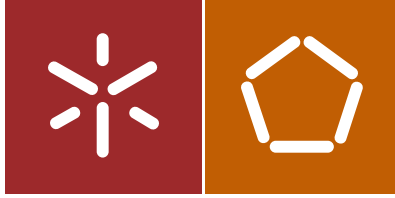




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Luís dos Santos Heleno da Rua

Baterias de Lítio em Filme Fino:
Fabrico e Caracterização de
LiCoO₂ Para Utilização no Cátodo



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Luís dos Santos Heleno da Rua

Baterias de Lítio em Filme Fino:
Fabrico e Caracterização de
LiCoO₂ Para Utilização no Cátodo

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de
Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves

Declaração

Nome: João Luís dos Santos Heleno da Rua

Endereço eletrónico: joao.luis.rua@gmail.com Telefone: 91401650

Número do Bilhete de Identidade: 13788653

Título da Dissertação:

Baterias de Lítio em Filme Fino: Fabrico e Caracterização de LiCoO₂ Para Utilização no Cátodo

Orientador: Professor Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves

Ano de Conclusão: 2015

Designação do Mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Departamento de Eletrónica Industrial

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ___ / ___ / _____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Este trabalho nunca teria sido realizado sem a ajuda de várias pessoas, pelas quais o autor deseja expressar o seu agradecimento.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador Professor Doutor Luís Gonçalves pela orientação prestada na realização deste trabalho.

Em segundo lugar, desejo expressar o meu profundo agradecimento a João Ribeiro e Eliana Vieira pela ajuda prestada, pelo material por eles colocado à minha disposição, pela revisão do documento e pelo bom ambiente proporcionado durante a realização do trabalho.

Uma palavra de apreço também para os outros investigadores do Laboratório de Micro e Nanotecnologias da Universidade do Minho pela maneira como fui recebido entre eles e pelo bom ambiente sempre presente no mesmo durante a realização do trabalho.

Desejo agradecer aos meus amigos mais próximos pelas palavras de motivação que sempre tiveram para incentivar a conclusão desta etapa.

Um agradecimento especial aos meus pais pelo incentivo, pelo carinho, pela motivação, pela pressão incutida que me fizeram concluir este trabalho dentro dos prazos estabelecidos e, principalmente, por me apoiarem em toda a vida e percurso académico.

Por último, um agradecimento especial à minha namorada, Alexandra Rodrigues, por nunca me ter deixado desistir, me ter incentivado sempre a trabalhar e por todo o carinho que me motivou especialmente para terminar com sucesso o meu percurso Académico

Resumo

Esta dissertação inclui a deposição e caracterização do Óxido de Lítio Cobalto ($LiCoO_2$) para utilização como cátodo de uma bateria de lítio em filme fino recarregável e flexível. Atualmente, a maior desvantagem desta tecnologia de baterias é a capacidade reduzida. Com este trabalho pretende-se investigar processos de melhoria da capacidade e durabilidade das baterias de lítio em filme fino, passando pelo aumento dos números de ciclos de cargas/ descargas que as baterias conseguem realizar até à sua degradação. Um desses processos consiste na tentativa de obter filmes de $LiCoO_2$ com uma determinada orientação estrutural a temperatura reduzida (~ 400 °C), temperatura esta compatível com o substrato flexível de *Kapton*® utilizado. Para isso recorreu-se, a dois tipos de tratamento térmico: recozimento dos filmes de $LiCoO_2$ num forno convencional e recozimentos dos mesmos por via laser.

Outro processo consiste na tentativa de aumentar a área de contacto entre os vários filmes constituintes de uma bateria (sem aumentar as dimensões da bateria), através da incidência do feixe laser num substrato de *Kapton*®.

Para além disto, o ânodo de lítio foi substituído pelo ânodo de germânio que possui uma elevada capacidade gravimétrica (1384 mAh/g) [1], uma elevada difusão de iões de lítio, alta capacidade de inserção/extração de iões de lítio e consegue suportar elevadas taxas de carga/descarga, conduzindo a um melhor desempenho na ciclagem da bateria.

A bateria a fabricar será constituída por um substrato de *Kapton*® 500HN; uma camada de Si_3N_4 , um filme fino de $LiCoO_2$ como cátodo e um filme de $LiPON$ como eletrólito depositados por *RF sputtering*. O ânodo, inicialmente, foi um filme fino de lítio depositado por evaporação térmica e posteriormente utilizou-se germânio depositado por *e-beam*. Os contactos são platina depositada por *DC sputtering* e titânio depositado por *e-beam*. Para caracterização da bateria recorreu-se a análises de ciclos de carga/descarga utilizando o potencióstato *Gamry 600*; AFM e microscopia ótica para o substrato de *Kapton*®; espectroscopia *Raman* para os filmes de $LiCoO_2$ com recozimento a laser e análises num microscópio SEM para verificar a adesão dos filmes finos.

Palavras-Chave: Baterias de lítio de filme fino; Substrato flexível; $LiCoO_2$; HT- $LiCoO_2$; Germânio; Laser *annealing*.

Abstract

This dissertation includes the deposition and characterization of Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2) as a cathode on a thin-film lithium-ion rechargeable battery in a flexible substrate. Nowadays, the biggest flaw in this battery technology is its low capacity. This work's intention is to investigate new processes to improve the capacity and durability of thin-film lithium-ion batteries by increasing its cyclability until its degradation. One of these processes consists in the attempt to obtain thin films of LiCoO_2 with a certain structural orientation on a low temperature ($\sim 400^\circ\text{C}$), which is compatible with the Kapton® flexible substrate used. Two types of thermal treatments were used to achieve that: conventional furnace annealing and laser annealing.

Another process consists in the attempt to increase the surface area between the many thin-film that form the battery (without increasing the battery's dimensions), by using a laser to create patterns in the Kapton® substrate. Besides, the anode material (lithium metal) was replaced by germanium, which has a high gravimetric capacity (1384 mAh/g)[1], a high lithium ions diffusion, high capacity of lithium ions insertion and extraction and is able to support high charging/discharging rates, which leads to a better performance in the battery's cyclability.

The fabricated battery had a Kapton® 500HN substrate; Si_3N_4 , LiCoO_2 (as cathode) and LiPON (as electrolyte) thin films deposited by RF sputtering. The anode, initially, was a lithium thin film deposited by thermal vaporization, but later it was switched to germanium deposited by e-beam. The current collectors are: a Pt thin film deposited by DC sputtering (for the cathode) and a Ti thin film (for the anode) deposited by e-beam. As characterization it will be used the Gamry 600 potentiostat to cycle the battery; AFM and optical microscopy for the Kapton® substrate; Raman spectroscopy for the laser annealed LiCoO_2 thin films and SEM analysis of the whole battery to analyse the adhesion of the thin films

Key-Words: *Thin-film lithium batteries; Flexible Substrate; LiCoO_2 ; HT- LiCoO_2 ; Germanium; Laser annealing*

Índice

Declaração.....	i
Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
<i>Abstract</i>	v
Índice.....	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xv
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Motivação.....	1
1.3 Objetivos	2
1.4 Estrutura do Documento.....	4
2 Estado da Arte	5
2.1 História das Baterias.....	5
2.2 Baterias de Filme Fino	10
2.3 Materiais do Cátodo	13
2.3.1 Pentóxido de Vanádio (V_2O_5).....	13
2.3.2 Óxido de Lítio e Cobalto ($LiCoO_2$)	13
2.3.3 Óxido de Lítio e Manganésio ($LiMn_2O_4$)	14
2.3.4 Óxido de Lítio e Níquel ($LiNiO_2$).....	14
2.3.5 Fosfato de Ferro e Lítio ($LiFePO_4$)	15
2.4 Materiais do Ânodo.....	15
2.4.1 Ânodos Baseados em Silício	16
2.4.2 Ânodos Baseados em Germânio.....	16
2.5 Ciclagem de Baterias com cátodo de $LiCoO_2$	17

