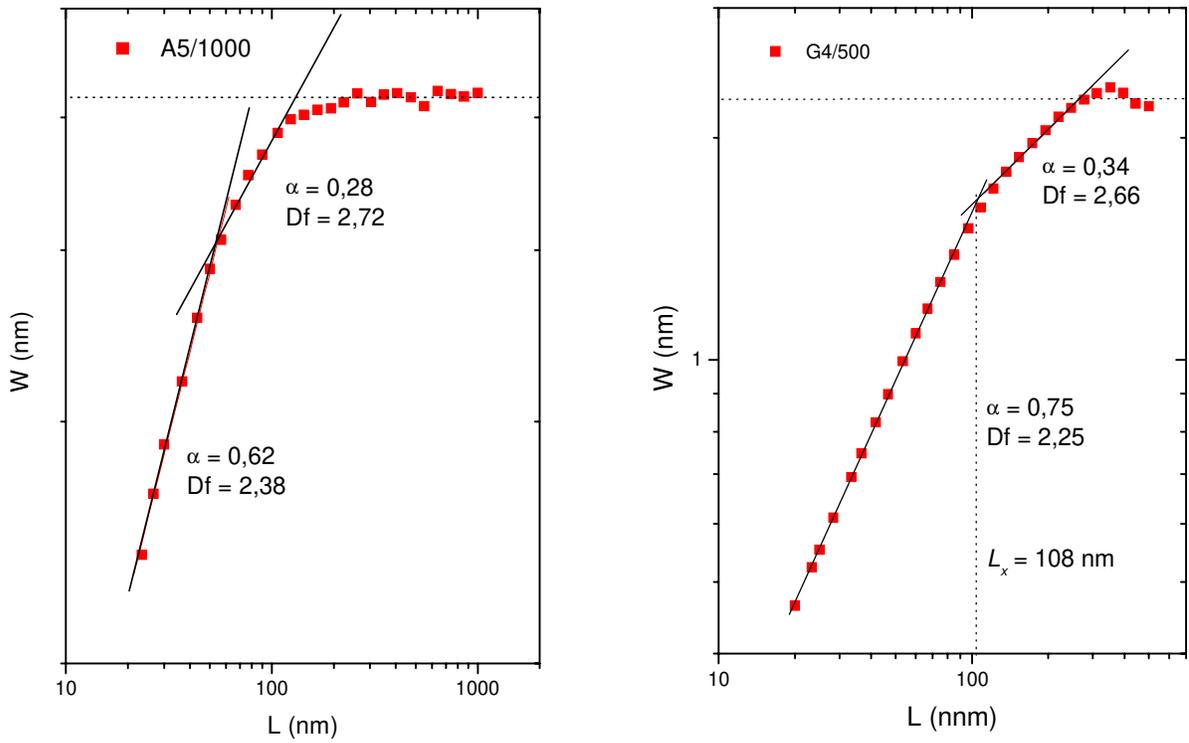


Figura 5.1.31: Gráficos W versus L para as amostras A (lado esquerdo) e G (lado direito), mostrando o valor de L_x a partir do qual começa a segunda inclinação.

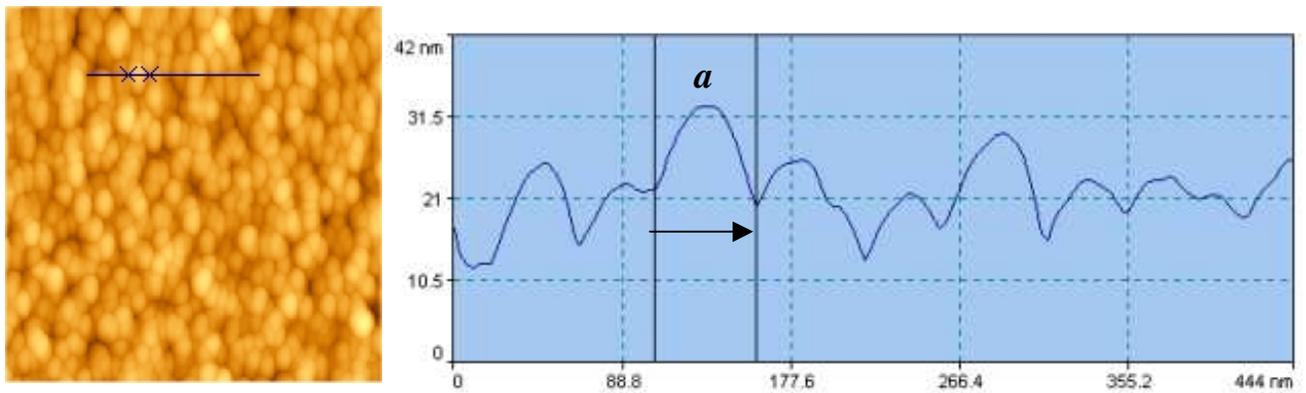


Figura 5.1.32: Micrografia de $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ da amostra A. O tamanho do grão a assinalado é 54 nm

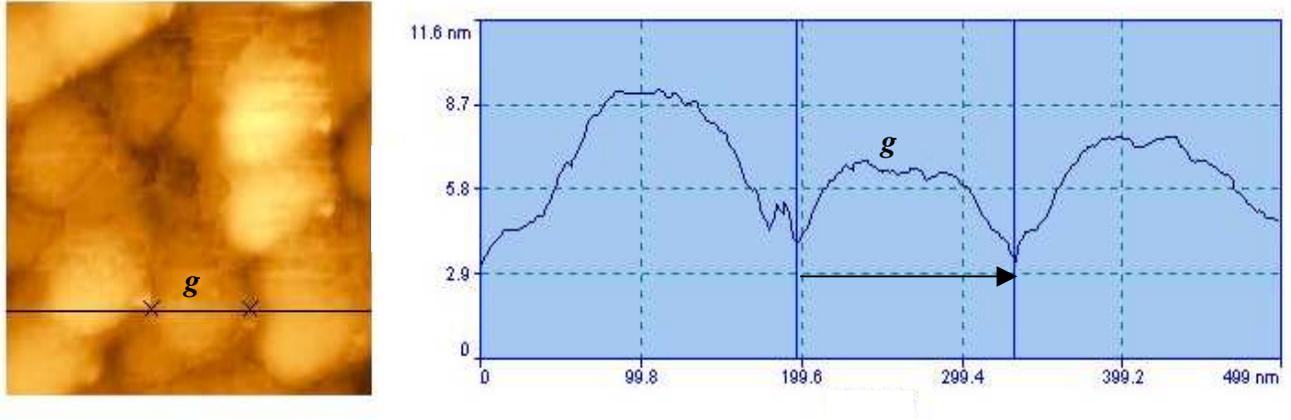


Figura 5.1.33: Micrografia de 500 nm x 500 nm da amostra G. O tamanho do grão g assinalado é 124 nm

O tamanho médio de cada grão pode ser estimado através da função de auto-correlação altura-altura (ACRF) definida pela equação (5.1.1) abaixo:

$$ACRF(x) = \frac{\langle (h_{x'} - \langle h \rangle)(h_{x'-x} - \langle h \rangle) \rangle_x}{W^2} \quad (5.1.1)$$

sendo que $\langle \dots \rangle_x$ significa a média sobre todos os pontos da imagem, $h_{x'}$ é o valor da altura no ponto x' e $h_{x'-x}$ é a altura em um ponto situado à uma distância x do ponto x' . W é a função largura da interface. O primeiro zero da função de ACRF é o comprimento de correlação, o qual caracteriza o tamanho das estruturas que compõem a imagem da microscopia¹⁰.

As figuras seguintes apresentam os gráficos da função ACRF referentes às micrografias de 700 nm, para todas as amostras de NiO_x.

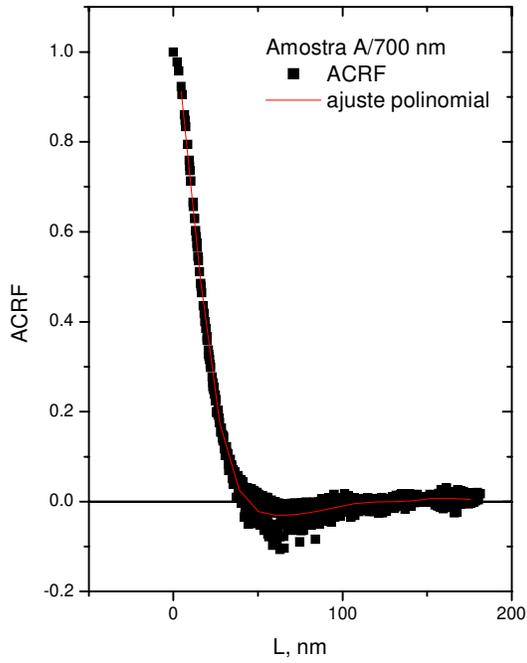


Figura 5.1.34.a: Função ACRF para a micrografia 700 nm, amostra A.

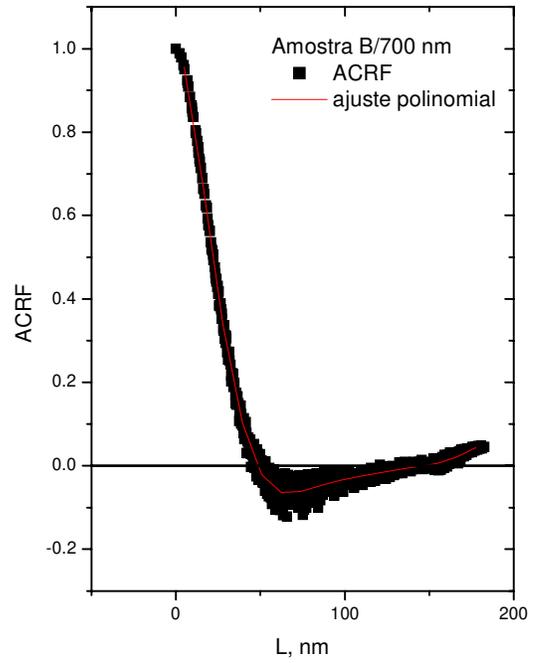


Figura 5.1.34.b: Função ACRF para a micrografia 700 nm, amostra B.

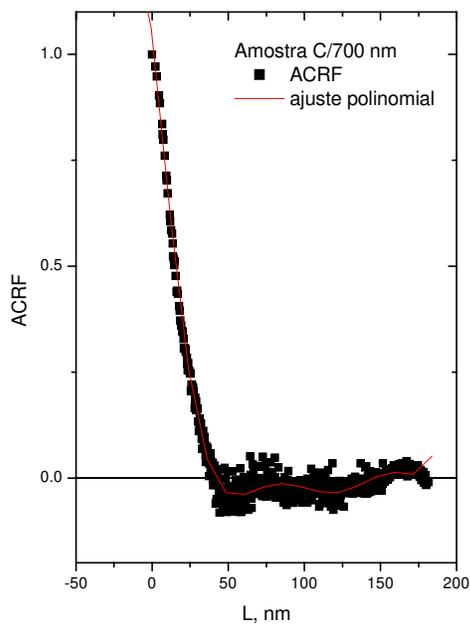


Figura 5.1.34.c: Função ACRF para a micrografia 700 nm, amostra C.

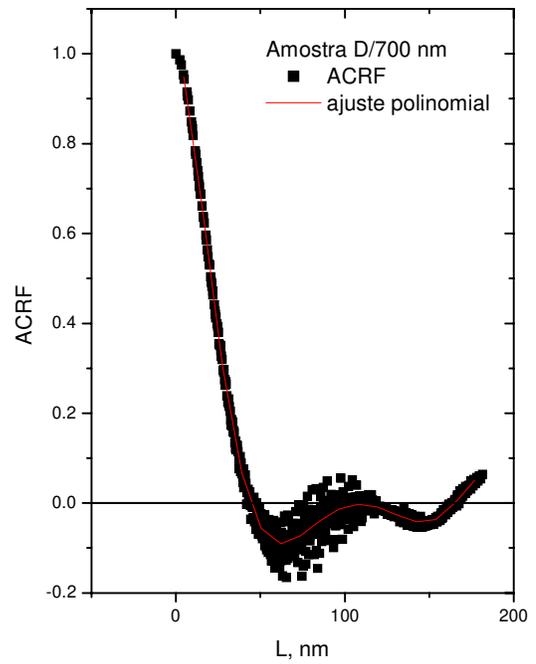


Figura 5.1.34.d: Função ACRF para a micrografia 700 nm, amostra D.

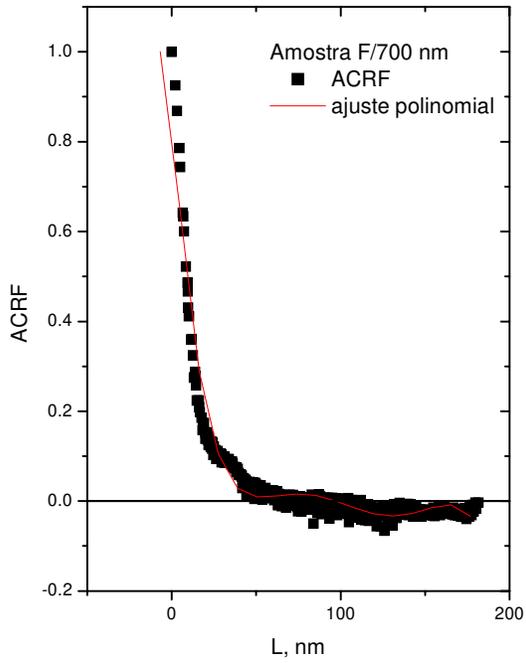


Figura 5.1.34.e: Função ACRF para a micrografia 700 nm, amostra F.

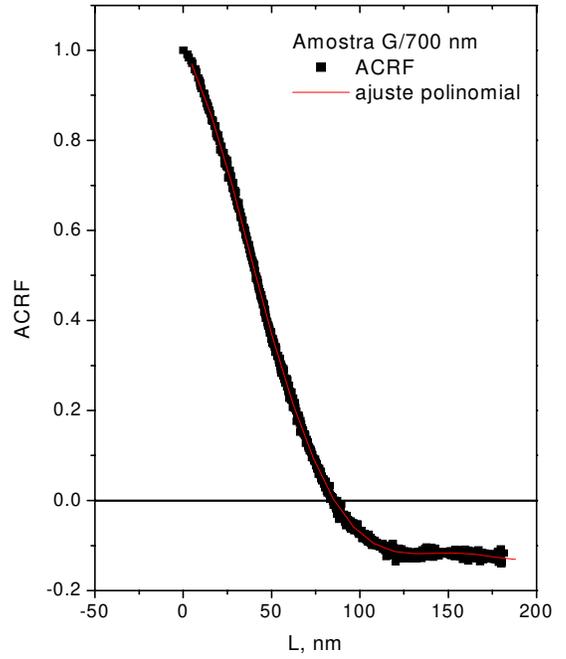


Figura 5.1.34.f: Função ACRF para a micrografia 700 nm, amostra G.

A tabela 5.1.2 apresenta os valores do tamanho médio dos grãos para todas as amostras, obtidos através do primeiro zero da função *ACRF*. O valor final para cada amostra foi calculado pela média aritmética considerando todas as micrografias. Esta tabela apresenta também o valor de L de transição entre as duas inclinações (L_x), estimado a partir dos gráficos *W versus L*. O valor de L_x nesta tabela é também uma média sobre todas as micrografias.

Tabela 5.1.2: Tamanho médio dos grãos e valor L_x de transição entre as inclinações local/global.

Amostra	Tamanho médio de grão (primeiro zero <i>ACRF</i>) (nm)	Valor de L_x de transição entre as inclinações local/global (nm)
A	47 ± 4	51 ± 6
B	46 ± 6	48 ± 6
C	40 ± 13	42 ± 5
D	50 ± 12	57 ± 10
F	57 ± 3	50 ± 9
G	112 ± 34	118 ± 25

O tamanho médio dos grãos é bastante coincidente com o valor de L_x (tabela 5.1.2). Estes resultados confirmam a hipótese anterior de que os dois valores da dimensão fractal estão ligados à diferentes distribuições morfológicas da superfície, medidas em diferentes escalas (janelas de observação L): quando L é menor do que o tamanho do grão, a dimensão local, relacionada à distribuição interna do grão, no seu topo, é majoritariamente observada. Por outro lado, quando L passa a ser da mesma ordem ou maior do que o tamanho do grão, a dimensão medida é a global, ligada à distribuição destes grãos na superfície. A transição entre estes dois regimes se dá, quando L é da ordem do tamanho de grão. Cabe comentar que os valores obtidos são ou compatíveis (amostras B e C) ou maiores que os valores típicos da dimensão de grão obtidos por XRD (capítulo 4).

