

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DO FILME FINO ELETROCRÔMICO DE $V_2O_5:MoO_3$

CAMILA MONTEIRO CHOLANT¹; LUANA USZACKI KRÜGER²; RAPHAEL
DORNELES CALDEIRA BALBONI³; ÉRIKA VASQUES SCHNEIDER⁴; RAFAELA
MOREIRA JAVIER LEMOS⁵; CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – camila.scholant@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – luanauszacki@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – raphael.balboni@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – erika_schneider94@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – rafaela.mjl@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de filmes finos estão bem estabelecida e amplamente utilizada na fabricação de dispositivos eletrônicos (Hutchins et al, 2007). Filmes finos de óxido de vanádio (V_2O_5) têm atraído grande atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades fascinantes, como multivalência variando de V^{2+} a V^{5+} , amplo band gap, boa estabilidade química e térmica (Akl, 2010). Além de possuir a forma mais estável do sistema V-O, uma estrutura de célula unitária ortorrômbica. Por outro lado, a literatura também mostra que filmes de V_2O_5 apresentam baixa condutividade iônica, devido a um aumento da resistência elétrica produzida por íons que ficam presos na estrutura cristalina, resultando em leves distorções estruturais (Kim et al., 2003). No entanto, a adição de outros óxidos de metais de transição como, por exemplo, óxido de molibdênio, ajuda a melhorar suas propriedades (Cholant et al., 2017).

Essas propriedades dos filmes finos de $V_2O_5:MoO_3$ são adequadas para muitas aplicações científicas, industriais e tecnológicas, como por exemplo, na fabricação de resistores, capacitores, sensores de gás, dispositivos eletrocrômicos, fotoeletrônicos, cátodo de alto desempenho para baterias de íon de lítio e entre outros.

O uso de filmes finos na fabricação de dispositivos eletrônicos torna necessário o entendimento das propriedades elétricas do material. Dependendo do método que forem preparados, podem ser amorfos ou policristalinos. A cristalinidade pode afetar significativamente as propriedades dos filmes (Mannu et al., 2019).

O desenvolvimento de dispositivos baseados em filmes finos depende do comportamento elétrico que terá os óxidos de metais. Eles possuem constante dielétrica devido à polarização de carga eletrônica, iônica, dipolar e de superfície, que são dependentes da frequência e podem ser polarizadas pela aplicação de campo elétrico externo.

Estudos de relaxação dielétrica são importantes para entender a natureza e a origem das perdas dielétricas, que por sua vez, podem ser úteis na determinação de estrutura e defeitos em sólidos. O comportamento dielétrico dos dispositivos de filme fino não depende apenas das propriedades do material, mas também do substrato usado para a fabricação e do tipo de eletrodo de metal.

O presente trabalho investiga o comportamento dielétrico do filme fino de $V_2O_5:MoO_3$ variando a temperatura.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparo da solução sol-gel e dos filmes finos

O sol-gel de V_2O_5 foi preparado a partir da mistura de oxitriisopropóxido de vanádio (V) (Sigma-Aldrich), álcool isopropílico (Synth) como solvente e ácido acético glacial (Synth) como catalizador (Cholant et al., 2017). Para obtenção do sol de $V_2O_5:MoO_3$, à solução final foi adicionado 5 % mol de isopropóxido de molibdênio (V) (Alfa Aesar).

Para a obtenção dos filmes finos, o sol-gel foi depositado sobre um vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica transparente de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) pela técnica dip coating e tratados termicamente a 350 °C por 30 min (Cholant et al., 2017). Parâmetros de velocidade de imersão/emersão foi de 10 cm.min⁻¹ e 3 camadas.

2.2 Caracterização eletroquímica

Para a análise do comportamento dielétrico do filme fino de $V_2O_5:MoO_3$, foi realizado medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302 N) na faixa de frequência de 10⁶ a 10¹ Hz e um potencial de -0.75 V, um sinal AC de amplitude 10 mV.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com 3 eletrodos: placa de platina (contra-eletrodo de 1cm²), fio de prata (eletrodo de quase referência) e filme $V_2O_5:MoO_3$ (eletrodo de trabalho). O eletrólito utilizado foi de perclorato de lítio (LiClO₄; Vetec) dissolvido em carbonato de propileno (PC; Sigma-Aldrich) de 0.1 mol L⁻¹. As medições eletroquímicas foram realizadas a 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A constante dielétrica (ϵ') parte real e (ϵ'') parte imaginária é o resultado da polarização surgida das cargas aprisionadas, assim como os dipolos no material, e segue a seguintes Equações 1 e 2 [6]:

$$\epsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2)$$

A Fig. 1 mostra a variação da constante dielétrica (ϵ') e (ϵ'') em função do logaritmo da frequência (log f) para os filmes finos de $V_2O_5:MoO_3$ a diferentes temperaturas. Observa-se, que a constante dielétrica aumenta na região de baixa frequência e permanece constante na região de alta frequência. Assim, a constante dielétrica é uma medida de armazenamento de cargas no material.

Além disso, nota-se na região de baixas frequências o aumento da constante dielétrica em função do aumento da temperatura. Em temperaturas altas, mais portadores de carga obtém energia de excitação térmica. Portanto, eles respondem à mudança no campo externo facilmente, isso aumenta a polarização dos portadores de carga, levando a um aumento em ϵ' e ϵ'' . Por outro lado, para as baixas temperaturas, alguns dos portadores de carga tendem a se orientar em relação à direção do campo aplicado; portanto, eles possuem uma

fraca contribuição de portadores de carga para a polarização, levando a um baixo valor da constante dielétrica.