3	Teoria das Baterias	19
3.1	Funcionamento da Bateria.....	19
3.2	Baterias de Lítio	20
3.2.1	Cátodo	22
3.2.2	Ânodo.....	23
3.2.3	Eletrólito.....	23
3.3	Baterias de Filme Fino Em Estado Sólido.....	24
4	Técnicas Experimentais de Fabrico e Caracterização	27
4.1	Fabrico dos Filmes Finos	27
4.1.1	Evaporação Térmica.....	28
4.1.2	Evaporação por Feixe de Eletrões (<i>E-Beam</i>).....	29
4.1.3	Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>).....	30
4.2	Tratamentos Térmicos.....	33
4.2.1	Tratamento Térmico Convencional.....	33
4.2.2	Tratamento térmico por Laser (<i>Laser Annealing</i>).....	34
4.3	Caracterização do Substrato de <i>Kapton</i> ®.....	35
4.3.1	Microscopia Ótica	35
4.3.2	Microscopia de Força Atómica (AFM).....	36
4.4	Caracterização Estrutural dos Filmes de <i>LiCoO₂</i>	37
4.4.1	Difração de Raios-X (XRD).....	37
4.4.2	Espectroscopia <i>Raman</i>	38
4.5	Caracterização Estrutural e Eletroquímica da Bateria.....	39
4.5.1	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	39
4.5.2	Medida de Potencial em Circuito Aberto (OCP).....	41
4.5.3	Cronoamperometria e Cronopotenciometria	41
4.5.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	43
5	Resultados e Discussão	45
5.1	Efeito da Incidência Laser Em Substrato de <i>Kapton</i> ®.....	45

5.1.1	Substrato de <i>Kapton</i> ® sem incidência de Laser.....	46
5.1.2	Substrato de <i>Kapton</i> ® com Incidência Laser.....	48
5.2	Estrutura dos Filmes de <i>LiCoO₂</i> com Recozimento a Laser	54
5.3	Funcionamento de Uma Bateria de Lítio Flexível em Filme Fino.....	57
5.3.1	Materiais Utilizados	57
5.3.2	Primeira Topologia.....	58
5.3.3	Segunda Topologia.....	60
5.3.4	Terceira Topologia	63
5.4	Funcionamento de Uma Bateria Flexível de Filme Fino com Ânodo de Germânio ...	69
5.5	Especificações das Técnicas PVD Utilizadas	74
6	Conclusões e Trabalho Futuro.....	75
7	Bibliografia	79

Lista de Figuras

Figura 1 – Ilustração da bateria que se pretende fabricar.....	2
Figura 2 – Ilustração da experiência de Galvani e seu retrato [8].....	7
Figura 3 – Ilustração da experiência de Volta [5].....	7
Figura 4 – Ilustração do processo de carga/descarga de uma bateria[70].....	19
Figura 5 – Esquema de uma bateria recarregável de íões de lítio[43].....	21
Figura 6 – Comparação das densidades de potência e energética dos diferentes tipos de bateria	21
Figura 7 – Diferença entra baterias convencionais e baterias de estado sólido[44].....	24
Figura 8 – Esquema de uma microbateria de filme fino[46].....	25
Figura 9 – Comparação das densidades energéticas gravimétrica e volumétrica dos diferentes tipos de baterias de lítio[16].....	26
Figura 10 – Esquema ilustrativo da deposição por evaporação térmica [50].....	28
Figura 11 – Esquema ilustrativo da deposição por evaporação por feixe de elétrões[51].....	29
Figura 12 – Equipamento utilizado para a evaporação por feixe de elétrões no decorrer deste trabalho [16].....	30
Figura 13 – Ilustração da deposição por pulverização catódica [52].....	31
Figura 14 – Ilustração do equipamento para realizar deposição por pulverização catódica com magnetron[53].....	32
Figura 15 – Magnetron utilizado para realizar pulverização catódica no decorrer deste trabalho[16].....	32
Figura 16 – Exemplo de uma imagem obtida por AFM[71].....	36
Figura 17 – Esquema de um microscópio de força atômica[72].....	37
Figura 18 – Ilustração do princípio da difração de raios-X [73].....	38
Figura 19 – Comparação entre microscopia ótica (em cima) com SEM (em baixo) [74].....	40
Figura 20 – Estrutura de um Microscópio Eletrónico de Varrimento [75].....	40
Figura 21 – Descarga de uma bateria através de uma cronopotenciometria.....	42
Figura 22 – Exemplo de um diagrama de Nyquist obtido de uma espectroscopia de impedância eletroquímica[17].....	44
Figura 23 – Amostras de Kapton® testadas.....	46
Figura 24 – AFM do substrato de Kapton® sem incidência de laser.....	47
Figura 25 – Microscopia ótica do substrato de Kapton® sem incidência de laser.....	47
Figura 26 – Gráficos de rugosidade e aumento da área das amostras sujeitas à incidência do laser.....	48

Figura 27 – Resultado da análise através de microscopia ótica à amostra DEI-14.....	49
Figura 28 – Resultado da análise através de microscopia ótica à amostra DEI-13.....	49
Figura 29 – Microscopia ótica da amostra DEI-9 após deposição de Si_3N_4	50
Figura 30 – Microscopia ótica da amostra DEI-9	50
Figura 31 – Microscopia ótica da amostra DEI-10	51
Figura 32 – Microscopia ótica da amostra DEI-10 após deposição de Si_3N_4	51
Figura 33 – Microscopia ótica da amostra DEI-11	51
Figura 34 – Microscopia ótica da amostra DEI-11 após deposição de Si_3N_4	52
Figura 35 – Microscopia ótica da amostra DEI-12	52
Figura 36 – Microscopia ótica da amostra DEI-12 após deposição de Si_3N_4	53
Figura 37 – Amostras sujeitas ao tratamento de recozimento a laser, após o processo	55
Figura 38 – Espectroscopia Raman 633nm da amostra com 500nm de LiCoO_2	56
Figura 39 – Espectroscopia Raman a 488nm da amostra com 500nm de LiCoO_2	56
Figura 40 – Esquema das baterias de lítio de filme fino fabricadas com a primeira topologia...	58
Figura 41 – Gráfico obtido de um OCP da 1ª bateria fabricada.....	59
Figura 42 – Gráfico obtido dos vários OCP da 2ª bateria fabricada	60
Figura 43 – Esquema das baterias de filme fino de lítio fabricadas com a segunda topologia ...	61
Figura 44 – Estado do filme de LiCoO_2 após aquecimento no forno.....	62
Figura 45 – Amostra de LiCoO_2 antes e depois de um aquecimento no forno	63
Figura 46 – Esquema das baterias de filme fino de lítio fabricadas com a terceira topologia	63
Figura 47 – Teste de cronoamperometria como carga da 1ª bateria com a 3ª topologia.....	65
Figura 48 – Gráfico obtido dos vários OCP da 1ª bateria fabricada na 3ª topologia	65
Figura 49 – Gráfico dos testes de carga na 2ª bateria com a 3ª topologia.....	66
Figura 50 – Gráfico dos vários OCP obtidos na 2ª bateria com a 3ª topologia.....	67
Figura 51 – Estado do ânodo de lítio da 2ª bateria com a 3ª topologia.....	68
Figura 52 – Esquema de uma bateria de filme fino com ânodo de germânio	69
Figura 53 – Teste de cronopotenciometria realizado a uma bateria de filme fino com ânodo de germânio.....	70
Figura 54 – Testes de carga através de cronoamperometria de uma bateria de filme fino com ânodo de germânio	71
Figura 55 – Testes de descarga realizados à bateria de filme fino com ânodo de germânio	72
Figura 56 – Testes de OCP realizados numa bateria de filme fino com ânodo de germânio.....	72
Figura 57 – Imagem SEM da bateria de filme fino com ânodo de germânio	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Cronologia da tecnologia das baterias [5],[6].....	6
Tabela 2 – Diferentes baterias e suas características[5].....	9
Tabela 3 – Baterias de filme fino anteriormente fabricadas e testadas [2]	11
Tabela 4 – Principais características das baterias existentes no mercado[6], [15]–[17]	12
Tabela 5 – Propriedades dos Principais materiais utilizados como cátodo.....	15
Tabela 6 – Comparação dos diferentes cátodos utilizados [16]	22
Tabela 7 – Amostras de Kapton® testadas e parâmetros dos testes	46
Tabela 8 – Valores de rugosidade das diferentes amostras antes e depois da deposição de Si_3N_4	53
Tabela 9 – Valores percentuais de aumento da área de superfície antes e depois da deposição de Si_3N_4	53
Tabela 10 – Especificações das deposições realizadas	74
Tabela 11 – Especificação dos constituintes da bateria de íons de lítio fabricada	77

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas

AFM – *Atomic Force Microscopy* – Microscopia de força atômica

CVD – *Chemical Vapor Deposition* – Deposição de vapor por via química

CMOS – *Complementary Metal-Oxide Semiconductor* – Semicondutor de óxido-metal complementar