Conforme será mostrado e discutido na próxima seção, as duas dimensões fractais para cada amostra, também foram observadas pela técnica da voltametria cíclica.

A discussão no final do capítulo 2 já ressaltou as dificuldades em se relacionar os expoentes obtidos experimentalmente com aqueles previstos pelos modelos teóricos, especialmente no caso da técnica de pulverização catódica. Modelos que envolvem efeitos *não-locais*, como sombreamento, são difíceis de serem resolvidos analiticamente, em termos dos expoentes de leis de escala. Com o sombreamento, a taxa de crescimento de um determinado ponto pode ser determinada por sítios distantes que impedem que as partículas cheguem até este ponto. Normalmente tais efeitos levam a uma instabilidade e as equações contínuas não são aplicáveis¹¹. Assim, mesmo aqueles mais simples não predizem os valores dos expoentes e da dimensão fractal da superfície satisfatoriamente. Nos trabalhos com esta técnica (ou técnicas correlatas), os modelos são, normalmente, utilizados apenas para especular sobre a origem dos valores dos expoentes medidos. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de R. C. Salvarezza *et al.*¹², no qual foram estudados filmes de ouro depositados por deposição térmica em substratos de vidro aquecidos a 298 K. As partículas incidentes chegavam ao substrato com incidência oblíqua (ângulos entre 2 e 25 graus com relação à sua superfície normal). Imagens de STM apresentaram estruturas colunares e, de forma análoga aos nossos resultados já discutidos, mostraram a existência de duas regiões de escala, separadas por um comprimento L_x característico, da mesma ordem de grandeza do tamanho de cada coluna. Para valores de $L < L_x$, o expoente medido foi $\alpha \approx 0,89$. Este valor está entre $\alpha = 2/3$, predito pelo modelo de Lai-Das Sarma, e $\alpha = 1$, previsto pelo modelo de Wolf-Villain (ver tabela 2.6.1). Como ambos os modelos são de caráter difusional, os autores evidenciaram a dominância deste processo na formação da superfície nesta região de escala. Com relação aos nossos resultados, a tabela 5.1.2 mostra que, para a mesma região, as amostras B, D e G se encaixam na análise acima. Para as outras amostras, os valores de α estão abaixo de $2/3$.

Para $L < L_x$, o expoente encontrado foi $\alpha \approx 0,35$. Isso sugere que para esta região, a formação da superfície pode ser descrita através do modelo KPZ (ver tabela 2.6.1). A tabela 5.1.2 mostra que as amostras B e G têm valores de α semelhantes ao valor de $\alpha = 0,38$ previsto pelo modelo KPZ.

É importante ressaltar que nenhum destes modelos (e nenhum dos outros que encontramos na literatura) levam em consideração fatores importantes no processo de deposição das amostras de NiO_x , como a presença do *magnetron* e o fato de ser utilizada a

pulverização reativa. A estes fatores e às outras dificuldades já comentadas anteriormente podem ser atribuídas as divergências entre os valores teóricos do expoente de rugosidade e aqueles obtidos experimentalmente.

5.2 – NiO_x: Voltametria Cíclica

Os experimentos utilizando a técnica de Voltametria Cíclica (VC), para filmes de NiO_x, foram realizadas em solução aquosa de KOH 0.1 M, utilizando como eletrodo auxiliar um fio de platina e como referência um eletrodo de calomelano. Filmes de NiO_x apresentam um pronunciado efeito electrocrômico¹³, decorrente do processo electroquímico atribuído à intercalação protônica¹⁴. Os filmes são transparentes no estado reduzido, e coloridos (visualmente, de coloração marrom) no estado oxidado (material electrocrômico de coloração anódica¹³). Esta mudança de coloração foi utilizada para monitorar o estado de oxidação do eletrodo, como descrito adiante.

A cela utilizada possui duas janelas de quartzo, possibilitando, assim, a medida simultânea da transmitância monocromática. A figura 5.2.1 esquematiza o arranjo experimental. O equipamento consiste de um potenciostato/galvanostato PAR 273A e de um laser de He:Ne ($\lambda = 632,8$ nm) de 1 mW de potência. O feixe é refletido por espelhos e direcionado para o conjunto cela + amostra + eletrólito. A parte transmitida incide num fotodetector de intensidade (UDT, PIN – 6D). Considera-se como 100% de transmitância o valor de intensidade medido pelo fotodetector, após atravessar apenas o conjunto cela + eletrólito.

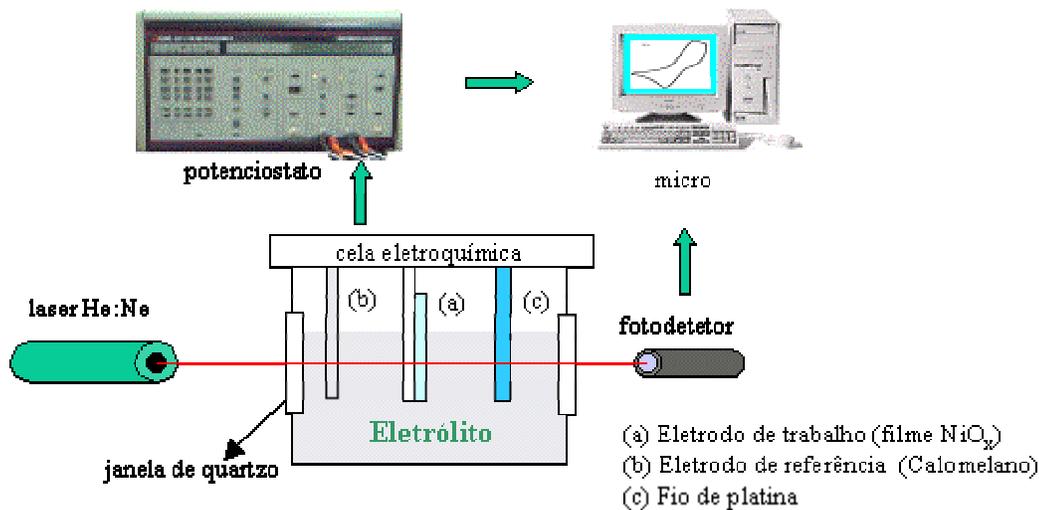


Figura 5.2.1: Esquema do arranjo experimental para medidas eletroquímicas e ópticas

Utilizou-se para a gestão do potenciostato e aquisição de dados digitais e analógicos (sinal do fotodetector), um programa desenvolvido na plataforma LabView.

A experiência adquirida durante o trabalho levou-nos a modificações de metodologia experimental nas medidas de VC. Na etapa inicial da pesquisa, as voltametrias realizadas com as várias velocidades de varredura eram feitas de modo seqüencial, ou seja, assim que terminava a varredura para uma velocidade, o experimento era reiniciado com outra, segundo programação prévia. O problema neste método é que, ao início da varredura, a amostra pode não estar no mesmo estado de intercalação, dado que nem toda a carga intercalada é eventualmente extraída num mesmo ciclo. Para a voltametria subsequente, alguns sítios da rede cristalina do material ativo já estariam ocupados, comprometendo o valor do pico de corrente.

Adotou-se uma metodologia para garantir que a amostra apresentasse as mesmas condições iniciais de intercalação entre uma voltametria e outra. O critério escolhido foi a transmitância óptica, aproveitando-se o eletrocromismo presente em filmes de NiO_x. Toda varredura começava sempre com a amostra no mesmo estado eletrocromico (mesmo estado de intercalação). Quando se notava que tal fato não ocorrera, a medida era repetida.

O procedimento acima descrito consistiu no seguinte: antes de cada voltametria, o eletrodo de trabalho (amostra) era polarizado em potenciais suficientemente positivos para

o estado de coloração máxima fosse atingido. Contudo, nestes potenciais, a reação eletroquímica paralela de evolução de oxigênio é inevitável. Na varredura catódica (potenciais crescentemente mais negativos), testes voltamétricos mostraram que o pico de interesse (difusão protônica nos filmes) era por vezes mascarado por outra reação eletroquímica (possivelmente redução do O_2), cuja intensidade dependia do valor do potencial de polarização e do tempo de permanência neste potencial. A figura 5.2.2 apresenta o resultado de um destes testes. São dois voltamogramas, realizados em condições distintas: potencial de polarização $E_p = 0,6$ V (curva vermelha) ou $E_p = 0,7$ V (curva preta). Os tempos de permanência t_p , nestes potenciais, estão assinalados na legenda. Para o caso da curva preta, a VC foi iniciada imediatamente após a aplicação (por $t_p = 5$ s) do potencial de polarização. Para a curva vermelha, após a polarização em $E_i = 0,6$ V por $t_p = 60$ s, permitiu-se que o eletrodo entrasse em circuito aberto, e esperou-se o decaimento do potencial de circuito aberto por um tempo de 120 s, até um valor E, previamente testado. Em seguida, polarizou-se por mais algum tempo (300 s) neste valor, antes de iniciar a VC. A figura 5.2.3 mostra o esquema do procedimento experimental adotado. Observa-se claramente, na figura (5.2.2), que, com este processo, foi possível eliminar (ou minimizar) o efeito desta reação paralela, indicado pela duplicação do pico catódico na curva preta (flecha, figura 5.2.2). Na curva vermelha, podemos notar o desaparecimento do pico referente à evolução do oxigênio e a existência apenas do pico catódico de interesse. Acreditamos que este procedimento permitiu que o oxigênio se difundisse para o eletrólito, afastando-se do eletrodo.

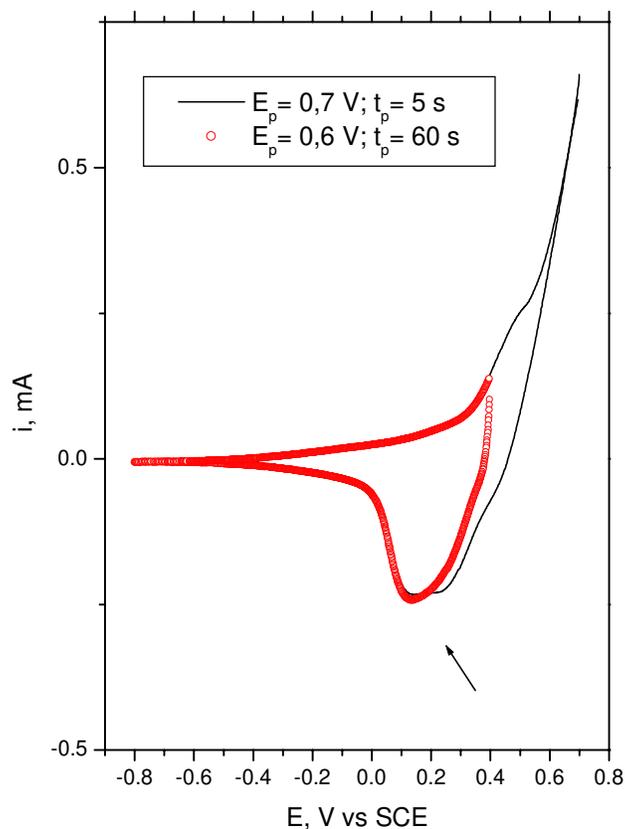


Figura 5.2.2: Voltamogramas realizados para teste de procedimento experimental (ver texto). Potencial inicial $E_i = 0,6 \text{ V}$ (curva vermelha) ou $E_i = 0,7 \text{ V}$ (curva preta). Os tempos de permanência t_r nestes potenciais estão assinalados na legenda. A flecha evidencia o processo catódico paralelo. Velocidade de varredura $v = 5 \text{ mV/s}$.

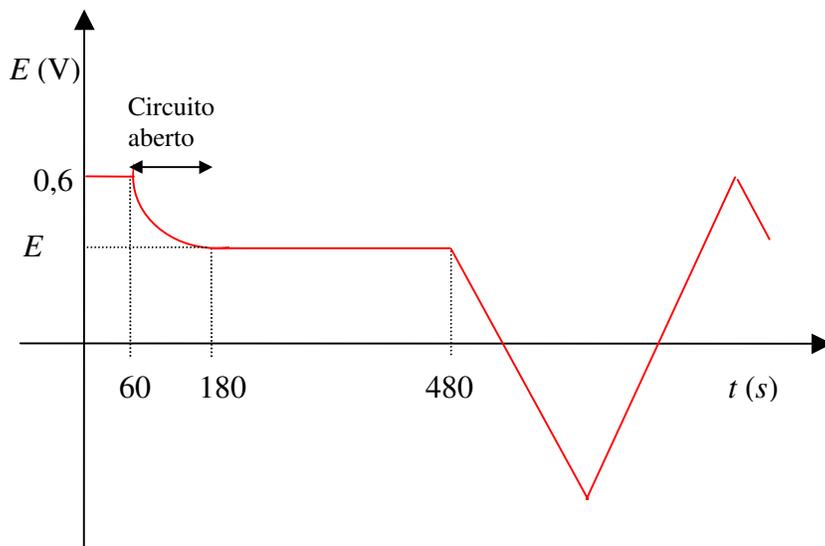


Figura 5.2.3: Esquema da forma de onda aplicada nos experimentos de voltametria cíclica

Este procedimento se mostrou eficiente e foi adotado em todas as medidas. Sempre que o valor da transmitância inicial apontava alguma discrepância, a medida era repetida.

A dimensão fractal D_f foi calculada por VC através do método comentado no capítulo 3. O método consiste em aplicar a técnica com várias velocidades de varredura diferentes e construir um gráfico i_p vs v em escala logarítmica, obtendo-se, da inclinação, o parâmetro ξ , a partir do qual a dimensão fractal é calculada.

As figuras seguintes mostram os resultados obtidos para as diferentes amostras de filmes de NiO_x .

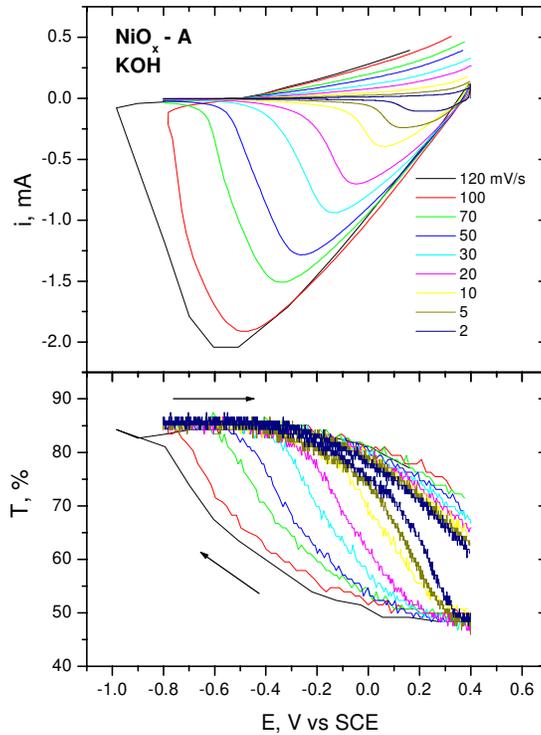


Figura 5.2.4.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior) e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra A.

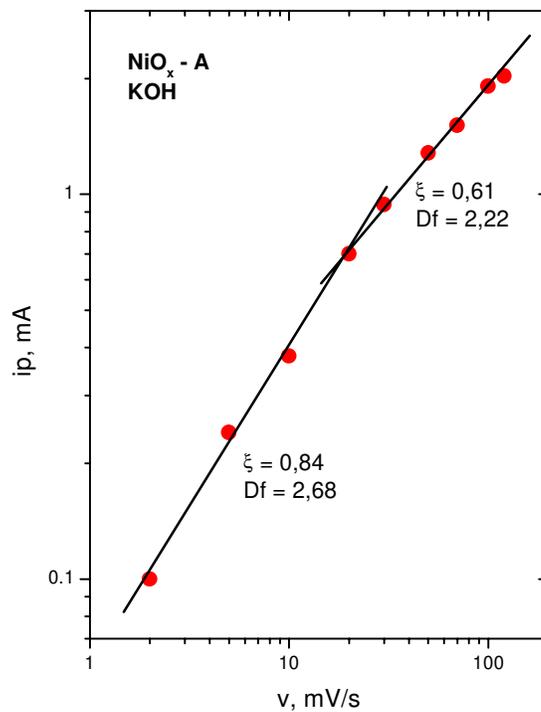


Figura 5.2.4.b: Corrente de pico catódico vs velocidade de varredura. A inclinação da curva e a dimensão fractal calculada D_f estão assinaladas. Dados referentes à amostra A.