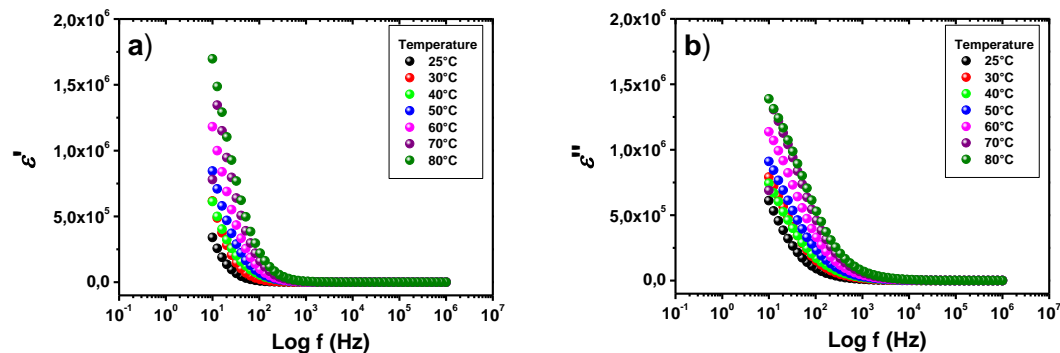


Fig. 1. Dependência da frequência da: (a) ϵ' (parte real) e (b) ϵ'' (parte imaginária) da constante dielétrica para o filme fino $V_2O_5:MoO_3$ em diferentes temperaturas.

Para mais informações sobre o comportamento dielétrico dos filmes finos, foi utilizado a Equação 3, para a perda dielétrica tangente (Pawlicka et al., 2019):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3)$$

Essa perda dielétrica depende do tempo médio gasto pelos portadores de carga para fazer a transição entre as diferenças de energia de dois níveis de estados. Assim, a tangente de perda dielétrica é uma medida de quão dissipativa é um material para um campo externo.

A Fig. 2 mostra a dependência da frequência da perda dielétrica em diferentes temperaturas. Observa-se um aumento da perda de energia tangente mediante ao aumento da temperatura e nota-se um deslocamento dos picos para altas frequências.

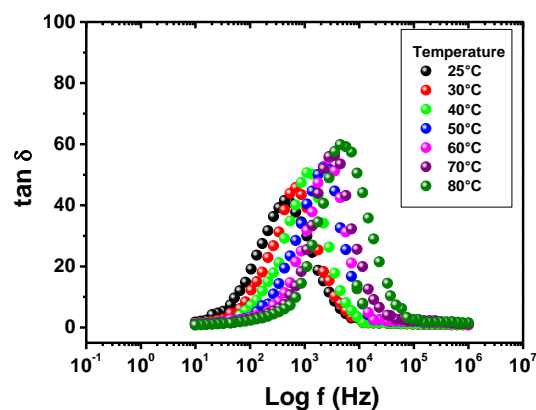


Fig. 2 Perda dielétrica tangente ($\tan \delta$) em função $\log f$ para o filme fino $V_2O_5:MoO_3$ em diferentes temperaturas.



4. CONCLUSÕES

O presente trabalho, investigou o efeito da temperatura nas propriedades dielétrica dos filmes finos de $V_2O_5:MoO_3$ preparados pela técnica sol-gel e depositados por dip coating. Conclui-se que as constantes dielétricas dos filmes aumentaram acentuadamente em baixas frequências devido aos efeitos de polarização na interface eletrodo / eletrólito resultante do acúmulo de íons no eletrodo. Além disso, verificou-se que a perda tangente exibiu um pico de relaxamento na faixa de 10^3 e 10^5 Hz. A partir dos espectros obtidos para a constante dielétrica e perda dielétrica, pode-se constatar que os portadores de carga responsáveis são pela condutividade e está relacionada ao relaxamento da perda dielétrica tangente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

M. G. Hutchins, O. Abu-Alkhair, M.M. El-Nahass, K. Abdel-Hady, Electrical conductivity and dielectric relaxation in non-crystalline films of tungsten trioxide, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353 p. 4137–4142, 2007.

A. A. Akl, Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of sprayed V_2O_5 thin films, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 71, p. 223–229, 2010.

Kim H-K, Seong T-Y, Yoon YS, Structural study of amorphous vanadium oxide films for thin film microbattery. **J Vac Sci Technol**, v. 21 p. 754–759, 2003.

C. M. Cholang; T. M. Westphal; R. D. C. Balboni; E. A. Moura; A. Gündel; W. H. Flores; A. Pawlicka; C. O. Avellaneda, Thin films of V_2O_5/MoO_3 and their applications in electrochromism, **J Solid State Electrochem**, 2017.

P. Mannu, M. Palanisamy, G. Bangaru, S. Ramakrishnan, A. Kandasami, P. Kumar, Temperature-dependent AC conductivity and dielectric and impedance properties of ternary In–Te–Se nanocomposite thin films, **Applied Physics**, v. 125 p. 458, 2019.

A. Pawlicka, F.C. Tavares, D.S. D'órr, C.M. Cholang, F. Ely, M.J.L. Santos, C.O. Avellaneda, Dielectric behavior and FTIR studies of xanthan gum-based solid polymer electrolytes, **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 232-239, 2019.

T.I. Koba, T. Wagner, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, Philos. Mag. v. 71, p. 311–318, 1995.