DC – *Direct Current* – Corrente contínua

DEI – Departamento de Eletrônica Industrial

EUA – Estados Unidos da América

EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy* – Espectroscopia de impedância eletroquímica

E-Beam – Evaporação por feixe de elétrons

HT-LiCoO₂ – *High Temperature Lithium Cobalt Oxide* – Fase de alta temperatura de óxido de lítio e cobalto

LT-LiCoO₂ – *Low Temperature Lithium Cobalt Oxide* – Fase de baixa temperatura de óxido de lítio e cobalto

MEMS – *Micro Electro Mechanical Systems* – Sistemas micro eletromecânicos

ORNL – *Oak Ridge National Laboratory*

OCP – *Open Circuit Potential* – Potencial em circuito aberto

PVD – *Physical Vapor Deposition* – Deposição de vapor por via física

RF – *RadioFrequency* – Radiofrequência

RFID – *RadioFrequency IDentification* – Identificação por radiofrequência

Sccm – *Standard Cubic Centimetres per Minute* – Centímetros cúbicos por metro padrão

SEM – *Scanning Electron Microscopy* – Microscopia eletrônica de varrimento

XRD – *X-Ray Diffraction* – Difração de raios-X

Símbolos Químicos

Ar – Árgon

B – Boro

Cu – Cobre

Ge – Germânio

He – Hélio

Li – Lítio

LiCoO₂ – Óxido de lítio e cobalto

LiMn₂O₄ – Óxido de lítio e manganésio

LiFePO₄ – Fosfato de lítio e ferro

LiPON – Oxinitreto de fósforo e lítio

Mn – Manganésio

Mo – Molibdénio

N – Azoto

Ni – Níquel

Ne – Néon

P – Fósforo

Pt – Platina

S – Enxofre

Si – Silício

Si₃N₄ – Nitreto de Silício

Sn – Estanho

Ti – Titânio

V – Vanádio

W – Tungsténio

Múltiplos e Submúltiplos

k – Kilo – $\times 10^3$

c – Centi – $\times 10^{-2}$

m – Mili – $\times 10^{-3}$

μ – Micro – $\times 10^{-6}$

n – Nano – $\times 10^{-9}$

Å – Angström – $\times 10^{-10}$

Unidades

A – Ampere – Intensidade de Corrente Elétrica

°C – Graus Celsius – Temperatura

g – Grama – Massa

eV – Eletrão Volt – Energia

h – Horas – Tempo

hz – Hertz – Frequência

J – Joule – Energia

m – Metro – Distância

S – Siemens – Condutividade Iônica

s – Segundos – Tempo

Scm – *Standard Cubic Centimetres per Minute* – Fluxo

V – Volt – Diferença de Potencial Elétrico

W – Watt – Potência

Ω – Ohm – Resistividade Elétrica

1 Introdução

Neste capítulo será feita uma breve introdução ao documento da dissertação, na qual vão ser explicados os objetivos do trabalho, as razões que motivaram a sua realização e o seu enquadramento. Por fim será explicitada a estrutura do documento e o conteúdo de cada capítulo.

1.1 Enquadramento

Esta dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular intitulada “*Dissertação*”, do 5º ano do curso “*Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores*” da Universidade do Minho. Esta unidade curricular promove o pensamento criativo e ajuda a desenvolver capacidades para a resolução de problemas através da realização de um projeto de investigação desenvolvido ao longo de um ano.

Este documento vem dar continuidade ao trabalho desenvolvido nas dissertações intituladas: “*Deposição e Caracterização de Filmes Finos para Baterias de Lítio em Estado Sólido*”, “*Bateria de Lítio em Filme Fino – Fabrico e Caracterização de Novos Materiais para Utilização no Ânodo*”, “*Bateria de Lítio em Filme Fino – Fabrico e Caracterização do Cátodo em Substrato Flexível*” e “*Fabrico e Caracterização de Microbaterias em Estado Sólido*” realizadas na Universidade do Minho, tendo em vista uma melhoria das características de uma bateria de lítio de filme fino.

1.2 Motivação

Cada vez mais a eletrónica tem vindo a ser indispensável na vida do homem, com os dispositivos como *smartphones*, *tablets* e computadores que estão em constante evolução para satisfazer as várias necessidades das pessoas. À medida que vão evoluindo, estes estão também a sofrer miniaturização e, sendo estes dispositivos alimentados por

Capítulo 1 – Introdução

baterias, estas têm que acompanhar a miniaturização dos dispositivos nas quais estão inseridos.

As baterias de filme fino possuem espessuras na ordem de poucos micrómetros, e são por isso uma boa solução para dispositivos portáteis. Um dos maiores problemas deste tipo de baterias está relacionada com a durabilidade, visto que as baterias existentes no mercado apresentam poucos ciclos de carga/descarga, o que se torna um entrave na autonomia do dispositivo.

Com esta dissertação pretende-se investigar processos de melhoria da capacidade e durabilidade das baterias de lítio de filme fino, passando pelo aumento dos números de ciclos de cargas/descargas que as baterias conseguem realizar até à sua degradação, bem como o aumento da capacidade das mesmas.

1.3 Objetivos

Esta dissertação irá incidir na deposição e caracterização do óxido de lítio e cobalto ($LiCoO_2$) em substrato flexível (Kapton®) e a sua posterior utilização como cátodo de uma bateria de lítio de filme fino recarregável e flexível como ilustrada na **figura 1**.

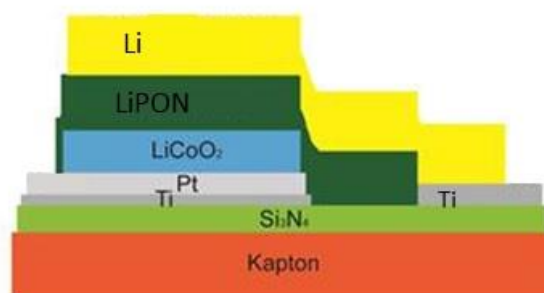


Figura 1 – Ilustração da bateria que se pretende fabricar

O $LiCoO_2$ é um dos materiais mais utilizados como cátodo em microbaterias de lítio recarregáveis, pois apresenta uma elevada capacidade teórica ($64 \mu Ah/cm^2 \mu m$) e tem um elevado desempenho ao longo dos ciclos de carga/descarga mantendo a sua capacidade em cerca de 80 – 90 % até 500 ciclos de carga/descarga [2]. Atualmente a

Capítulo 1 – Introdução

maior desvantagem deste tipo de baterias é a capacidade reduzida, bem como o reduzido número de ciclos de carga/descarga que estas são capazes de realizar. O objetivo desta dissertação será, assim, testar alguns processos que permitam melhorar estes parâmetros.

Atualmente estão em investigação formas de fabricar baterias de modo a torná-las mais flexíveis. Há várias maneiras de conseguir esse objetivo como a utilização de materiais flexíveis, como eletrólitos sólidos flexíveis; elétrodos à base de nanotubos de carbono ou grafeno. Outro método consiste na utilização de materiais compostos em suporte flexível, como suportes à base de celulose ou materiais têxteis; incorporação de polímeros e baterias flexíveis do tipo *cable/wire* [3], [4]. A técnica utilizada nesta dissertação foi a utilização de um polímero flexível como substrato, o *Kapton*®.

Um desses processos consiste na tentativa de obter filmes de $LiCoO_2$ com uma determinada orientação estrutural a temperatura reduzida (~ 400 °C), temperatura esta compatível com o substrato flexível de *Kapton*®. Para isso recorreu-se, a dois tipos de tratamento térmico: recozimento dos filmes de $LiCoO_2$ num forno convencional e, recozimentos dos filmes de $LiCoO_2$ por via laser (processo designado de *laser annealing*). Outro processo consiste na tentativa de aumentar a área de contacto entre os vários filmes constituintes de uma bateria (sem aumentar as dimensões da bateria), através da incidência do feixe laser (variando o número de pulsos e a densidade de energia do feixe) num substrato de *Kapton*®. Para além disto, o ânodo de lítio foi substituído pelo ânodo de germânio que possui uma elevada capacidade gravimétrica (1384 mAh/g) [1], uma elevada difusão de iões lítio (400 vezes mais do que o silício), melhor capacidade de inserção/extração de iões de lítio e consegue suportar elevadas taxas de carga/descarga que conduzem a um melhor desempenho na ciclagem da bateria.