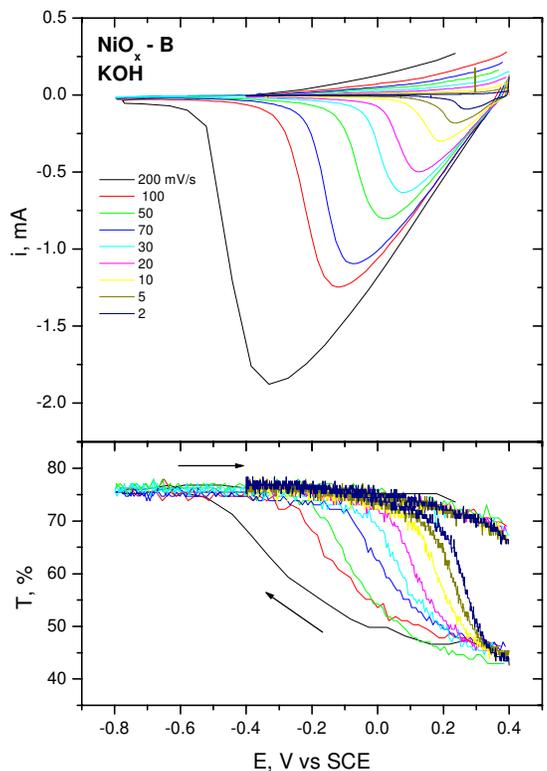


Figura 5.2.5.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior) e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra B.

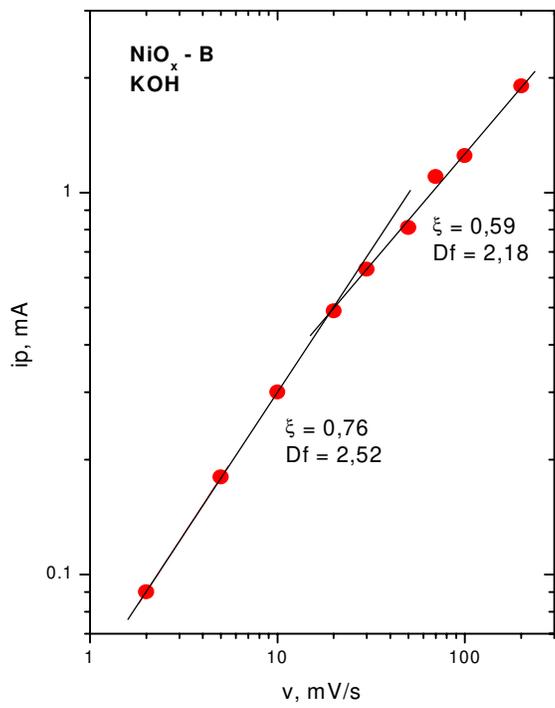


Figura 5.2.5.b: Corrente de pico catódico vs velocidade de varredura. A inclinação da curva e a dimensão fractal calculada D_f estão assinaladas. Dados referentes à amostra B.

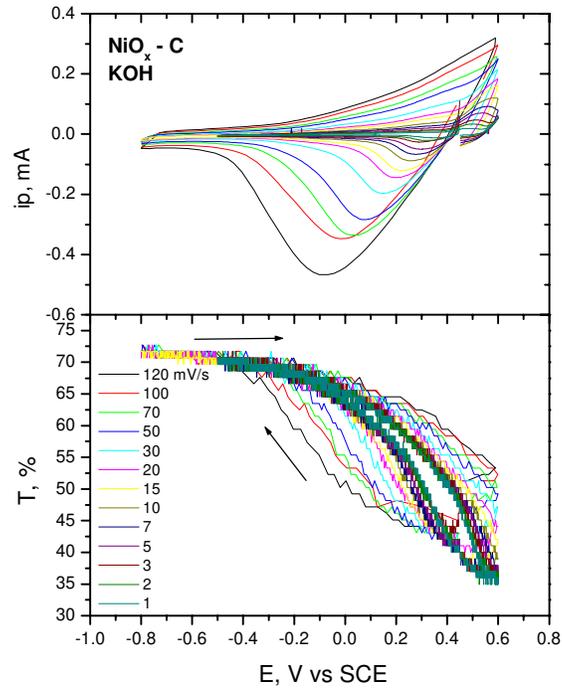


Figura 5.2.6.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior) e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra C.

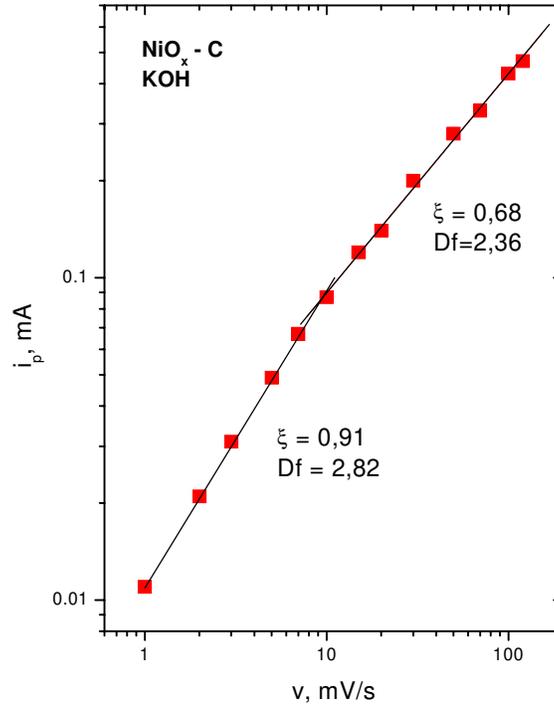


Figura 5.2.6.b: Corrente de pico catódico vs velocidade de varredura. A inclinação da curva e a dimensão fractal calculada D_f estão assinaladas. Dados referentes à amostra C.

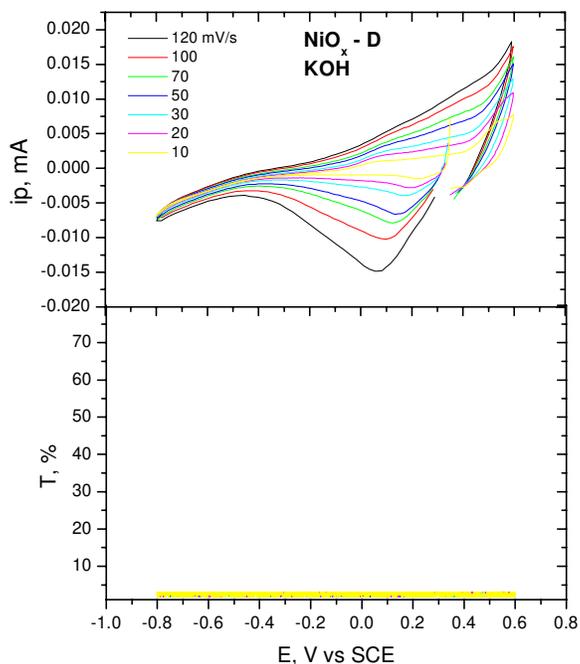


Figura 5.2.7.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior) e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra D.

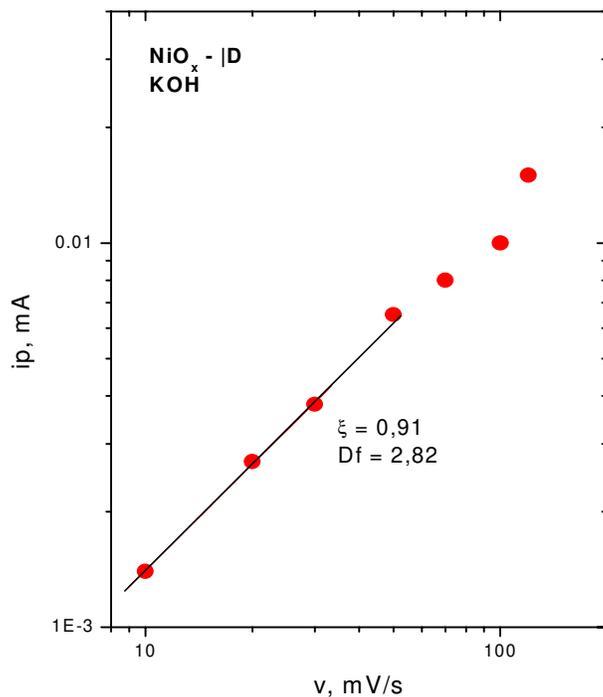


Figura 5.2.7.b: Corrente de pico catódica vs velocidade de varredura. A inclinação da curva e a dimensão fractal calculada para baixas velocidades de varredura estão assinaladas. Dados referentes à amostra D.

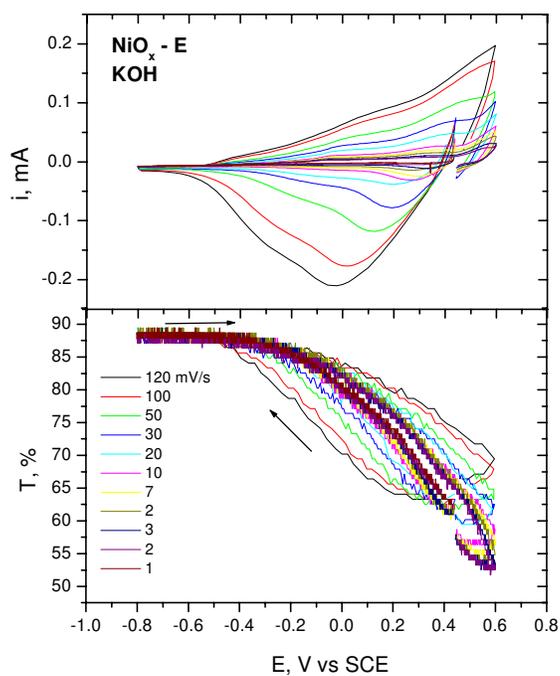


Figura 5.2.8.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior) e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra E.

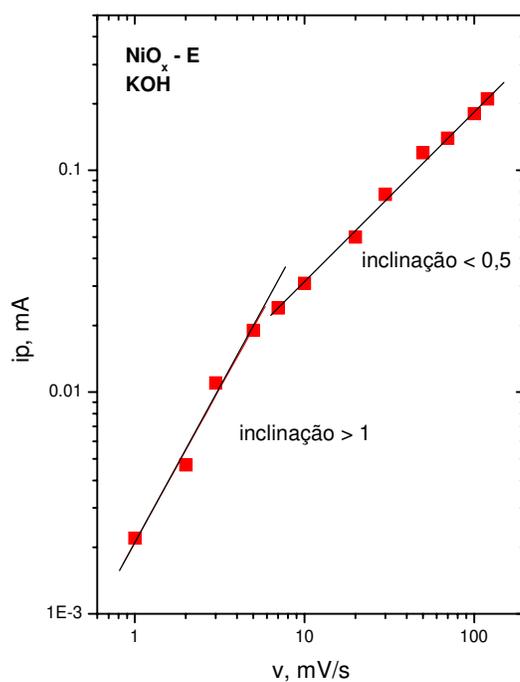


Figura 5.2.8.b: Corrente de pico catódico vs velocidade de varredura. As inclinações da curva estão assinaladas e apresentam valores anômalos. Dados referentes à amostra E.

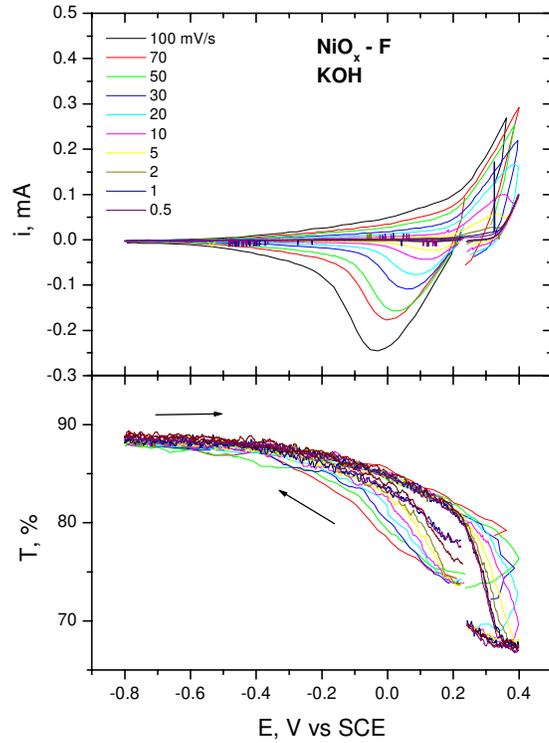


Figura 5.2.9.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior) e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra F.

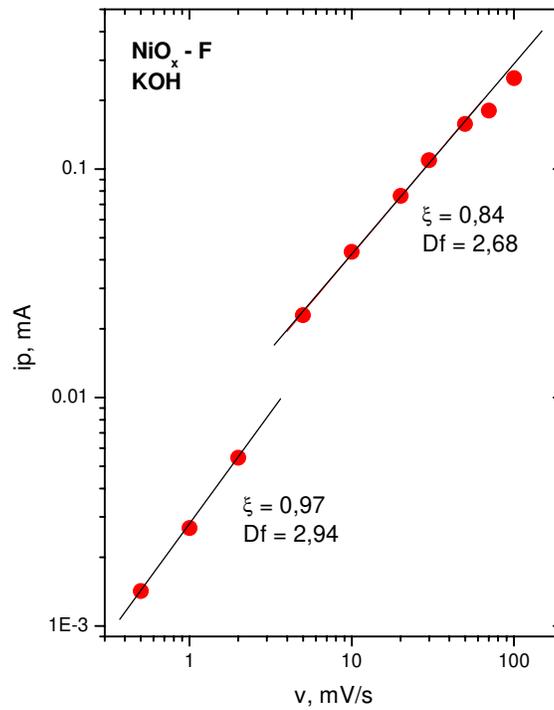


Figura 5.2.9.b: Corrente de pico catódica vs velocidade de varredura. A inclinação da curva e a dimensão fractal calculada D_f estão assinaladas. Dados referentes à amostra F.

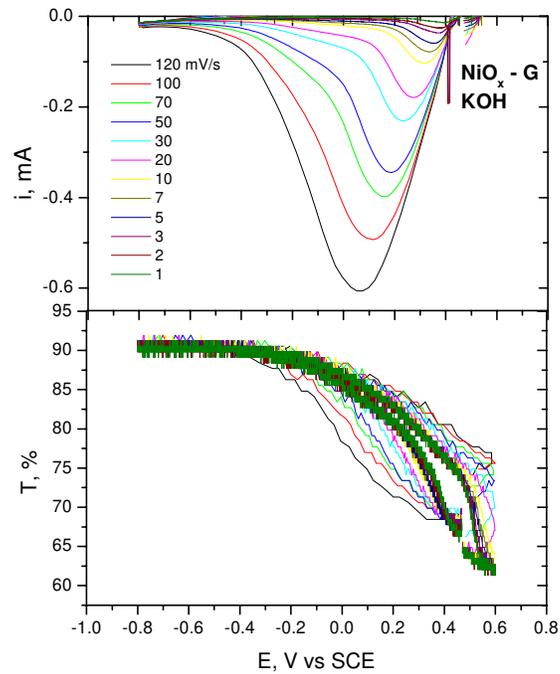


Figura 5.2.10.a: Voltamogramas para diversas velocidades de varredura (parte superior e transmitância associada (parte inferior). Dados referentes à amostra G.

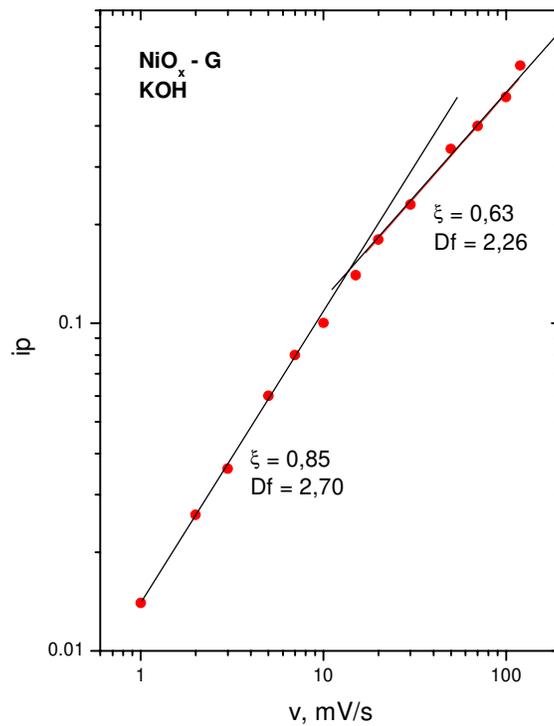


Figura 5.2.10.b: Corrente de pico catódico vs velocidade de varredura. A inclinação da curva e a dimensão fractal calculada D_f estão assinaladas. Dados referentes à amostra G.

Com relação à voltametria cíclica, em todos os gráficos, está presente o pico catódico, atribuído à redução do Ni^{2+} , decorrente do processo de intercalação. A corrente de pico deste processo foi utilizada para o cálculo da dimensão fractal. Os picos anódicos aparecem para algumas amostras, mascarados pela evolução do oxigênio, já que ocorrem muito próximos ao potencial $E = 0,6 \text{ V}$.

Duas amostras apresentaram comportamentos diferenciados. A amostra D, apesar de ter espessura maior que, *e.g.* a da amostra G, apresenta níveis de corrente muito inferior aos observados para as outras amostras da série e não se mostrou eletrocromica, conforme podemos ver nos gráficos da figura 5.2.7.b. No capítulo 4, foram apresentados e discutidos os resultados de RBS e XRD para esta amostra. Ao contrário de todas as outras amostras da série, a composição desta amostra é muito mais pobre em oxigênio, apresentando um excesso de níquel em sua composição, $\text{NiO}_{0,44}$, o que está relacionado com a ausência de eletrocromismo e a eventual ausência de processo de intercalação no filme. Para esta amostra, o gráfico i_p vs v apresenta apenas uma inclinação, para baixas velocidades de varredura. Já no caso da amostra E, aparentemente, existem dois processos eletroquímicos catódicos ocorrendo uma vez que o pico catódico aparece duplicado. Podemos ver, pela figura 5.2.8.b, que a primeira inclinação de i_p vs v leva a uma dimensão fractal maior que três. Os motivos pelos quais ocorreu tal resultado ainda está em aberto.

O eletrocromismo está presente em todas as amostras, exceção feita à amostra D. Em cada gráfico de transmitância vs potencial, o valor inicial da transmitância, é aproximadamente, o mesmo para todas as VC, seguido de um clareamento, quando o potencial é varrido na direção catódica. O mesmo nível de clareamento é alcançado, independentemente de velocidade de varredura v . Na varredura anódica, o nível de escurecimento depende de v , uma vez que o processo de coloração, originário do processo anódico, está presente em potenciais muito positivos, nem sempre atingidos na varredura anódica.

Conforme discutido no capítulo 3, a dimensão fractal D_f pode ser calculada a partir do coeficiente ξ (equação (3.3.18)). A tabela 5.5.1 apresenta os valores de D_f obtidos através do coeficiente, para altas e baixas velocidades de varredura. Tais resultados serão discutidos e comparados a seguir.

Tabela 5.5.1: Valores de D_f para altas e baixas velocidades de varredura

amostra	D_f altas v	D_f baixas v
A	2,22	2,68
B	2,18	2,52
C	2,36	2,82
D	-	2,82
E	-	-
F	2,68	2,94
G	2,26	2,70

5.2.1 – Discussão e Comparação com AFM

M. Strømme *et. al* determinaram a dimensão fractal da superfície de filmes finos por AFM, voltametria cíclica e impedância eletroquímica. O estudo foi feito nos seguintes materiais: filmes de óxido de índio e oxifluoreto de estanho, depositados por pulverização catódica e *spray pyrolysis*, respectivamente (AFM e voltametria cíclica)¹⁵; filmes de óxido de estanho depositado por pulverização catódica (AFM e voltametria cíclica)¹⁶ e filmes de óxido de estanho depositado por pulverização catódica (voltametria cíclica e impedância eletroquímica)¹⁷.

S. Neves e C. P. Fonseca¹⁸ estudaram filmes de compósitos de polianilina depositados pelo método sol-gel através das seguintes técnicas: SAXS (espalhamento a baixo ângulo); voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

Em todos os trabalhos citados acima, há uma boa concordância entre os valores da dimensão fractal obtidos por cada par de técnicas (e para as três, no último caso). Em todos estes estudos, foi encontrado apenas um valor de D_f para cada superfície.

Em contraste com estes trabalhos, todos os gráficos i_p vs v apresentados na seção anterior possuem duas inclinações, indicando, da mesma forma que os resultados obtidos pela técnica de AFM neste trabalho, duas dimensões fractais. A primeira ocorre na região

de baixas velocidades de varredura, enquanto que a segunda está na região de altas velocidades de varredura.

A tabela abaixo mostra os valores para D_f , calculados pelas duas técnicas.

Tabela 5.5.2: Comparação entre os resultados obtidos por AFM e VC

amostra	AFM		VC	
	D_f altos L	D_f baixos L	D_f altas v	D_f baixas v
A	$2,75 \pm 0,03$	$2,41 \pm 0,05$	$2,22 \pm 0,04$	$2,68 \pm 0,08$
B	$2,62 \pm 0,05$	$2,29 \pm 0,04$	$2,18 \pm 0,04$	$2,52 \pm 0,02$
C	$2,81 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,06$	$2,36 \pm 0,04$	$2,82 \pm 0,04$
D	$2,78 \pm 0,07$	$2,35 \pm 0,05$	-	2.82
F	$2,91 \pm 0,02$	$2,69 \pm 0,03$	$2,68 \pm 0,04$	$2,94 \pm 0,06$
G	$2,68 \pm 0,05$	$2,30 \pm 0,05$	$2,26 \pm 0,04$	$2,70 \pm 0,06$

Podemos ver que estes resultados estão em ótima concordância entre si. Observa-se que os valores de D_f para baixos L (local), obtidos através da análise das micrografias (técnica AFM), concordam com os valores de D_f para altas velocidades em VC. O mesmo ocorre para os valores de D_f obtidos para altos valores de L (global) e baixas velocidades de varredura.

O valor da camada de difusão l é a “régua de medida” em VC (correspondente ao L na medida por AFM), conforme discutido na capítulo 3. A estimativa do valor de l depende do valor do coeficiente de difusão D (equação 3.3.21 do capítulo 3). Uma tentativa de se medir D foi realizada, mas se mostrou infrutífera, conforme será exposto na próxima seção. Entretanto, se considerarmos o coeficiente de difusão constante para todas as velocidades de varredura, poderemos escrever a equação 3.3.21 (capítulo 3) como

$$l \approx \frac{\text{constante}}{i_p} \quad (5.5.1)$$

Uma vez que a corrente de pico i_p aumenta com o aumento da velocidade de varredura, a camada de difusão l é tanto maior quanto menor for o valor da velocidade de varredura. Usando um coeficiente de difusão para o NiO_x de $D = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹⁹, calculamos l , para a amostra G ($A = 0,6 \text{ cm}^2$ e $C = 0,1 \text{ M}$), para duas velocidades de varredura: 1 mV/s e 100 mV/s. Os resultados estão mostrados no quadro abaixo.

$v = 1 \text{ mV/s}$	\Longrightarrow	$i_p = 0,014 \text{ mA}$	\Longrightarrow	$l \sim 40 \text{ nm}$
$v = 100 \text{ mV/s}$	\Longrightarrow	$i_p = 0,61 \text{ mA}$	\Longrightarrow	$l \sim 9 \text{ nm}$

Estes resultados mostram que a régua de medida é cerca de 4 vezes menor quando a velocidade de varredura é 100 vezes maior para esta amostra. Isto indica que em altas velocidades de varredura, é possível sentir os detalhes locais da morfologia do eletrodo, uma vez que o processo de difusão está restrito à uma região próxima do eletrodo. Num experimento em AFM, estes detalhes são evidenciados a baixos L . Por outro lado, para baixas velocidades de varredura v , a morfologia global do eletrodo é predominante, uma vez que o processo difusional ocorre em regiões mais distantes do eletrodo.

Cabe lembrar que o valor encontrado para a camada de difusão reforça a hipótese de difusão *semi-infinita* (discutida na seção 3.3.2), dada a espessura das amostras (ver tabela 4.1.2).

Conforme comentado anteriormente, ao que é do nosso conhecimento, não existe na literatura especializada nenhum trabalho evidenciando a medida de duas dimensões fractais distintas por voltametria cíclica. A coincidência dos valores obtidos pelas técnicas de AFM e VC, bem como a interpretação dada aos resultados obtidos, fazem-nos crer que estes resultados são de qualidade e originais.

5.3 – NiO_x : Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Discutiremos nesta seção a tentativa de medidas de impedância eletroquímica para as amostras de NiO_x .

O objetivo era realizar as medidas de impedância de modo a estimar tanto a dimensão fractal dos eletrodos como o coeficiente de difusão, este último segundo o método proposto na referência [20]. A idéia fundou-se em aplicar, inicialmente, um potencial E , por um certo tempo para oxidar a amostra, deixando-a, em seguida, em processo de relaxação, até que o potencial de circuito aberto se estabilizasse. Em torno deste potencial estável E_1 , seria feita a primeira impedância. Depois, aplicar-se-ia uma corrente i catódica por um tempo t , promovendo a intercalação de uma carga conhecida, para em seguida abrir novamente o circuito e deixar o potencial relaxar até um valor estável E_2 . Em torno de E_2 , far-se-ia a segunda impedância. O processo seria repetido até a estabilização. O ciclo consistiria, portanto em: intercalação, estabilização do potencial e medida da impedância. Todos os valores dos parâmetros iniciais descritos acima eram definidos após ensaios iniciais.

O eletrólito utilizado foi KOH em meio aquoso na concentração de 0,1 M. Os eletrodos de referência e trabalho foram, respectivamente, calomelano e um fio de platina. Os equipamentos empregados foram, inicialmente, um potenciostato/galvanostato EG & G – PAR 273A e um analisador de frequências Schlumberger 1255.

Os primeiros resultados mostraram que os filmes não se comportavam como o esperado. Quando o potencial deixava de ser aplicado e o circuito era aberto, o potencial da cela decrescia rapidamente para valores negativos e o eletrodo, inicialmente escuro, tornava-se claro. A princípio, desconfiamos que houvesse um problema com o fato de o PAR 273A ser coordenado ora manualmente (para aplicação de corrente), ora via interface como o computador (para gestão do FRA). A providência tomada foi realizar o experimento em outro laboratório (Laboratório de Caracterização de Materiais (LCAM), na Universidade São Francisco (Itatiba-SP). Com os equipamentos lá empregados (potenciostato PGSTAT 30 AUTOLAB – ECO CHEMIE com módulo FRA), tanto a impedância quanto a aplicação da corrente podem ser feitas utilizando a mesma interface com o micro.

Por motivos que ainda desconhecemos, os resultados, contudo, apresentaram os mesmos problemas. A figura 5.3.1 mostra um gráfico do seguinte experimento (realizado no LCAM): aplicou-se um potencial de 0,6 V por um tempo de 600 s e abriu-se o circuito.

O potencial decaiu rapidamente (~300 s) para $E = 0,44 \text{ V}$ e continuou a cair, estabilizando-se em -0.25 V , após ~1200s.

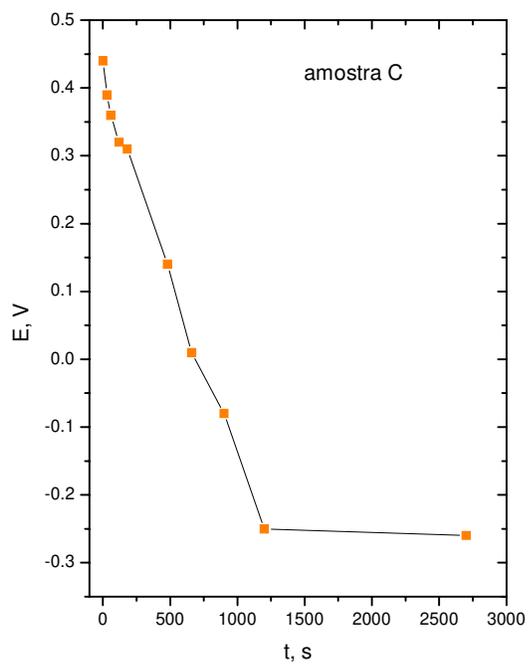


Figura.5.3.1: *Potencial de circuito aberto da cela em função do tempo*

Pelos problemas expostos acima, não foi possível realizar análises confiáveis usando a técnica de impedância eletroquímica, para as amostras de NiO_x .

5.4 – MoO_x: Microscopia de Força Atômica

As medidas de AFM nos filmes de MoO_x foram feitas utilizando o microscópio Topometrix TMX 200 SPM, no modo de não-contato, com um *scanner* de 7 μm.

O procedimento experimental foi o mesmo empregado nas medidas dos filmes de NiO_x. A dimensão fractal de cada micrografia foi calculada através da função rugosidade média $W(L,t)$.

A seguir, apresentamos os resultados obtidos. Seguindo o procedimento adotado nas seções anteriores, as micrografias são mostradas juntamente com os respectivos gráficos W versus L , indicando os valores de dimensão fractal D_f correspondentes. São apresentadas micrografias de três tamanhos distintos para cada amostra.

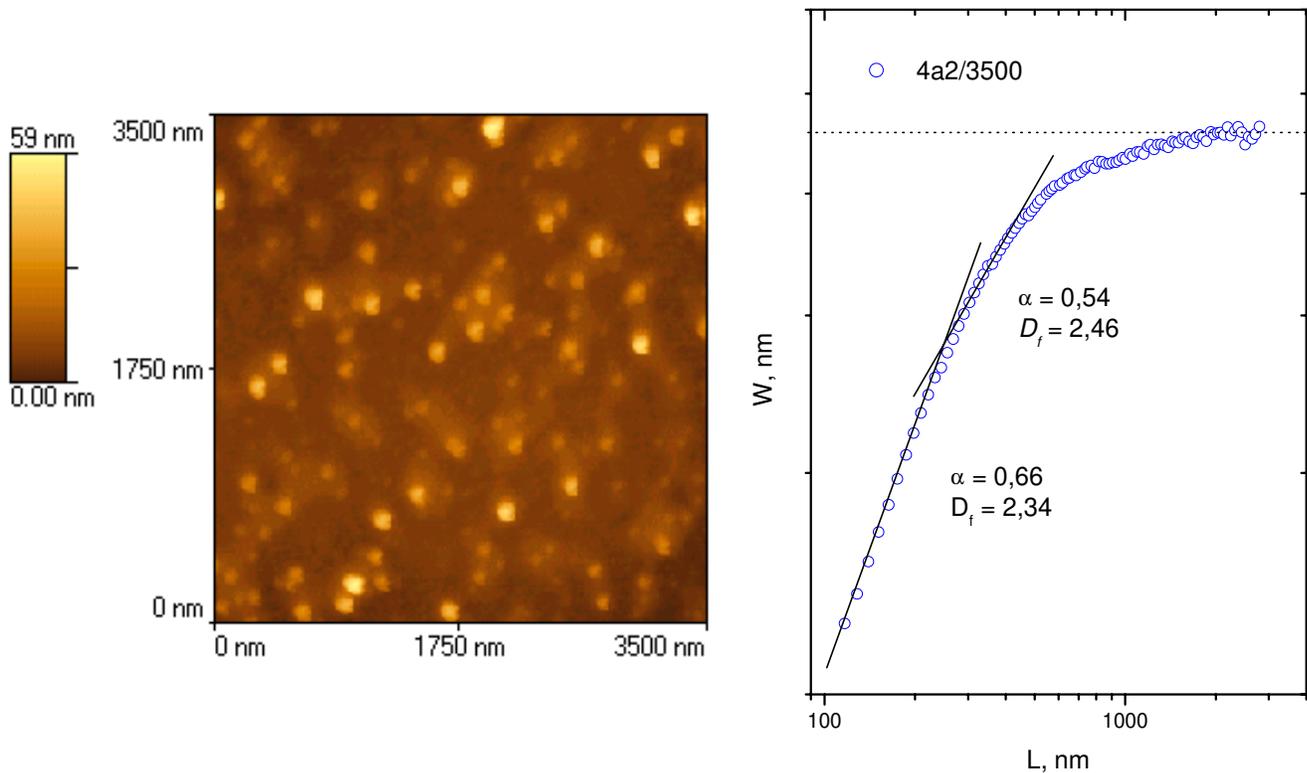


Figura 5.4.1: Micrografia de 3500 nm e gráfico W versus L para amostra $t = 4$ min