A metodologia do trabalho consistirá, assim, na:

- Caracterização estrutural do cátodo $LiCoO_2$;
- Deposição de todos os materiais necessários à estrutura da bateria;
- Caracterização eletroquímica da bateria fabricada através de medidas de potencial em circuito aberto, ciclos de carga/descarga, e de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando o potencióstato *Gamry 600*.

1.4 Estrutura do Documento

No primeiro capítulo é realizada uma breve introdução ao documento de dissertação que passa por fazer um enquadramento acerca do trabalho desenvolvido, as motivações para a sua realização, os objetivos que se pretendem alcançar e, por fim, explicitar a estrutura da tese, indicando o que estará presente em cada capítulo.

O segundo capítulo irá apresentar uma revisão do trabalho efetuado na área, bem como uma breve história acerca de baterias e baterias de filme fino, com algum ênfase nos diferentes materiais utilizados no cátodo por outros investigadores, tentando demonstrar a razão das escolhas efetuadas para o trabalho desta dissertação.

No terceiro capítulo constará uma explicação dos fundamentos teóricos acerca de baterias, a função de cada um dos constituintes, a diferença entre uma bateria convencional e uma bateria de estado sólido e o funcionamento de uma bateria de íons de lítio.

O quarto capítulo irá fornecer uma descrição dos diferentes processos de fabrico e de caracterização de filmes finos, bem como das técnicas para a caracterização eletroquímica da bateria final.

No quinto capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos, no que respeita aos filmes finos de $LiCoO_2$ e às diferentes estruturas das baterias fabricadas, fornecendo explicações para a necessidade das várias mudanças efetuadas. Primeiro houve a necessidade de estudar as características óticas e estruturais do substrato de *Kapton*[®] e dos filmes de $LiCoO_2$, respetivamente, o que segue em boa aproximação, a ordem cronológica da obtenção de informação contida nesta tese. Com base nos resultados obtidos, prosseguiu-se para o fabrico e caracterização das baterias.

Por último, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões principais desta tese, assim como algumas ideias para trabalho futuro no âmbito deste tema. No final da tese encontra-se a lista das referências bibliográficas aqui utilizadas.

2 Estado da Arte

No presente capítulo será mencionada uma breve história das baterias e da tecnologia de baterias de lítio em filme fino, uma revisão bibliográfica acerca do trabalho desenvolvido neste campo, com algum relevo para a razão da escolha dos diferentes materiais utilizados e o trabalho realizado por investigadores no âmbito de realizar ciclos de carga/descarga em baterias com uma topologia semelhante à realizada no âmbito desta dissertação.

2.1 História das Baterias

Desde o início do desenvolvimento da tecnologia que levou à criação das baterias de filme fino, houveram diferentes marcos a apontar aquando do descobrimento de diferentes tecnologias. A **tabela 1** apresenta uma pequena cronologia dos diferentes descobrimentos e invenções na tecnologia das baterias desde o estabelecimento do estudo da eletroquímica até à comercialização das primeiras baterias de filme fino.

Ano	Inventor	Atividade
1600	William Gilbert (Inglaterra)	Estabeleceu o estudo da eletroquímica
1771	Luigi Galvani (Itália)	Descobriu a “eletricidade animal”
1800	Alessandro Volta (Itália)	Inventou a bateria elétrica
1802	William Cruickshank (Inglaterra)	Primeira bateria elétrica com capacidade para ser produzida em massa
1820	André-Marie Ampère (França)	Eletricidade através de magnetismo
1833	Michael Faraday (Inglaterra)	Anúncio da lei Faraday

Capítulo 2 – Estado da Arte

1836	John F. Daniell (Inglaterra)	Invenção da bateria de Daniell
1844	Grove (País de Gales)	Invenção da bateria de Grove
1859	Gaston Planté (França)	Invenção da bateria de ácido-chumbo (1ª bateria recarregável)
1866	Georges Leclanché (França)	Invenção da bateria de Leclanché (carbono-zinco)
1899	Waldmar Jungner (Suécia)	Invenção da bateria de níquel-cádmio
1901	Thomas A. Edison (EUA)	Invenção da bateria de ferro-níquel
1932	Shlecht & Ackermann (Alemanha)	Invenção do aglomerado de placas
1947	Georg Neumann (França)	Selou com sucesso a bateria de níquel-cádmio
1949	Lewis Urry, Eveready Battery	Invenção da primeira bateria alcalina
1960s		Desenvolvimento da primeira bateria alcalina
1970s	Union Carbide (EUA)	Desenvolvimento da bateria de ácido-chumbo regulada por válvulas
1990		Comercialização da bateria de níquel-hidreto metálico
1991	Sony (Japão)	Comercialização da bateria de íons de lítio
1994	Bellcore (EUA)	Comercialização da bateria de íons de lítio de polímeros
2009	Cymbet (EUA)	Comercialização de baterias de lítio em estado sólido

Tabela 1 – Cronologia da tecnologia das baterias [5],[6]

Capítulo 2 – Estado da Arte

As primeiras experiências na eletroquímica nasceram fortuitamente em 1771 através de *Luigi Galvani*, durante experiência com pernas de rã penduradas em ganchos de metal e frascos de *Leyden* [7],[8]. Após uma faísca vinda do frasco que atingiu uma das pernas fazendo o músculo contrair, *Galvani* teorizou que deveria haver uma relação entre a eletricidade e a vida.



Figura 2 – Ilustração da experiência de *Galvani* e seu retrato [8]

Isto levou a que se efetuassem diferentes experiências que em 1791 culminaram com a teorização da “eletricidade animal” que não desaparece após a morte de um ser vivo ficando assim armazenada no corpo deste [7],[9].

No seguimento da teoria de *Galvani*, *Alessandro Volta* descobriu que foram os metais que seguravam as pernas da rã e não os músculos que produziram a electricidade [8]. Em 1799, inventou a primeira bateria elétrica, mas só em 1800 comunicou a descoberta à *Royal Society* de Londres [9],[10]. Esta foi descoberta quando *Volta* conduziu uma experiência com várias taças de água salgada, nas quais tinha introduzido faixas de estanho e faixas de cobre em taças intercaladas. A experiência consistiu em ligar um condutor elétrico à faixa de estanho de uma ponta e à faixa de cobre da outra. *Volta* reparou que se criou um potencial elétrico devido às reações químicas que aconteciam [7].



Figura 3 – Ilustração da experiência de *Volta* [5]

Capítulo 2 – Estado da Arte

Em 1802, *William Cruickshank*, inventou a primeira bateria capaz de ser produzida em massa. A descoberta foi feita ao dispor folhas de cobre junto com folhas de zinco dentro de uma caixa de madeira selada com cimento. As folhas estavam colocadas em ranhuras que as mantinham na posição certa. Por fim, como eletrólito a caixa pode ser preenchida com uma solução salina ou ácido diluído [11].

Em 1820, após experiências de *Ersted* que observou o efeito da corrente em agulhas magnéticas, *Ampère* descobriu as leis que deram origem à criação de eletricidade através de magnetismo [12] e em 1831 *Faraday* estabeleceu a lei de *faraday*, após demonstrar que era possível produzir corrente elétrica através do movimento de um condutor elétrico à voltar de um campo magnético [7].

Os desenvolvimentos a nível de baterias chegaram quando o químico inglês *John Daniell*, desenvolveu uma bateria melhorada que produzia uma corrente mais constante comparada com o dispositivo de *Volta* em 1836 e mais tarde, em 1839, *Grove* desenvolveu a sua bateria de ácido nítrico [12].

Até esta altura apenas existiam baterias primárias (não recarregáveis) até que, em 1859, *Gaston Planté* inventou a primeira bateria secundária (recarregável), a bateria de ácido-chumbo [5].

Em 1866 foi patenteada uma nova bateria por *Georges Leclanché* que utilizava um cátodo de carbono e um ânodo de zinco dentro de um vaso poroso imerso numa solução de cloreto de amónio. Foi a primeira bateria a ser amplamente utilizada, com aplicações como a telegrafia e telefone, em que na altura, o equipamento necessitava de uma bateria própria [8].

Waldmar Junger inventou a bateria de níquel-cádmio, em que o níquel é o cátodo e o cádmio o ânodo em 1899 [5]. É uma bateria capaz de funcionar em boas condições sobre condições extremas, apesar de ser necessário utilizá-la regularmente e não deixar muito tempo a carregar, sob perigo de se criarem cristais nas células elétricas (o chamado efeito de memória) fazendo assim perder capacidade de funcionamento [8]. Dois anos depois, *Thomas Edison* substituiu o ânodo de cádmio por ferro [5] de forma a tentar encontrar uma maneira de produzir baterias mais leves, mais fiáveis e pelo menos três vezes mais poderosas que baterias que as convencionais de ácido-chumbo de modo a poder utilizar em carros elétricos [8].

Capítulo 2 – Estado da Arte

Apesar das boas indicações dadas pelas baterias de níquel-cádmio e níquel-ferro, estas eram demasiado pesadas e os materiais demasiado caros para ser utilizada em aplicações práticas. Apenas em 1932, após a invenção do aglomerado de placas pela empresa alemã *Shlecht and Ackermann*, foi possível ocorrer desenvolvimentos neste campo. Foi em 1947 que ficou concluída uma bateria de níquel-cádmio selada passível de ser utilizada em resultados práticos [11].

Aquando do seu trabalho para a *Eveready Battery*, um departamento de *Union Carbide*, em 1949 *Lewis Urry* desenvolveu a primeira bateria alcalina que tem uma durabilidade cinco a oito vezes maior que a sua predecessora, a bateria de zinco e carbono [8]. Nas seguintes décadas, mais avanços foram alcançados por investigadores e cientistas ligados à *Union Carbide* com a comercialização da bateria alcalina, desenvolvimento da bateria de chumbo e ácido regulada por válvulas e a invenção da bateria de níquel e hidreto metálico [5].

Em 1991 a *Sony* introduziu no mercado as baterias de lítio ao utilizar ânodos com ligas de carbono e lítio e o cátodo de $LiCoO_2$ como fonte de iões [13].

A **tabela 2** apresenta algumas características das principais baterias inventadas.

	Níquel-Cádmio	Níquel-Hidreto Metálico	Chumbo-Ácido	Iões de Lítio	Iões de Lítio de Polímero
Densidade de Energia Gravimétrica (Wh/kg)	45 – 80	60 – 120	30 – 150	110 – 160	100 – 130
Tempo de Vida (numero de ciclos)	1500	300 – 500	200 – 300	500 – 1000	300 – 500
Auto descarga/mês (%)	20	30	5	10	~10
Tensão Nominal (V)	1.25	1.25	2	3.6	3.6
Temperatura de Operação (°C)	-40 – 60	-20 – 60	-20 – 60	-20 – 60	0 – 60
Manutenção	30 – 60 dias	60 – 90 dias	3 – 6 meses	–	–
Tempo de Recarga (h)	1	2 – 4	8 – 16	2 – 4	2 – 4

Tabela 2 – Diferentes baterias e suas características[5]

2.2 Baterias de Filme Fino

As baterias de filme fino em estado sólido surgiram em 1982 através da empresa *Hitachi* no Japão [2]. Era composta por um ânodo de lítio metálico, um cátodo de TiS_2 e um eletrólito de $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$ [14]. Esta bateria possuía 4 mm de comprimento, 4 mm de largura e 1 mm de espessura. Gerava uma tensão de 2.5 V aos seus terminais e apresentava uma capacidade de $150 \mu Ah/cm^2$ [14]. Para a altura, em 1982, as baterias de filme fino não possuíam aplicações práticas devido à capacidade reduzida, logo não teve muito sucesso [15]. Apesar disso, a *Hitachi* foi a primeira empresa a colocar baterias de estado sólido no mercado [2].

Em 1990, a *Sony* desenvolveu a primeira célula eletroquímica com eletrólito sólido, ânodo de carbono e cátodo de $LiCoO_2$ e foram introduzidas no mercado em 1991[13]. As baterias de íons de lítio apresentam um potencial três vezes superior às baterias alcalinas e densidades de energia gravimétrica duas a três vezes superior às de baterias de níquel-cádmio. Tornaram-se por isso ideais para utilização em dispositivos portáteis [16].

Em 1991, no *Oak Ridge National Laboratory (ORLN)*, foi descoberto que fazendo *RF Sputtering* num alvo de Li_3PO_4 numa atmosfera de N_2 , se obtinha o *LiPON* [2]. Este material possuía uma boa condutividade iônica e tinha um bom coeficiente de difusão de íons. A descoberta deste eletrólito permitiu a realização de baterias de lítio de filme fino excepcionalmente estáveis ao longo de 1000 ciclos de carga/descarga [17]. Além do eletrólito de *LiPON*, as baterias fabricadas eram normalmente constituídas por um cátodo cristalino, como por exemplo $LiCoO_2$ ou $LiMn_2O_4$ e um ânodo de lítio metálico. Ao utilizar um cátodo cristalino em detrimento de um amorfo há um aumento de 30 % de capacidade na bateria, assim como uma reduzida perda de capacidade ao longo dos ciclos de carga/descarga [18].

Nos anos 80, a empresa *Union Carbide Corporation and Everyday Battery Co, Ltd* desenvolveu baterias de lítio em estado sólido. Contudo, Apenas nos anos 90 conseguiram melhoramento de forma a alcançar mais de 1000 ciclos entre 1.5 e 2.8 V com uma densidade máxima de $135 \mu A/cm^2$. Outra empresa, a *Bellcore* produziu baterias em estado sólido e conseguiram obter mais de 150 ciclos, uma tensão entre 3.5 e 4.3 V e uma densidade energética de $70 \mu A/cm^2$ [15].

Capítulo 2 – Estado da Arte

Na **tabela 3** estão apresentadas algumas das baterias produzidas em diferentes laboratórios e empresas.

Ânodo	Eletrólito	Cátodo	Tensão de Operação (V)	Corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Capacidade
Li	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$	TiS_2	2.5	16	45 – 150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$	TiS_2	2.5	16 – 30	–
Li	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$	$\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	1.8 – 2.2	16	60 – 92 Ah/ cm^2
Li	LiBO_2	In_2Se_3	1.2	0.1	–
Li	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	TiS_xO_y	2.6	1 – 60	40 – 15 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$	2.8 – 3.1	0.5 – 2	–
LiV_2O_5	LiPON	V_2O_5	3.5 – 3.6	10	6 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
V_2O_5	LiPON	LiMn_2O_4	3.5 – 1	>2	18 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li/LiI	$\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$	TiS_2	1.8 – 2.8	300	70 mAh/ cm^3
Li	LiBP, LiPON	LiMn_2O_4	3.5 – 4.5	70	100 mAh/g
Li	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,3}\text{O}_{5,36}$	$\text{MoO}_{2,89}$	2.8	20	60 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,3}\text{O}_{5,36}$	LiMn_2O_4	3.5 – 5	10	33.3 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	LiPON	LiMn_2O_4	4.5 – 2.5	2 – 40	11 – 81 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Cu	LiPON	LiCoO_2	4.2 – 3.5	1 – 5	130 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	LiPON	LiCoO_2	4.2 – 2.0	50 – 400	35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	LiPON	$\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$	4 – 3.5	1 – 10	100 mAh/g
Li	LiPON	LiMn_2O_4	4 – 5.3	10	10 – 30 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li	LiPON	$\text{Li-V}_2\text{O}_5$	1.5 – 3	2 – 40	10 – 20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
SiSnON	LiPON	LiCoO_2	2.7 – 4.2	~5000	340 – 450 mAh/g
Li	LiPON	LiMn_2O_4	4.3 – 3.7	~800	45 $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m})$
SnO	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,3}\text{O}_{5,36}$	LiCoO_2	2.7 – 1.5	10 – 200	4 – 10 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$

Tabela 3 – Baterias de filme fino anteriormente fabricadas e testadas [2]

Atualmente, a investigação das baterias de filme fino está a direcionar-se para o uso de materiais nanoestruturados. A empresa *Amprius* concebeu uma bateria com um ânodo de nanofios de silício. Esta bateria apresenta uma capacidade 10 vezes superior às baterias existentes no mercado [17]. Em 2011, a *LG Chem* anunciou uma bateria cujo ânodo era composto por nanotubos de silício e germânio, a qual também apresentava uma maior capacidade em relação às baterias de filme fino tradicionais [17].