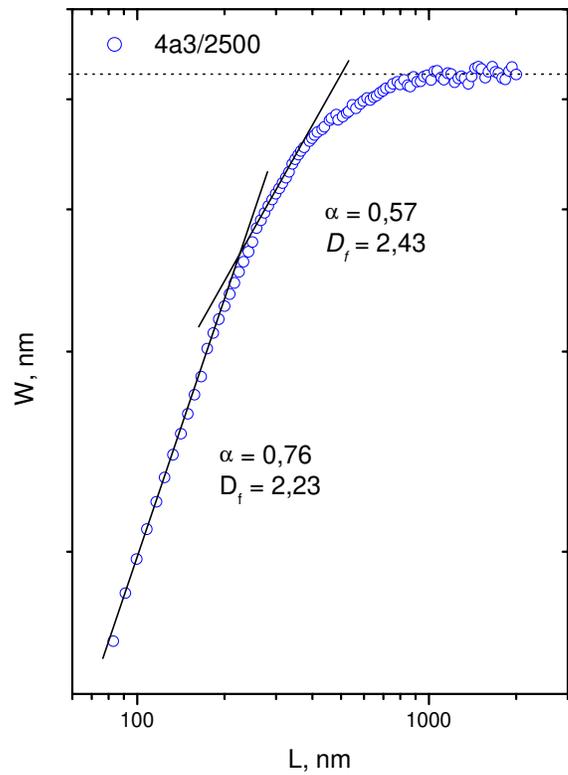
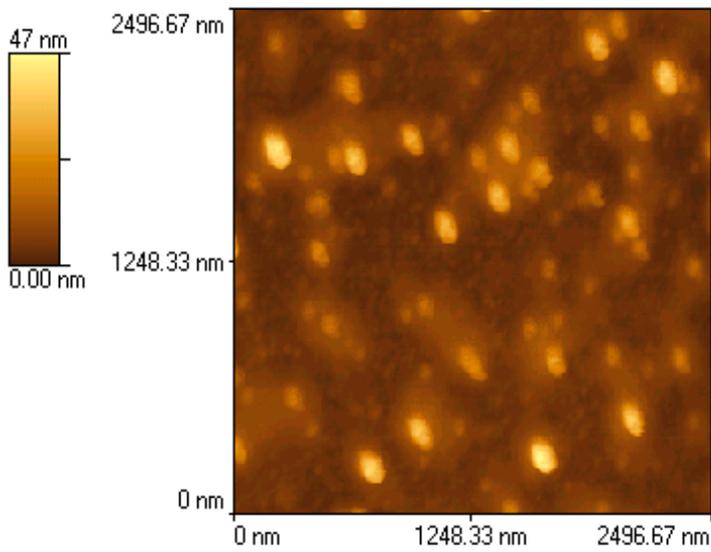


Figura 5.4.2: Micrografia de 2500 nm e gráfico W versus L para amostra $t = 4$ min

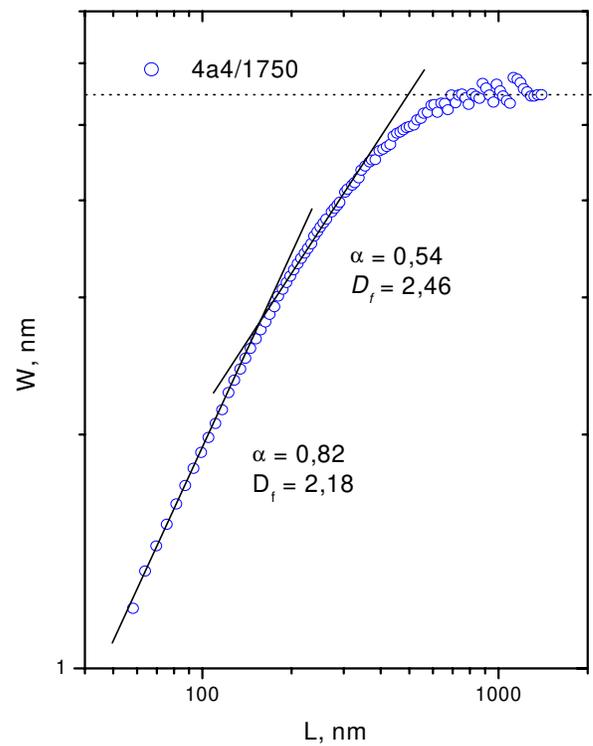
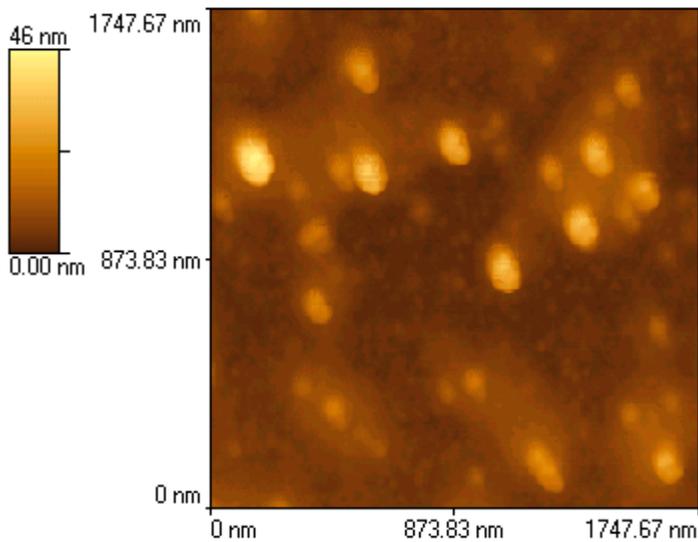


Figura 5.4.3: Micrografia de 1750 nm e gráfico W versus L para amostra $t = 4$ min

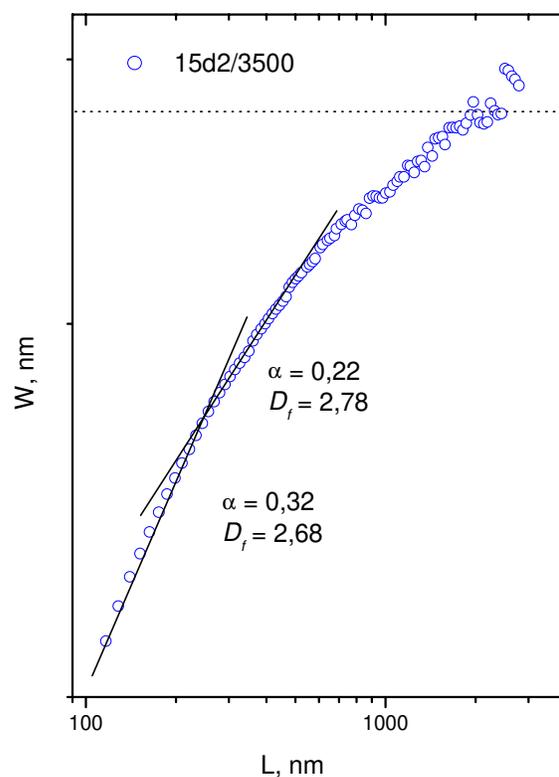
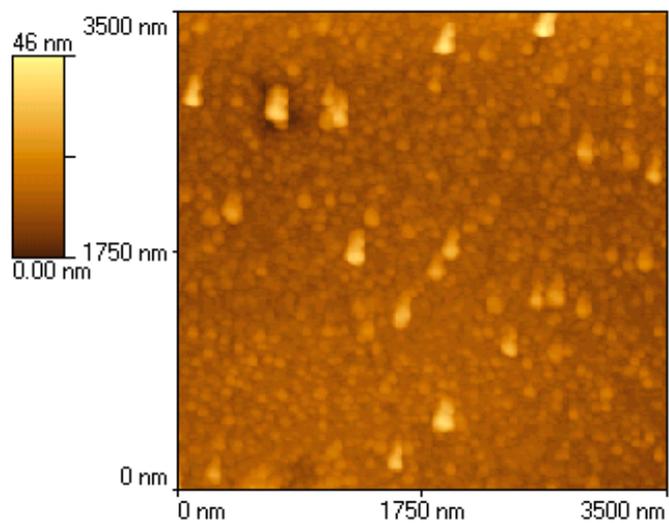


Figura 5.4.4: Micrografia de 3500 nm e gráfico W versus L para amostra $t = 15$ min.

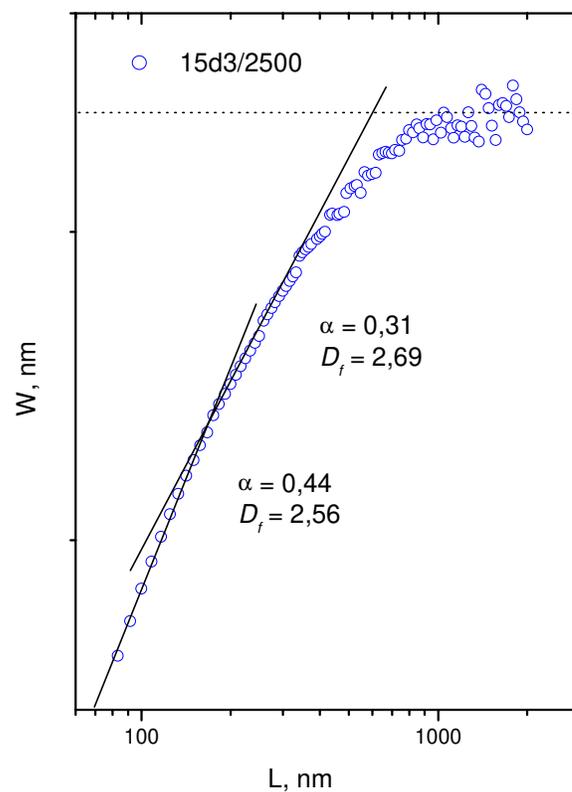
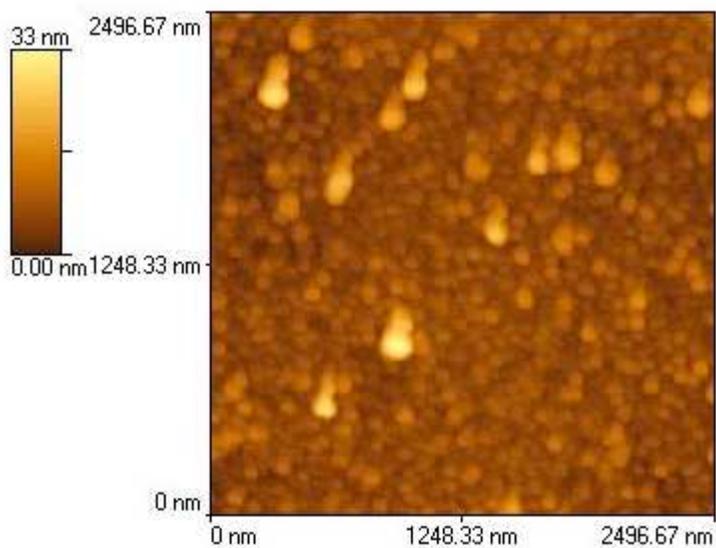


Figura 5.4.5: Micrografia de 2500 nm e gráfico W versus L para amostra $t = 15$ min

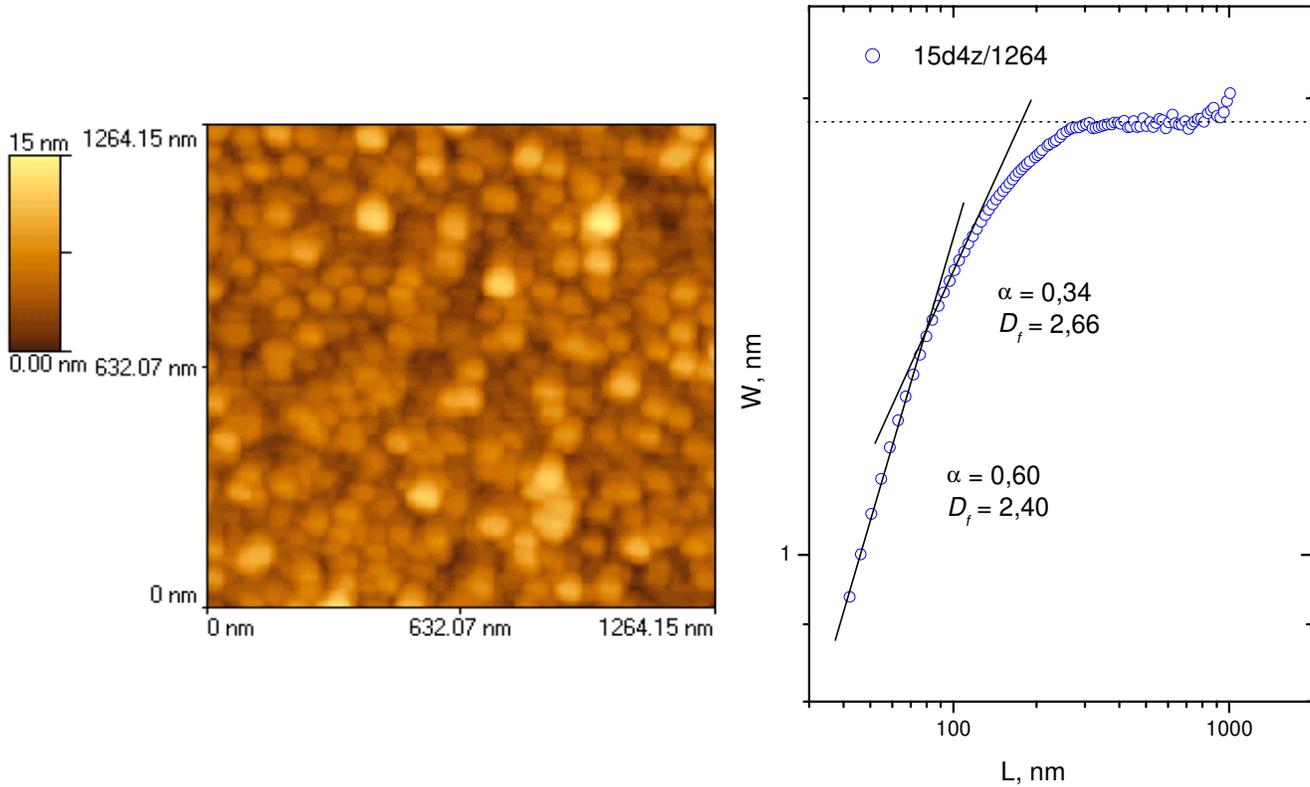


Figura 5.4.6: Micrografia de 1264 nm e gráfico W versus L para amostra $t = 15$ min.

Como no caso das amostras de NiO_x , os filmes de MoO_x , também apresentaram um aspecto granular típico de deposições por esta técnica, conforme discutido na seção 5.1. Entretanto, pode-se observar que, para $t = 4$ min, destaca-se a ausência de uniformidade na superfície, demonstrando se tratar de um estágio inicial de crescimento. A figura 5.4.7 apresenta a micrografia de 3500 nm em três dimensões, para esta amostra. A micrografia mostra que os grãos cresceram de forma isolada, crescimento este provavelmente induzido por regiões de deposição preferencial no substrato. Estas regiões podem ser originárias de diferenças pequenas e aleatórias na uniformidade do substrato, as quais induzem efeitos de sombreamento.

Todos os gráficos W versus L apresentados para $t = 4$ min, possuem duas inclinações características, da mesma forma e pelo mesmo motivo que aquele discutido para o óxido de níquel: existe uma distribuição de grãos que produz uma dimensão fractal (dimensão global, observada para altos valores de L), e uma outra distribuição em cima dessas estruturas, responsável pela segunda dimensão fractal (dimensão local, observada

para baixos valores de L). O valor médio de L_x que separa as duas inclinações, para esta amostra, é de 208 ± 23 nm (média aritmética com todas as micrografias).

O tamanho médio de grão na amostra $t = 4$ min obtido através da função ACRF é de 236 ± 26 (média aritmética com todas as micrografias). A figura 5.4.8 mostra o gráfico desta função, para a micrografia de 2500 nm.