Atualmente, já existem algumas empresas que fabricam e comercializam baterias de lítio de filme fino, como as empresas *Cymbet*, *Infinite Power Solutions*, *Front Edge* e *STMicroelectronics* [6], [15]–[17]. As duas primeiras utilizam a tecnologia do *ORNL* na constituição das baterias: um eletrólito de *LiPON*, ânodo de lítio metálico e um cátodo cristalino de *LiCoO₂* [16]. Na **tabela 4** são apresentadas as principais características das baterias com melhores características eletroquímicas de cada uma destas quatro empresas. A bateria da *Cymbet* é o modelo *CBC050-M8C* da gama *EnerchipTM*, da *Infinite Power Solutions* é o modelo *MEC-225* da gama *Thinergy*. Quanto à *STMicroelectronics*, são apresentados os valores do modelo *EFL700A39* da gama *EnFilmTM* e o modelo apresentado da *Front Edge* faz parte da gama *NanoEnergy*.

	Tensão Nominal (V)	Capacidade	Ciclos de Carga/Descarga
Cymbet	3.8	50 µAh	>5000
Infinite Power Solutions	4.1	2 mAh	>60000
STMicroelectronics	3.6 – 4.2	700 µAh	>1000
Front Edge	4.2	5 mAh	-

Tabela 4 – Principais características das baterias existentes no mercado[6], [15]–[17]

2.3 Materiais do Cátodo

A escolha do cátodo a utilizar deve ter em conta o material utilizado como ânodo. No caso de o ânodo não ser o lítio, e a bateria funcionar como bateria de íões de lítio, o cátodo deve ser a fonte de íões de lítio para o sistema [2]. Em baterias com ânodo de lítio não existe este requisito.

Os materiais mais utilizados como cátodo de baterias de lítio estão representados neste subcapítulo.

2.3.1 Pentóxido de Vanádio (V_2O_5)

O V_2O_5 é um material muito utilizado devido ao seu baixo custo, existência de muita matéria-prima e boas características de segurança, quando comparado com outros materiais de cátodo como o $LiCoO_2$ e o $LiNiO_2$ [19]. Porém, uma densidade de energia gravimétrica de apenas 442 Wh/kg e uma tensão em aberto em relação ao lítio metálico entre 3 e 3.7 V [16] são duas grandes desvantagens. Apresenta, portanto, uma baixa capacidade e condutividade e a sua estabilidade estrutural é limitada [19].

2.3.2 Óxido de Lítio e Cobalto ($LiCoO_2$)

O $LiCoO_2$ foi descoberto por John Goodenough em 1980 [20]. O material é bastante utilizado como cátodo em baterias de filme fino devido à sua alta densidade de energia gravimétrica teórica de 1.11 kWh/kg [20], tensão em aberto em relação ao lítio que pode, teoricamente, chegar aos 4,7 V [16], capacidade teórica de 272 mAh/g [19] e boa retenção de capacidade (entre 80 e 90 %) ao longo de até 500 ciclos de carga/descarga [2]. A característica mais especial deste material é o facto de baterias com este material terem efeitos negligenciáveis de auto-descarga, podendo uma bateria de filme fino que utiliza este cátodo durar três anos completamente carregada [19].

O $LiCoO_2$ pode ser apresentado em duas fases: estrutura cristalina $LT-LiCoO_2$ (baixa temperatura) e $HT-LiCoO_2$ (alta temperatura). A utilização deste material e a realização de um tratamento térmico posterior pode permitir atingir a fase cristalina $HT-$

$LiCoO_2$. Apesar de ser necessário o recozimento a temperaturas muito elevadas, esta fase cristalina é a que melhor desempenho apresenta a nível de difusão de iões de lítio [6].

2.3.3 Óxido de Lítio e Manganésio ($LiMn_2O_4$)

O $LiMn_2O_4$ é um material muito atrativo para utilização como cátodo e tem sido muito estudado devido principalmente a vantagens de foro ecológico e económico, bem como a uma preparação relativamente fácil do material [2]. Uma bateria com este cátodo pode ter uma capacidade de 190 Ah/kg, e 99.9 % pode ser utilizada nos ciclos de carga/descarga, apresentando uma tensão aos seus terminais entre 2 a 4.25 V [6].

Contudo tem uma desvantagem bastante séria. Antes de ciclos de carga/descarga, a sua estrutura é cúbica. Esta é destruída durante os ciclos devido a distorção *Jahn-Teller* [19]. Graças a isto, as baterias com cátodos deste material apresentam uma perda de capacidade e um tempo de vida muito reduzido devido a essas perdas.

2.3.4 Óxido de Lítio e Níquel ($LiNiO_2$)

Este material é atrativo devido ao facto de ser mais barato que o $LiCoO_2$ e possuir uma potencial *redox* mais alto que este [19]. Possui uma capacidade maior que 130 mAh/g quando carregado a 4.2 V [21]. A sua estrutura é similar à do $LiCoO_2$, porém é mais económico e não oferece tantos problemas a nível de oxidação[2]. Apesar disso, a capacidade do material vai desvanecendo após vários ciclos de carga/descarga, devido à migração de iões de níquel. Isto faz com que a difusão de iões de lítio durante as reações *redox* seja obstruída [19]. Graças a isto, a performance de baterias que utilizam este material apresenta uma pior performance de ciclagem comparativamente às baterias que utilizam $LiCoO_2$ [22]. Este efeito deve-se ao facto de o $LiNiO_2$ necessitar de um tratamento térmico acima de 600 °C para se obter uma cristalização aceitável. Este tratamento provoca o desajustamento na distribuição do lítio e, conseqüentemente o desgaste ao longo dos ciclos de carga/descarga [6].

De forma a melhorar a performance do $LiNiO_2$, é possível utilizar elementos de dopagem do material. Porém, isto produz problemas ao nível da segurança da bateria [19].

2.3.5 Fosfato de Ferro e Lítio ($LiFePO_4$)

O $LiFePO_4$ foi descoberto e anunciado pelo grupo de pesquisa de *John Goodenough* em 1996 e não contem os problemas presentes em materiais como o $LiCoO_2$ e $LiNiO_2$ como elevado custo, toxicidade, desvantagens a nível de segurança e instabilidade eletroquímica [23]. Este é um candidato muito promissor para cátodo de baterias de lítio devido à sua densidade energética relativamente alta (130 mAh/g a 60 °C), baixo custo, boas características a nível de segurança e estabilidade térmica [23], [24]. Porém, este material possui uma baixa condutividade elétrica, o que se torna num grande entrave na sua utilização como cátodo numa bateria [24].

Huang, et al., demonstraram que reduzindo o tamanho das partículas e dopando-o com outro material era possível aumentar a resposta eletroquímica do $LiFePO_4$, aumentando o seu tempo de vida após ciclagem e capacidade teórica para 165 mAh/g [19], [25] fazendo deste material um bom candidato para a utilização em baterias de lítio.

Material	Capacidade Teórica	Tensão Em Aberto Em Relação Ao Lítio Metálico
V_2O_5	300 mAh/g [26]	3,7 V
$LiCoO_2$	272 mAh/g	4,7 V
$LiMn_2O_4$	190 mAh/g	4,25 V
$LiNiO_2$	130 mAh/g	4,2 V
$LiFePO_4$	165 mAh/g	3,2 V [27]

Tabela 5 – Propriedades dos Principais materiais utilizados como cátodo

2.4 Materiais do Ânodo

O material mais amplamente utilizado como ânodo em baterias de lítio é o lítio metálico devido à sua capacidade teórica de 3860 mAh/g [21]. Contudo, apresentam a desvantagem de ocorrer a formação de fibras de lítio, denominadas dendrites, que diminuem consideravelmente o seu tempo de vida ao fim de alguns ciclos de

carga/descarga [17]. Com isto em mente, muitos materiais têm sido estudados para utilização como ânodo de baterias de lítio. Entre os mais atrativos encontram-se o silício e o germânio [17], [28].

2.4.1 Ânodos Baseados em Silício

O silício é um material muito atrativo para utilização como ânodo de baterias de lítio devido à sua elevada capacidade teórica de 4000 mAh/g [29]. *Bourderau, et al.*, utilizaram filmes de silício amorfo e um contra eletrodo de lítio e produziram uma capacidade de 1000 mAh/g durante os primeiros três ciclos de carga/descarga. Porém, após 20 ciclos, a performance da bateria diminuía drasticamente [29]. *Ohara, et al.*, produziram filmes de silício depositados num substrato de níquel, obtendo capacidades maiores que 3500 mAh/g, apesar de ocorrer uma grande perda de capacidade nos primeiros ciclos. [30]

O maior problema do silício deve-se ao facto de, durante a ocorrência de ciclos de carga/descarga, ocorrerem variações de volume até 400 %, devido à inserção e extração de lítio que acabam por destruir o filme [31]. *Chan, et al.*, reportaram a utilização de nanofios de silício que atingiram a capacidade teórica do silício e mantiveram-na perto de 75 % durante os ciclos de carga/descarga [31].