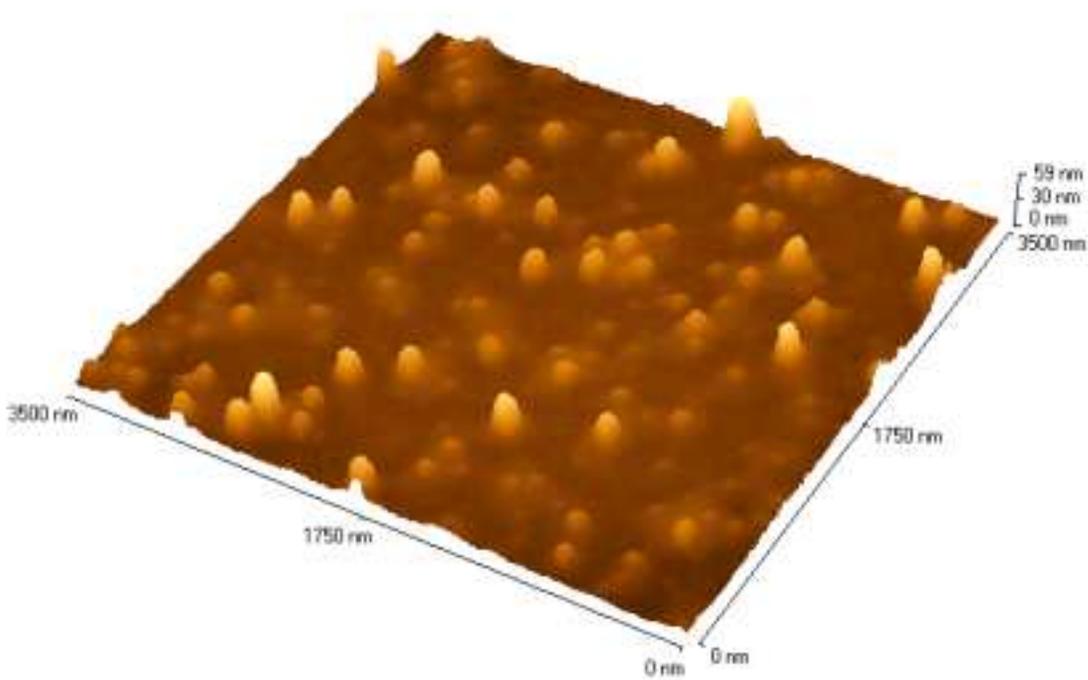


Figura 5.4.7: *Micrografia em três dimensões para a amostra $t = 4$ min.*

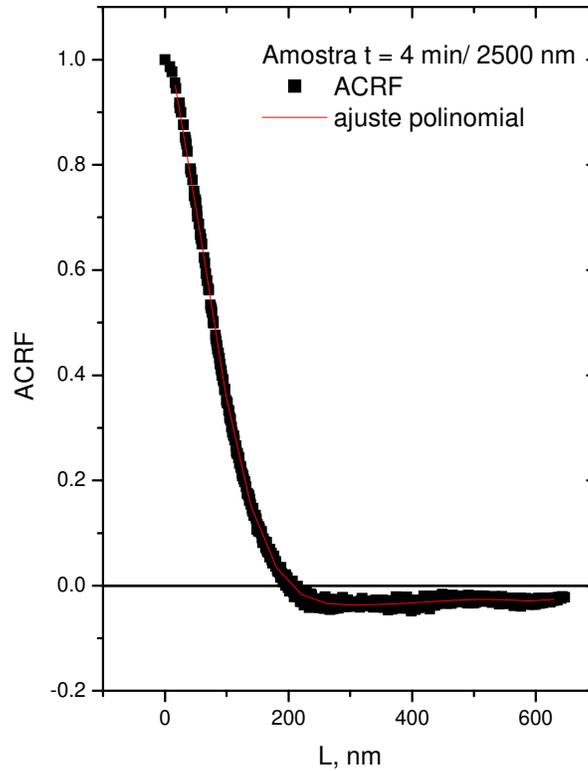


Figura 5.4.8: Função ACRF para a micrografia 2500 nm, amostra $t = 4$ min

Para a amostra $t = 15$ min, as duas micrografias maiores (figuras 5.4.4 e 5.4.5) mostram superfícies mais uniformes, mas ainda com a presença de estruturas grandes, isoladas. Já a micrografia menor (figura 5.4.6) mostra uma região onde não existem tais estruturas, com a superfície sendo formada apenas por grãos menores e uniformes. Os gráficos W versus L , para todas as micrografias, apresentam duas inclinações. No caso das micrografias maiores (3500 nm e 2500 nm), a primeira inclinação está relacionada a comprimentos L da ordem de 100 nm a 200 nm, enquanto que a segunda diz respeito a valores maiores. Os valores de separação entre as duas inclinações são $L_x = 228$ nm (3500 nm) e $L_x = 170$ nm (2500 nm). Já para a micrografia menor (1264 nm), a primeira inclinação está relacionada a comprimentos de até 80 nm, enquanto que a segunda está ligada a valores de 100 a 200 nm. O valor de separação entre as duas inclinações é $L_x = 80$ nm.

As figuras seguintes mostram os gráficos da função auto-correlação altura-altura, referentes a duas micrografias da amostra $t = 15$ min: a primeira com a presença de

estruturas grandes (figura 5.4.9) e a segunda somente com os grãos uniformes (figura 5.4.10). Os tamanhos médios de grão para as micrografias de 3500 nm, 2500 nm e 1260 nm, obtidos através da função ACRF, são 200 nm, 210 nm e 90 nm, respectivamente.

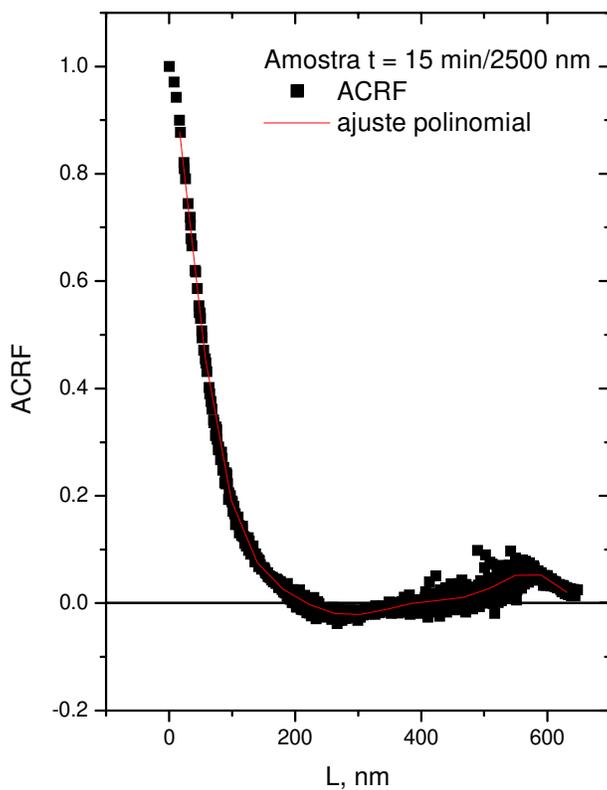


Figura 5.4.9: Função ACRF para a micrografia 2500 nm, amostra $t = 15$ min.

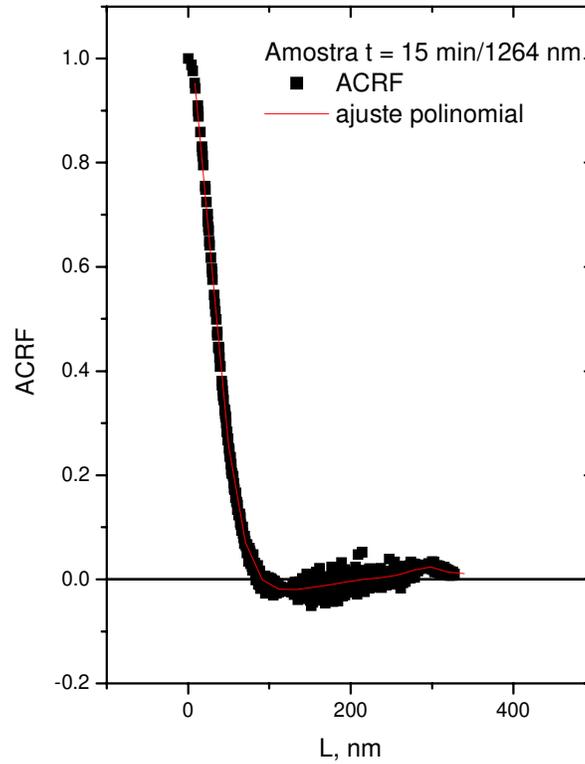


Figura 5.4.10: Função ACRF para a micrografia 1264 nm, amostra $t = 15$ min.

A tabela 5.4.1 relaciona todos os resultados obtidos para as duas amostras de óxido de molibdênio.

Tabela 5.4.1: Resultados obtidos para as amostras de MoO_x .

Amostra	D_f altos L	D_f baixos L	Tamanho médio de grão (primeiro zero ACRF) (nm)	Valor de L_x (nm)
$t = 4$ min	$2,45 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,01$	236 ± 26	208 ± 23
$t = 15$ min (3500 nm)	2,78	2,68	200	228
$t = 15$ min (2500 nm)	2,69	2,56	210	170
$t = 15$ min (1264 nm)	2,66	2,40	90	80

Os resultados desta tabela levam a uma interpretação semelhante àquela feita para o óxido de níquel. Esta interpretação baseia-se no fato de existirem distintas regiões de escala na mesma superfície, sendo que a cada uma delas pode ser associada uma dimensão fractal. Cada região é determinada por um comprimento de escala característico. Além disso, este comprimento é da ordem do tamanho médio de grão em cada micrografia.

Os resultados para a amostra $t = 4$ min estão em pleno acordo com esta interpretação: as micrografias apresentam duas regiões de escala, uma local, com comprimento de escala menor, e outra global, com comprimento de escala maior e que diz respeito à distribuição dos grãos na superfície. O valor de L_x está próximo do valor do tamanho médio de grão, conforme pode ser observado na tabela anterior.

Já a amostra $t = 15$ min deve ser analisada de forma mais cuidadosa, porque as estruturas de ordem maior que aparecem nas micrografias maiores não estão presentes na micrografia menor. Além disso, o gráfico W versus L , para a micrografia menor, apresenta uma região (na qual $L < 100$ nm) que quase não está presente nos gráficos similares das micrografias grandes. Isto ocorre devido ao fato de o valor mínimo (em píxeis) de L , utilizado pelo programa computacional para o cálculo, ser de W é 10×10 píxeis. Como a resolução de todas as micrografias é de 300×300 píxeis, o valor mínimo de L (em nm) no gráfico $W \times L$, para a micrografia de 2500 nm, é 84 nm. Como podemos ver pela tabela 5.4.1, este é, aproximadamente, o ponto onde está apenas começando a segunda região no gráfico similar, para a micrografia de 1264 nm. Embora exista uma região em comum às três micrografias ($100 \text{ nm} < L < 200 \text{ nm}$), os valores de D_f não estão suficientemente próximos ou afastados para que se distinga com clareza dois ou três regimes de escala presentes na amostra.

Contudo, é interessante notar, na tabela, que, tanto para as micrografias maiores quanto para menores, as regiões de inclinações diferentes são determinadas pelo comprimento característico L_x e que este assume valores bem próximos aos valores do tamanho médio de grão em cada micrografia.

5.5 – MoO_x: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A cela eletroquímica foi montada com três eletrodos conforme descrito no capítulo 3. Como contra-eletródo e eletródo de referência foram utilizadas folhas de Li metálico (0,7 x 4 cm). O eletrólito usado foi 0,1 M LiClO₄ dissolvido em carbonato de propileno (PC). A faixa de estabilidade deste eletrólito está entre 1 e 4 V *versus* Li. Todas as medidas foram realizadas com a cela e eletrodos dentro de uma câmara seca (LabMaster 130, MBRAUN em atmosfera de argônio com [O₂] < 1ppm e [H₂O] < 7 ppm).

O potencial da cela, em circuito aberto, foi 2,98 V, para a amostra $t = 4$ min e 3,45 V para a amostra $t = 15$ min. Assim, a medida de impedância, nos dois casos, foi realizada em um potencial de 3,9 V, para garantir que o filme se comportasse como um eletródo bloqueante. Os equipamentos utilizados na análise por EIE foram:

- * Potenciostato/galvanostato EG & G - PAR Model 273A,
- * Analisador de Freqüência Schlumberger 1255 HF,

ambos interfaceados a um microcomputador.

A perturbação senoidal aplicada em torno de cada potencial foi de ± 10 mV, com a freqüência variando na faixa de 0.0185 Hz a 1000 Hz.

A medida de impedância foi simulada com o auxílio do circuito equivalente apresentado na figura 5.5.1:

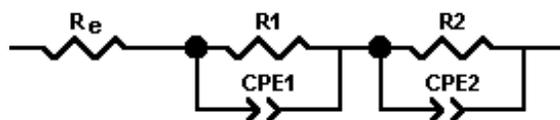


Figura 5.5.1: Circuito equivalente utilizado na simulação da medida de EIE.

Nesta figura, R_e representa a resistência do eletrólito. Já a combinação paralela de R_1 e $CPE1$ simboliza a impedância da cela na região de altas freqüências, enquanto que a combinação R_2 e $CPE2$ descreve esta impedância para baixas freqüências.

As figuras 5.5.2 e 5.5.3 mostram, respectivamente, os gráficos de Nyqvist (parte imaginária da impedância *versus* parte real) e de Bode, (partes imaginária e real *versus* frequência) para a amostra $t = 4$ min. No gráfico de Bode foi colocada a curva obtida da simulação, juntamente com a curva da medida. Pode-se ver, nestes gráficos, que o circuito escolhido simulou a medida experimental de forma bastante adequada. As figuras 5.5.4 e 5.5.5 mostram os gráficos equivalentes para a amostra $t = 15$ min.

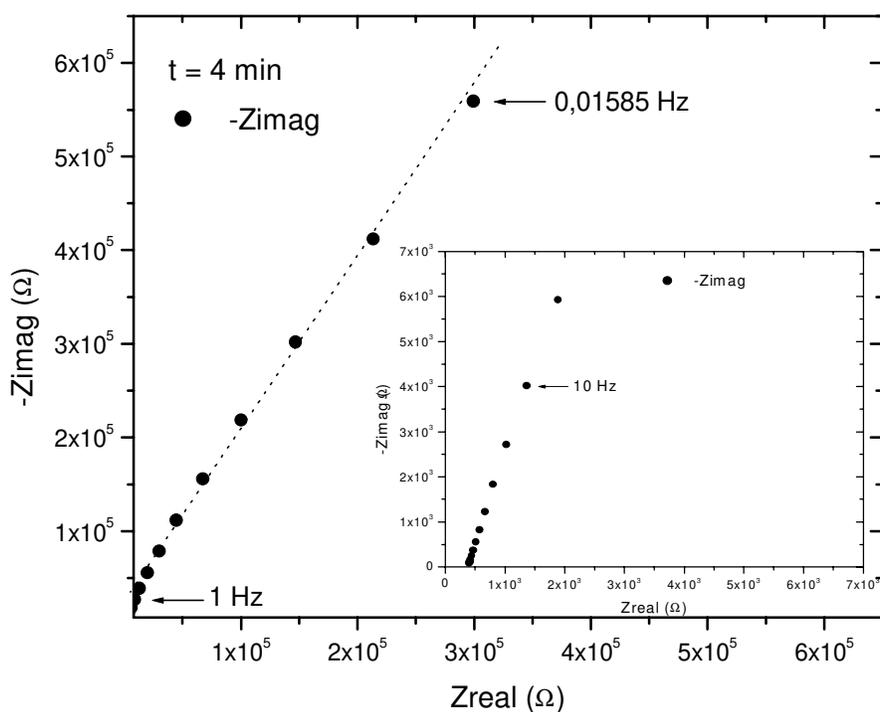


Figura 5.5.2: Gráfico de Nyqvist para a amostra $t = 4$ min.

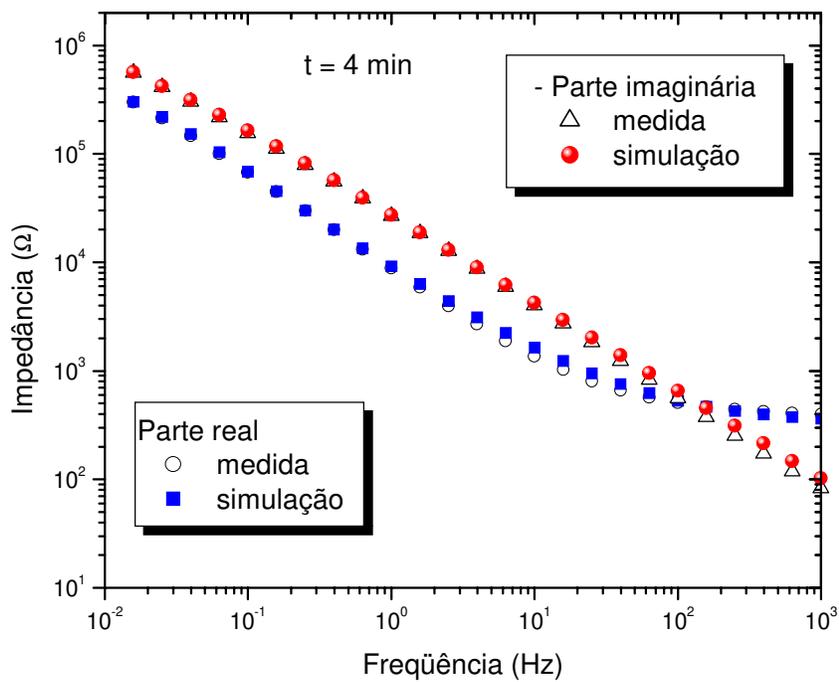


Figura 5.5.3: Gráfico de Bode para a amostra $t = 4 \text{ min}$.

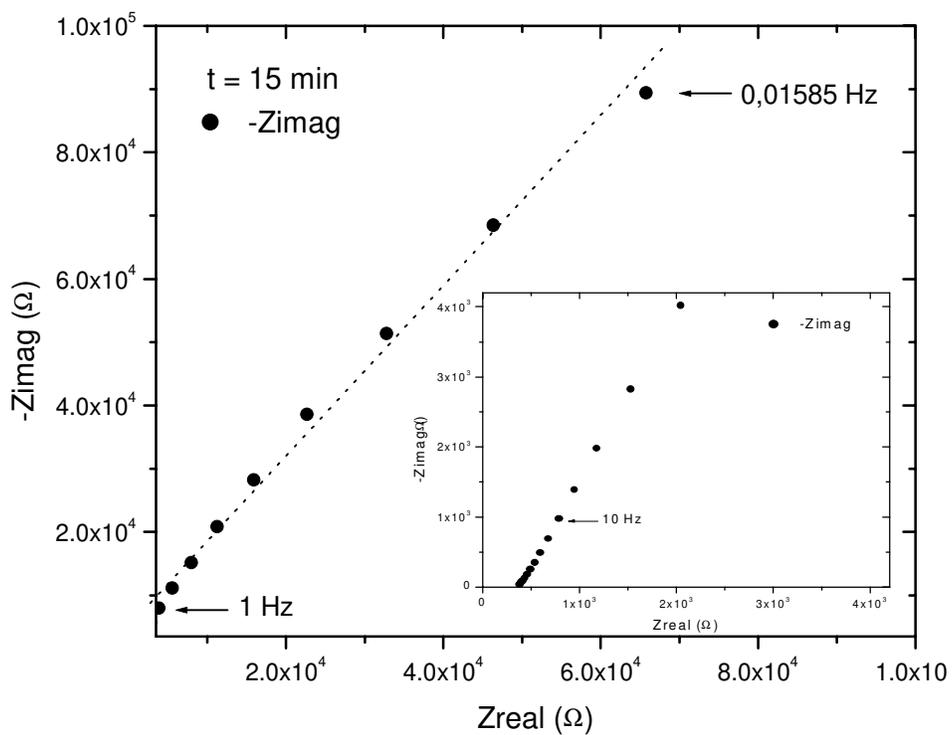


Figura 5.5.4: Gráfico de Nyquist para a amostra $t = 15 \text{ min}$.

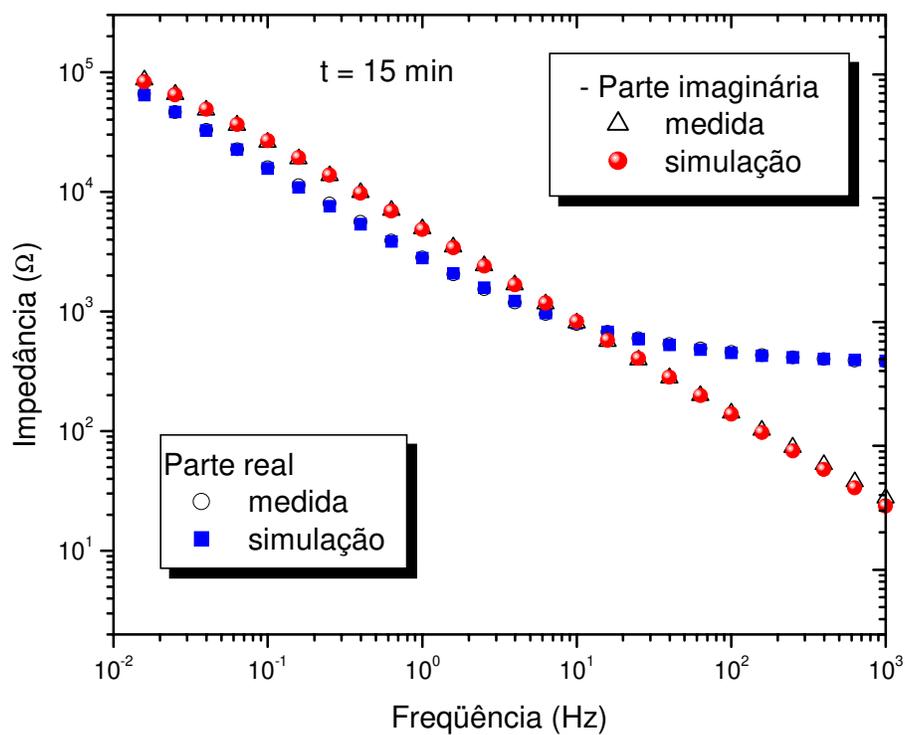


Figura 5.5.5: Gráfico de Bode para a amostra $t = 15$ min.

Os parâmetros obtidos a partir da simulação e os valores da dimensão fractal D_f são mostrados na tabela 5.5.1, para as duas amostras. A dimensão fractal foi obtida através da equação 3.3.28, do capítulo 3.

Tabela 5.5.1: Conjunto de resultados obtidos por EIE (potencial = 3,9 V).

Parâmetro	$t = 4$ min	$t = 15$ min
R_e (Ω)	372	365
R_1 (Ω/cm^2)	$2,0 \times 10^5$	$3,6 \times 10^5$
C_{PE1}	$1,6 \times 10^{-5} \text{ F s}^{-0,17}$	$4,0 \times 10^{-5} \text{ F s}^{-0,24}$
R_2 (Ω/cm^2)	10^{20}	10^{20}
C_{PE2}	$1,4 \times 10^{-5} \text{ F s}^{-0,15}$	$4 \times 10^{-5} \text{ F s}^{-0,34}$
n	0,85	0,66
D_f	2,18	2,52

Para regiões de baixas frequências (0,01585 Hz a ~1 Hz), os resultados para as duas amostras indicam que o espectro de impedância é uma reta (figuras 5.5.2 e 5.5.4). Estes resultados confirmam que os dois filmes apresentaram um comportamento de eletrodos bloqueantes, ou seja, nesta faixa prevaleceram os efeitos capacitivos (CPE_2), uma vez que a resistência R_2 é infinita (tabela 5.5.1). Tal conclusão é confirmada pelos gráficos de Bode apresentados (figuras 5.5.3 e 5.5.5). Neles, é possível identificar, para esta mesma região, uma dependência linear entre as partes real e imaginária com a frequência. Esta relação está prevista teoricamente pela equação 3.3.27.

Esta faixa de frequência na qual o eletrodo se comporta como bloqueante (o que permitiu, portanto, que a dimensão fractal fosse determinada pela equação (3.3.28)) é limitada por dois valores de f , já mencionados. Esses valores foram utilizados no cálculo dos limites no domínio espacial, ou seja, na obtenção da “régua de medida” λ , definida pela equação (3.3.29). A tabela 5.5.2 mostra esses resultados.

Tabela 5.5.2: Valores de λ , para as duas amostras.

Amostra	λ_1 ($f = 0,01585$ Hz)	λ_2 ($f = 2$ Hz)
$t = 4$ min	~280 nm	~28 nm
$t = 15$ min	~170 nm	~1 nm

5.5.1 – Discussão e Comparação com AFM

Como podemos ver na tabela 5.5.3, os valores máximos de λ para as duas amostras, são, aproximadamente, da mesma ordem de grandeza do tamanho médio de grão (primeiro zero da função ACRF) e de L_x . Isso significa que a faixa de frequência escolhida (em função do equipamento) determinou uma “régua de medida” no domínio espacial que foi compatível apenas com as estruturas menores (locais) da superfície desta amostra. Em

razão disso, os valores de D_f obtidos por EIE são coincidentes com os valores da dimensão fractal local medida por AFM.

Tabela 5.5.3: Comparação entre AFM e EIE

amostra	AFM				Impedância	
	D_f altos L	D_f baixos L	tamanho médio de grão (primeiro zero $ACRF$) (nm)	L_x (nm)	D_f	λ_2 (nm)
$t = 4\text{min}$	$2,45 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,01$	236 ± 26	208 ± 23	2,18	280
$t = 15\text{ min}$ (3500 nm)	2,78	2,68	200	228	2,52	170
$t = 15\text{ min}$ (2500 nm)	2,69	2,56	210	170		
$t = 15\text{ min}$ (1264 nm)	2,66	2,40	90	80		

5.6 – MoO_x: Voltametria Cíclica

De acordo com o apresentado anteriormente, o método de determinação da dimensão fractal por VC é fortemente dependente de uma boa resolução do pico de corrente. Além disso, é preciso garantir que a formação deste pico seja decorrente de um processo puramente difusional. Nestes dois aspectos reside a dificuldade de se obter D_f , para o MoO_x por esta técnica. O voltamograma da amostra $t = 15\text{ min}$ apresentado na figura 5.6.1 é um bom exemplo destas dificuldades. A quantidade de picos existentes nesta voltametria dificulta uma análise razoável. Por outro lado, eles não estão bem definidos, havendo a superposição de alguns, conforme assinalado no gráfico. Além disso, é bastante

provável que alguns destes picos não tenham relação com o controle difusional, mas estejam ligados a transformações de fases cristalinas induzidas pela intercalação de íons.

Para a amostra de $t = 4$ min, os voltamogramas apresentaram dificuldades semelhantes a estas. Por isso, a conclusão é que este tipo de análise é inviável para a série.

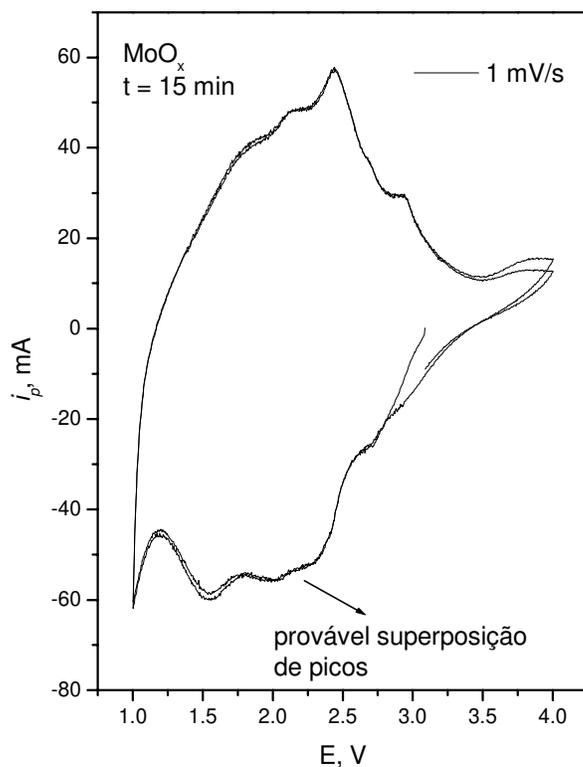


Figura 5.6.1: Voltamograma da amostra $t = 15$ min.

5.7 – Conclusões Gerais do Capítulo

Neste capítulo foram mostrados resultados referentes à caracterização morfológica das amostras de NiO_x e de MoO_x. A técnica de microscopia de força atômica mostrou que todos os filmes possuem uma superfície granular, característica de filmes depositados por pulverização catódica. Esta técnica também mostrou que, para cada amostra, existem dois valores para a dimensão fractal. Isto indica dois regimes de escala na superfície: um global,

relacionado à distribuição dos grãos, e outro local, atribuído à distribuição no topo destes grãos. Estas duas regiões estão separadas por um valor característico de L (a janela de observação). Este valor é da mesma ordem de grandeza do tamanho médio de grão, em cada amostra.

As técnicas eletroquímicas também apresentaram resultados similares. A técnica de voltametria cíclica indicou dois valores de dimensão fractal para as amostras de NiO_x : um para baixas velocidades de varredura e outro para altas velocidades de varredura. Os limites espaciais (associados à camada de difusão) estão de acordo com os dois regimes de escala indicados por AFM. Além disso, os valores para D_f obtidos pelas duas técnicas estão em boa concordância entre si. No caso das amostras de MoO_x , os resultados de impedância mostraram que a faixa de frequência escolhida foi compatível apenas com as estruturas menores da superfície (regime local) dos filmes. O valor da dimensão fractal para este regime está em bom acordo com aqueles obtidos por AFM para estas amostras.

5.8 - Referências

-
- 1 - K. L. Westra, D. J. Thomson, *Thin Solid Films*, **257** 15 (1995).
 - 2 - Adriana E., John E. Sanchez, Jr. *Physical Review B*, **61** (11) 7692 (2000).
 - 3 - R. Buzio, E. Gnecco, C. Borango, U. Valbusa, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, *Surface Science*, **444** Li (2000).
 - 4 - R. P.U. Karunasiri, R. Bruinsma, J. Rudnick, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 788 (1989).
 - 5 - A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, (1995).
 - 6 - J. A Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 830 (1975).
 - 7 - J. A Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 3050 (1986).
 - 8 - J. L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Process II*, Academic Press, (1991).
 - 9 - B. A Movchan, A V. Demichishi, *Phys. Met. Metallorg.*, **28** 83 (1969).
 - 10 - H. Kantz, T. Schreiber, *Non-linear Time Series Analysis*, Cambridge University Press (1997).

-
- 11 - T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific (1989).
- 12 - P. Herrasti, P. Ocón, L. Vázquez, R.C. Salvarezza, J. M. Vara, A. Arvia, *Physical Review A*, **45** (10) 7440 (1992).
- 13 - C.G. Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
- 14 - J. Scarminio, W. Estrada, A. Andersson, A. Gorenstein e F. Decker, 139 (1992) 1236.
- 15 - M Strømme Mattsson, G. A. Niklasson, C.G. Granqvist *Phys. Rev. B* **54** (24) 17884 (1996).
- 16 - J. Isidorsson, M. Strømme, R. Gahlin, G.A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Solid State Communications* **99** (2), 109 (1996).
- 17 - M Strømme Mattsson, G. A. Niklasson, C.G. Granqvist *Phys. Rev. B* **54** (5) 2968 (1996).
- 18 - S. Neves, C. Polo Fonseca, *Eletrochem. Communications* **3** 36 (2001).
- 19 - Ref. 1, pág. 349.
- 20 - W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 124 (10) 1569 (1977).

Capítulo 6

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho, foram depositados filmes finos de MoO_x e de NiO_x pela técnica de pulverização catódica reativa (*sputtering*), com bombardeamento induzido por uma fonte *magnetron*. A série de filmes de óxido de molibdênio consistiu de duas amostras diferindo entre si pelo tempo de deposição. Já a série de óxido de níquel foi composta por sete amostras, variando-se entre elas, a potência R.F., o fluxo de oxigênio na câmara de deposição e a temperatura do substrato. Para as duas séries, a pressão de trabalho na câmara durante a deposição ($\text{Ar} + \text{O}_2$) foi de $9,0 \times 10^{-3}$ mbar.

A morfologia da superfície de cada amostra foi analisada por três técnicas distintas e de princípios de medida diferentes: microscopia de força atômica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

As análises com a técnica de microscopia de força atômica mostraram que as micrografias possuem aspecto granular, característico das superfícies depositadas por pulverização catódica. Este aspecto foi induzido por condições de deposição, como temperatura do substrato, geometria do sistema e a existência da fonte *magnetron*.