2.4.2 Ânodos Baseados em Germânio

O germânio tem sido estudado, principalmente, devido à sua capacidade gravimétrica teórica elevada de 1384 mAh/g [1], uma difusão de iões cerca de duas ordens de grandeza maior que a do silício e melhor capacidade de inserção/extração de iões lítio sem grandes variações de volume [17].

Laforge, et al., reportaram a utilização de germânio dopado de tipo-n com uma capacidade estável de ~1460 mAh/g com um aumento ao longo dos 180 primeiros ciclos de carga/descarga [28]. *Graetz, et al.*, utilizaram germânio amorfo em substrato de níquel e obtiveram uma capacidade de 1700 mAh/g durante 60 ciclos e nanocristais de germânio

com uma capacidade reversível até 1400 mAh/g com retenção de carga até 60 % nos primeiros 50 ciclos [32].

2.5 Ciclagem de Baterias com cátodo de $LiCoO_2$

O trabalho desta dissertação foca-se no fabrico e caracterização de filmes finos de $LiCoO_2$ para utilizar como cátodo de baterias. Para isso, foi estudada uma vasta bibliografia de maneira a conhecer as várias formas de potenciar a capacidade e tempo de vida de baterias com um cátodo deste material.

Song, et al., depositaram os filmes de $LiCoO_2$ e efetuaram um tratamento térmico de *Rapid Thermal Annealing* (RTA) a 520 °C durante 15 minutos. A bateria era composta por ânodo de lítio e eletrólito de $LiPON$ e durante a ciclagem, atingiu capacidades de 38.7 – 28.3 $\mu Ah/cm^2\mu m$ (cm^2 refere-se à área da superfície e μm refere-se à espessura da bateria) durante 1040 ciclos quando carregadas a 3 – 4.2 V [33]. *Kim, et al.*, realizaram também um RTA em filmes de $LiCoO_2$ depositados por *RF sputtering*. Foi realizado durante 20 minutos a 700 °C. A capacidade observada foi de 56.49 $\mu Ah/cm^2\mu m$ durante os primeiros ciclos de carga/descarga, quando carregados entre 3 e 4.2V [34]. *Park, et al.*, fabricaram duas baterias $Li/LiPON/LiCoO_2$ ligadas em paralelo com métodos PVD e utilizaram um PVD e utilizaram um RTA de 650 °C atingindo uma capacidade de 38.4 $\mu Ah/cm^2\mu m$ e uma densidade de corrente de 7.96 mA/cm² [35]. Estes reportaram também a utilização de diferentes pressões do gás durante a deposição e a realização de um *annealing* convencional a 400 °C e observaram, nos testes de XRD, o aumento dos picos correspondentes à fase cristalina *HT-LiCoO₂* enquanto ocorria a diminuição nos picos da fase *LT-LiCoO₂*. Nos testes de voltametria foram observados picos de 3.7 V para as reações de oxidação e redução. A bateria fabricada possuía uma capacidade de 38 $\mu Ah/cm^2\mu m$ [36].

As baterias com cátodos de $LiCoO_2$ atingem a sua máxima capacidade quando realizados tratamentos térmicos perto dos 700 °C. Porém, estas temperaturas são incompatíveis com os materiais utilizados, como o substrato de *Kapton*® que não aguenta temperaturas acima de 300 °C [37]. *Whitacre, et al.*, fabricaram baterias deste género sem ultrapassar esta temperatura e atingiram capacidades de 64 $\mu Ah/cm^2\mu m$, bastante perto

Capítulo 2 – Estado da Arte

dos $69 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ teóricos de cátodos de LiCoO_2 [37]. *Zhu, et al.*, reportaram o fabrico de baterias com o filme de LiCoO_2 depositado por *RF sputtering* a 400°C de temperatura e atingiram uma capacidade nos primeiros ciclos de carga de $54 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ com uma boa capacidade de retenção de corrente até 50 ciclos [38].

Bates, et al., fabricaram baterias com cátodo de LiCoO_2 com um *annealing* a 700°C . Apesar de a capacidade ser apenas $16 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, após 3500 ciclos, a perda de capacidade era negligenciável, menor que 0,8 % [39]. *Zhimin, et al.*, reportaram também uma bateria na qual realizaram *annealing* a 700°C e compararam com uma bateria sem tratamento térmico posterior. A bateria sem tratamentos térmicos apresenta uma capacidade de $\sim 27 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ e uma perda de capacidade de cerca de 40 % nos primeiros 25 ciclos de carga/descarga. Contudo, a amostra com tratamento térmico a 700°C apresentou uma capacidade de $47 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ com uma perda de capacidade também de $\sim 0,8\%$ por ciclo [40].

Kohler, et al., realizaram tratamentos térmicos por laser nos filmes de LiCoO_2 de forma a tentar obter a fase cristalina *HT-LiCoO₂* e comparar os resultados com os de uma amostra sem os tratamentos. Apesar de a capacidade inicial da amostra com tratamento por laser ser menor, a capacidade aumentou para $140 \text{mAh}/\text{g}$ após os primeiros 5 ciclos, diminuindo para $78 \text{mAh}/\text{g}$ ao fim de 100 ciclos [41].

3 Teoria das Baterias

O objetivo deste capítulo é fornecer uma explicação acerca dos fundamentos teóricos do funcionamento de uma bateria, bem como a função de cada um dos seus constituintes.

Será também explicado o conceito de bateria de íões de lítio e de baterias de lítio em filme fino.

3.1 Funcionamento da Bateria

Uma bateria é um dispositivo através do qual se torna possível o aproveitamento de energia libertada em reações químicas para conversão em energia elétrica [10].

Este tipo de dispositivos tem que satisfazer, essencialmente, 2 funções principais:

- Fornecimento portátil de energia elétrica;
- Armazenamento de energia proveniente de uma fonte externa.

As baterias consistem em dois eléctrodos de materiais diferentes e um eletrólito. Os eléctrodos devem ter elevada condução eléctrica [42] e capacidade de inserção e extração de íões [16]. O eletrólito deverá ter uma excelente condutividade iónica e uma resistência eléctrica muito elevada. O eléctrodo positivo é designado de cátodo e o eléctrodo negativo de ânodo.

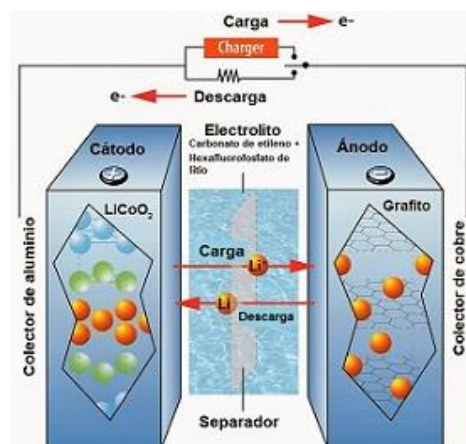


Figura 4 – Ilustração do processo de carga/descarga de uma bateria[70]

Na **figura 4** está ilustrada a forma como a bateria fornece corrente elétrica. Ao ligar um circuito externo à bateria, um elétron irá fluir pelos contactos elétricos, tornando as moléculas dos elétrodos iónicas. Isto é denominado como uma reação de oxidação. Os iões que resultam deste processo irão fluir através do eletrólito para o eléctrodo adjacente. A isto chama-se uma reação de redução [10]. A transferência de eletrões entre elétrodos produz as reações de oxidação/redução (ou redox). Nestas reações, o ânodo cede eletrões, tornando-se o redutor e o cátodo recebe os eletrões cedidos, tornando-se no oxidante [16]. Para ocorrerem estas reações, os elétrodos devem ser de diferentes materiais com diferentes potenciais químicos [16], [42].

Há elétrodos reversíveis e capazes de tanto receber como ceder eletrões. Uma bateria com dois elétrodos reversíveis torna-se recarregável. Quando se fornece energia a um circuito externo através destas reações, está a ocorrer a descarga da bateria [42]. A recarga é possível se for aplicada à bateria uma tensão superior à sua tensão de circuito aberto, forçando os eletrões e os iões a voltarem para o ânodo da bateria [16], [17], [42].