A dimensão fractal de cada amostra foi obtida, em cada técnica, por meio do conceito de leis de escala.

Os gráficos da rugosidade (W) em função do tamanho da janela de observação (L), obtidos a partir das micrografias AFM, apresentaram duas inclinações e, portanto, dois valores diferentes para o expoente de rugosidade α . Isto indica a existência de dois valores para a dimensão fractal de cada amostra. A conclusão é que existiram duas dinâmicas de crescimento distintas na formação da superfície: uma, para baixos valores de L , ligada à distribuição de grãos, gerando a dimensão global e outra, para baixos valores de L , ligada à formação de cada grão, individualmente (dimensão local). Assim como em outros trabalhos da literatura, o valor de L_x , determinado como o valor de L no ponto de transição entre as

regiões caracterizadas pelas distribuição local e global, coincidiu com o tamanho médio de grão para todas as amostras.

Este tamanho médio de grão foi obtido através do primeiro zero função de auto-correlação altura-altura. Esta concordância coaduna-se com a interpretação das duas distribuições.

De forma inédita, resultados semelhantes foram obtidos para a série de NiO_x , pela técnica de voltametria cíclica, através do método da corrente de pico. Por esta técnica, foram obtidos dois valores distintos para a dimensão fractal em cada amostra: um para baixos valores da velocidade de varredura e outro para altos valores da velocidade de varredura. A relação espacial entre as medidas de microscopia de força atômica e as medidas por esta técnica foi feita através da largura da camada de difusão. A dimensão fractal global está relacionada a baixas velocidades de varredura (altos valores para a camada de difusão), enquanto que a dimensão fractal local está relacionada a altas velocidades de varredura (baixos valores para a camada de difusão). Além disso, todos os valores da dimensão fractal obtidos pelas duas técnicas (que possuem princípios de medidas distintos), estão em boa concordância entre si.

Os valores da dimensão fractal obtidos por microscopia de força atômica para a série de MoO_x , foram coincidentes com os valores de dimensão fractal local conseguidos por impedância eletroquímica para a mesma série. Isso ocorreu porque a faixa de frequência em que foram feitas as medidas definiu limites espaciais compatíveis apenas com esta região.

6.1 – Sugestões para Trabalhos Futuros

A seguir são apresentadas duas sugestões para trabalhos futuros, em continuidade ao apresentado nesta tese.

A primeira delas é a deposição de uma série de amostras com tempos distintos de deposição, a fim de se tentar obter o expoente crítico β que descreve a dependência temporal do processo de formação da superfície.

Outra sugestão, bastante interessante consiste no estudo de um sistema que possibilite a obtenção da dimensão fractal pelas três técnicas discutidas neste trabalho: AFM, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Apêndice A

ANÁLISE DO SUBSTRATO

Neste apêndice, apresentamos, de forma breve, uma análise das medidas de microscopia de força atômica feitas no vidro Cornig 7059. Este vidro foi utilizado como substrato para as duas séries de amostras. O objetivo é fazer uma comparação entre algumas propriedades morfológicas do vidro e do filme.

Nas figuras abaixo, estão mostradas três micrografias de mesmo tamanho (2000 nm x 2000 nm) que podem ser utilizadas para uma análise da influência do substrato na rugosidade dos filmes. Em A1, a amostra é de NiO_x ; em A2 a micrografia é do próprio substrato (vidro Cornig 7059), enquanto que em A3, a amostra é de MoO_x , a qual foi depositada com um tempo $t = 4$ minutos, o menor da série.

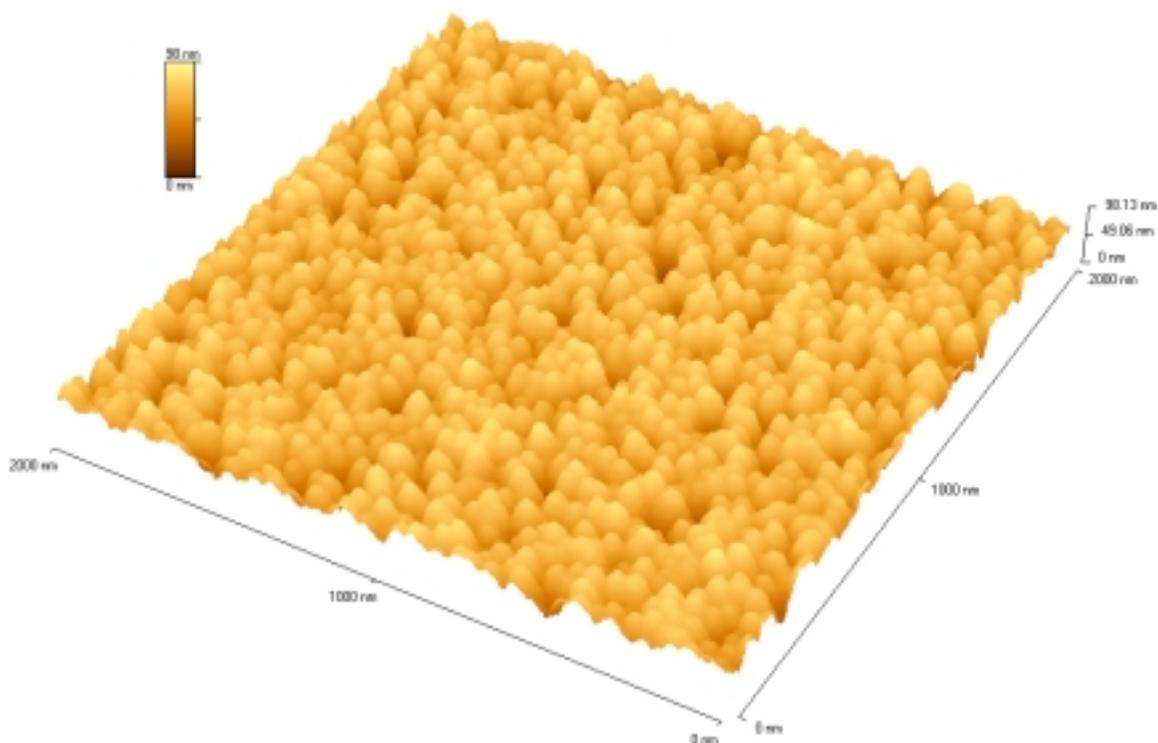


Figura A1: Micrografia (2000 nm x 2000 nm) de uma amostra de NiO_x .

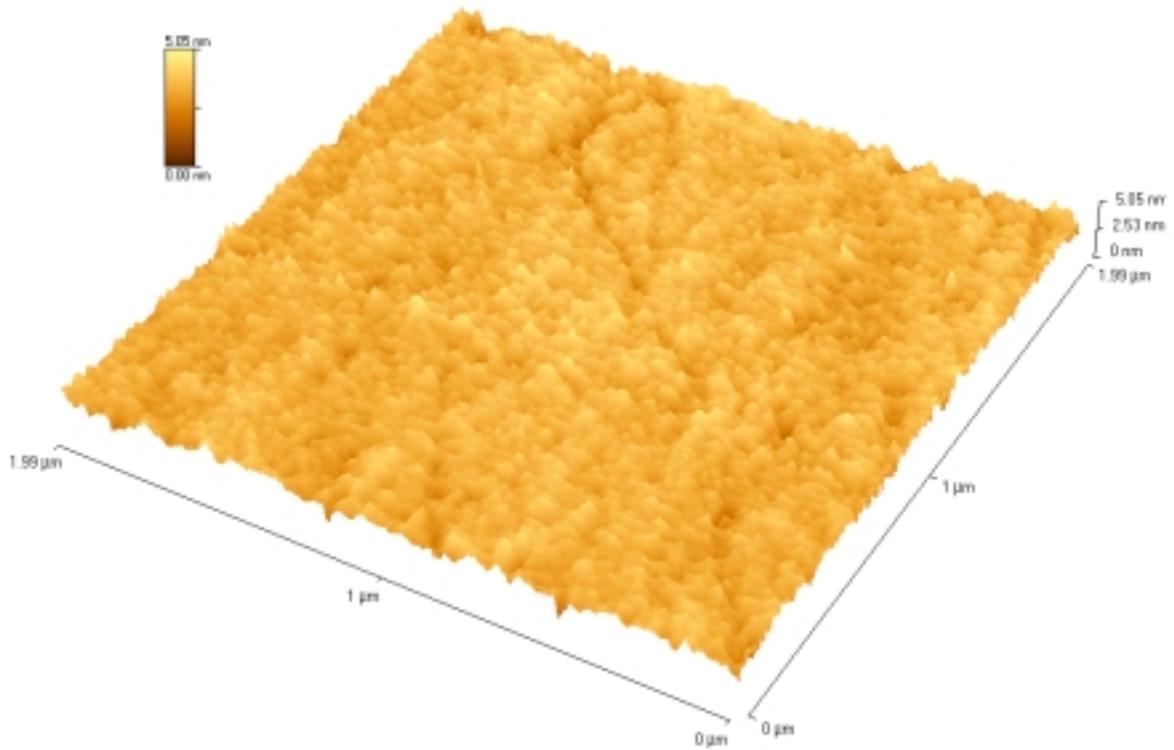


Figura A.2: Micrografia (2000 nm x 2000 nm) do substrato de vidro *Corning 7059*

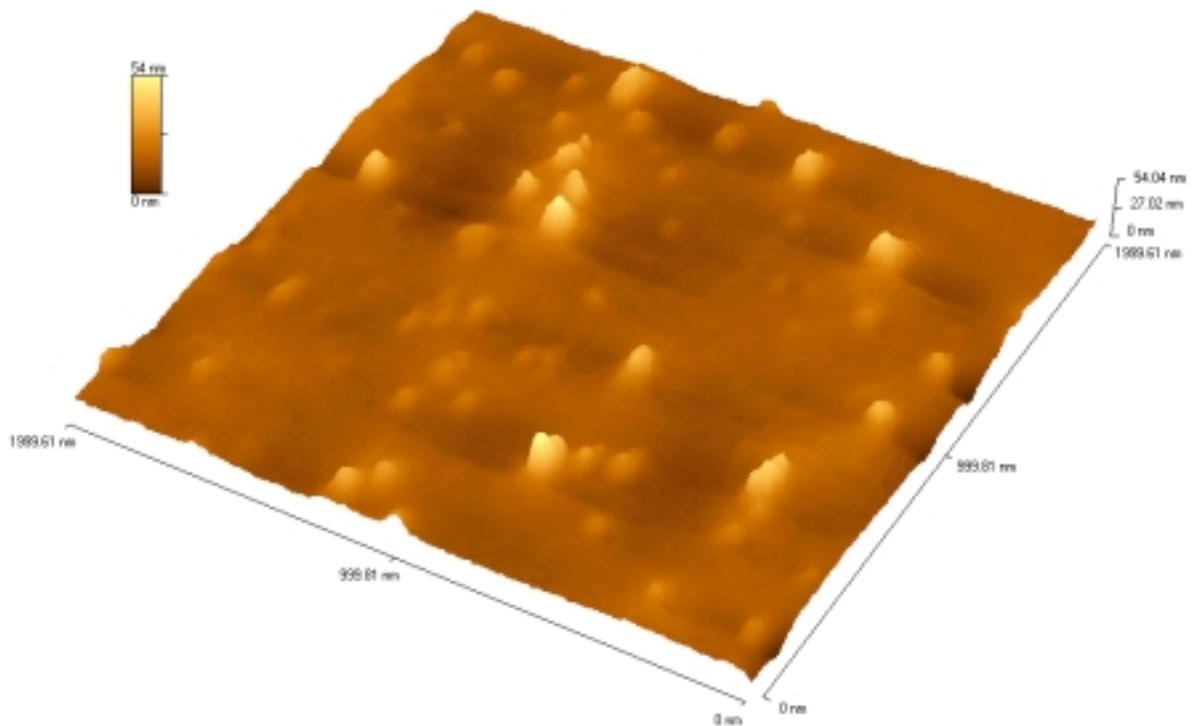


Figura A3: Micrografia (2000 nm x 2000 nm) de um filme de MoO_x, com 4 minutos de deposição.

Na tabela A1, temos os resultados da rugosidade e das alturas máxima e média das três micrografias.

Tabela A1: Rugosidade, altura máxima e média para as três micrografias comparadas.

	Rugosidade (nm)	Altura Máxima (nm)	Altura Média (nm)
NiO _x	11,9	98,1	65,9
Substrato	0,4	5,0	3,4
MoO _x ($t = 4$ min)	4,5	54,0	15,0

Pode-se observar que a rugosidade do substrato é menor do que 10% da rugosidade das outras amostras. Além disso, podemos notar também a grande diferença entre as alturas dessas amostras e a do substrato. Tais valores podem significar, portanto, que a morfologia do substrato tem pouca influência na morfologia do filme. No capítulo 2, contudo, foram discutidos efeitos não-lineares de sombreamento. Tais efeitos, que podem ser induzidos pela geometria do sistema de deposição, se iniciam justamente com pequenas e aleatórias diferenças de altura na superfície do substrato¹.

Referência

1 - A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, (1995).

Apêndice B

RELAÇÃO DE TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1 - F. F. Ferreira, M.C. A. Fantini, M.H. Tabacniks, Tersio G. Souza Cruz, Sandra C. deCastro A. Gorenstein, Richard Landers, Jonder Moraes, Abner de Siervo, *Análise por XANES e fotoemissão de filmes finos de óxidos de molibdênio*, 9^a Reunião Anual de usuários, LNLS, 22-24 fevereiro 1999, Campinas, SP, (oral)

2 - T.G. Souza Cruz, F. F. Ferreira, M.C.A. Fantini, A. Gorenstein, Manfredo H. Tabacniks, *Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio*, XI SIBEE, Maragogi, Alagoas, 5-9 Abril 1999 (painel).

3 - M.A.E. Sanchez, M.C.A. Fantini, M.U. Kleinke, T.G. Souza Cruz, C. N. Polo da Fonseca, J. Davalos, A. Gorenstein, *Filmes finos de óxido de cobalto litiado para utilização em microbaterias: caracterização morfológica e microestrutural*, XI SIBEE, Maragogi, Alagoas, 5-9 Abril 1999 (painel)

4 - F. F. Ferreira, M.C. A. Fantini, M.H. Tabacniks, Tersio G. Souza Cruz, Sandra C. de Castro, A. Gorenstein, Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films, 12th International Conference on Solid-State Ionics, Thessaloniki, Grecia. de 6-12 Junho 99 (painel).

5 - A. Urbano, Tersio G. Souza Cruz, Sandra G. Castro, R. Landers, R. Morais, J. Siervo, Annette Gorenstein, M. Tabacniks, M. Fantini, *Estrutura Eletrônica de Filmes Finos de MoO_x e Li_xNiO_y* , 10^a Reunião Anual de usuários, LNLS, 16-18 fevereiro 2000, Campinas, SP, (oral)

6 - Tersio G. Souza Cruz, M. Dotto, Annette Gorenstein, M.U. Kleinke, *Electrochemical and Morphological Fractal Dimension: a Comparative Study*, IUPAC International Conference FACS 2000 Macieó, AL 16 – 20 Outubro 2000 (painel).

7 - Tersio G. Souza Cruz, Annette Gorenstein, Maurício U. Kleinke, M. E. Dotto, *Análise de Superfícies de Filmes Finos de NiO_x: Dimensão Fractal por Microscopia de Força Atômica e por Voltametria Cíclica*. XXIV ENFCM, 15-19 maio 2001, São Lourenço, MG (painel)

RELAÇÃO DE TRABALHOS PUBLICADOS OU EM FASE DE PUBLICAÇÃO

1 - F.F. Ferreira, Tersio G. Souza Cruz, M.C.A. Fantini M.H. Tabacniks, Sandra C. de Castro Jonder Morais, Abner de Siervo, Richard Landers and A. Gorenstein, *Lithium Insertion and Electrochromism in Polycrystalline Molybdenum Oxide Films*, Solid State Ionics, 136-137 (2000) 357-363.

2 - Tersio G. Souza Cruz, M. U. Kleinke, A. Gorenstein, *Evidence of Local and Global Scaling Regimes in Thin Films Deposited by Sputtering: an AFM and Electrochemical Study*, Applied Physics Letters – Aceito (em fase de publicação).

3 - 2 - Tersio G. Souza Cruz, Aurea R. Vasconcellos, A. Gorenstein, M.U. Kleinke, J. Galvão Ramos, R. Luzzi, *Anomalous Diffusion in Fractal Electrodes in Microbatteries*, setembro 2002 – submetido.