3.2 Baterias de Lítio

Baterias de lítio têm boas capacidades que as distinguem de outro tipo de baterias, como por exemplo [13]:

- Alta tensão de operação;
- Alta densidade energética (gravimétrica e volumétrica);
- Não tem efeito de memória;
- Baixa taxa de auto-descarga (menos de 10 % por mês);
- Operam sobre uma vasta gama de temperaturas.

Porém, apresentam alguns inconvenientes no seu desenvolvimento como [22]:

- Má performance após alguns ciclos de carga/descarga;
- Necessidade de muito tempo para recarregar;
- Características desvantajosas ao nível da segurança.

Capítulo 3 – Teoria das Baterias

A maior parte destes problemas deve-se ao facto de se formarem dendrites de lítio durante a ciclagem que penetram no separador e provocam curto-circuitos entre os elétrodos [22].

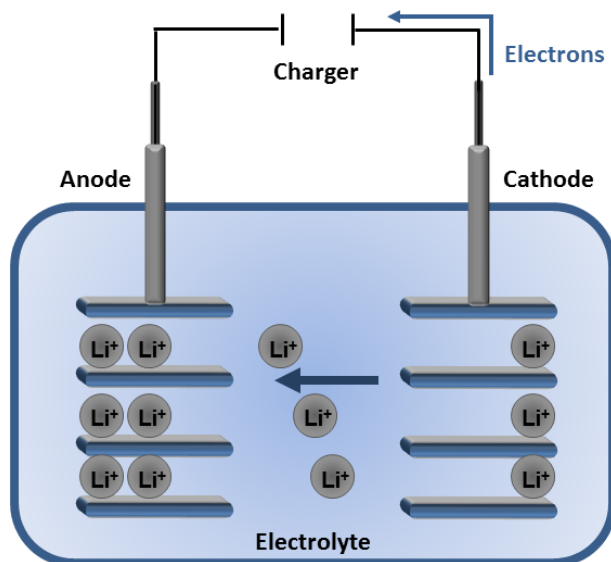


Figura 5 – Esquema de uma bateria recarregável de íons de lítio[43]

A figura 6 demonstra uma comparação entre os diferentes tipos de baterias a nível de densidade de potência e densidade energética. As baterias de lítio apresentam uma maior corrente e tempo de vida em relação às convencionais de níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico e chumbo ácido.

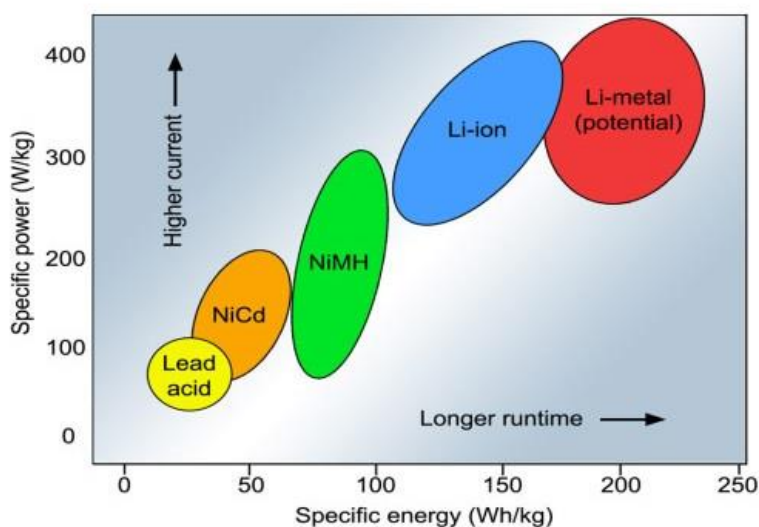


Figura 6 – Comparação das densidades de potência e energética dos diferentes tipos de bateria

3.2.1 Cátodo

O cátodo de uma bateria de lítio é onde ocorre a reação de redução, ou seja, durante a descarga de uma bateria, elétrons e iões são transferidos do ânodo para o cátodo.

A escolha dos materiais do cátodo possui um papel muito importante na bateria devido às suas características de oxidação e redução em baterias de lítio. Um bom cátodo deve ter algumas características chave de modo a serem usadas com sucesso neste tipo de baterias. Os materiais escolhidos devem ter comportamento reversível em relação ao lítio metálico, reagindo com rapidez tanto a inserir como a ceder iões de lítio, ou seja, serem bons condutores iónicos. Por outro lado, é necessária também uma excelente condutividade elétrica, ser electroquimicamente estáveis, terem um baixo custo e ter um baixo impacto ambiental [19]. Quanto maior a tensão em aberto do cátodo em relação a uma referência, maior será a tensão de funcionamento da bateria [16].

A **tabela 5** apresenta uma comparação dos diferentes materiais que costumam ser utilizados em cátodos de baterias de lítio e as suas principais características.

Material	Densidade de Energia Gravimétrica Teórica (Wh/kg)	Tensão Em Aberto Em Relação Ao Lítio Metálico (V)
<i>TiS₂</i>	473	2.1 – 2.5
<i>V₂O₅</i>	442	3 – 3.7
<i>LiCoO₂</i>	500	3.6 – 4.7
<i>LiMn₂O₄</i>	462	3 – 4.5

Tabela 6 – Comparação dos diferentes cátodos utilizados [16]

O material utilizado nas baterias desenvolvidas no trabalho desta dissertação foi o *LiCoO₂* e nesta tabela nota-se que é o material que melhores características apresenta a nível eletroquímico.

3.2.2 Ânodo

O ânodo é o elemento responsável onde ocorre a reação de oxidação, ou seja, é responsável pelo fornecimento de elétrons ao circuito ligado aos terminais da bateria, e pelo fornecimento de íões de lítio para o eletrólito [16]. É, por isso, necessária uma elevada condutividade elétrica e uma boa difusão de íões de lítio para o eletrólito. O ânodo deve ser constituído por um metal leve e facilmente oxidável [17].

O material mais utilizado para este efeito é o lítio metálico devido à sua elevada capacidade teórica de 3860 mAh/g [21]. Contudo, o facto de ter uma temperatura de fusão baixa (180.7 °C) [17], ser muito reativo com a atmosfera e ocorrer a formação de dendrites de lítio durante os ciclos de carga/descarga faz com que se levantem problemas ao nível da segurança. Outros materiais têm sido investigados para a utilização no ânodo da bateria e no decorrer deste trabalho, o material utilizado para o fabrico de uma bateria foi o germânio metálico devido à sua capacidade gravimétrica teórica elevada (1384 mAh/g) [1], elevada difusão de íões, melhor capacidade de inserção/extração de íões lítio e o facto de conseguir suportar elevadas taxas de carga/descarga conduzindo a um melhor desempenho na ciclagem da bateria.

3.2.3 Eletrólito

Numa bateria, o eletrólito desempenha a função de conduzir os íões de lítio entre ânodo e cátodo, isolar os contactos entre os dois eletricamente. Por isso, deve ser um excelente condutor iónico, ter uma resistividade elétrica muito elevada e ter um excelente contacto com os elétrodos [2].

Numa bateria convencional, o eletrólito encontra-se num estado líquido ou de gel. Os eletrólitos líquidos como o $LiClO_4$ apresentam condutividade iónica na ordem dos 10^{-3} S/cm [16]. Porém, o facto de estarem no estado líquido provoca inconvenientes ao nível da proteção, visto os eletrólitos serem normalmente soluções ácidas [5], [12] e passíveis de derrames tóxicos. A utilização de eletrólitos sólidos eliminou estes problemas e permitem uma miniaturização do tamanho da bateria [16].

O material mais utilizado como eletrólito em baterias de estado sólido é o $LiPON$ [13]. Tem uma excelente estabilidade eletroquímica, resistividade elétrica na ordem dos

Capítulo 3 – Teoria das Baterias

$10^{14} \Omega\text{cm}$ [6] e uma condutividade iónica na ordem dos 10^{-6} S/cm [16]. Apesar de um eletrólito líquido apresentar condutividades iónicas bastante mais elevadas, na ordem dos 10^{-2} S/cm , a possibilidade de integração do *LiPON* em processos de fabrico de microeletrónica faz com que este seja uma solução mais apetecível [16].

3.3 Baterias de Filme Fino Em Estado Sólido

O termo “Bateria de Estado Sólido“ designa baterias na qual todos os componentes se encontrem em estado sólido. Este tipo de baterias possui um eletrólito sólido, enquanto nas baterias convencionais se encontra no estado líquido ou gel.

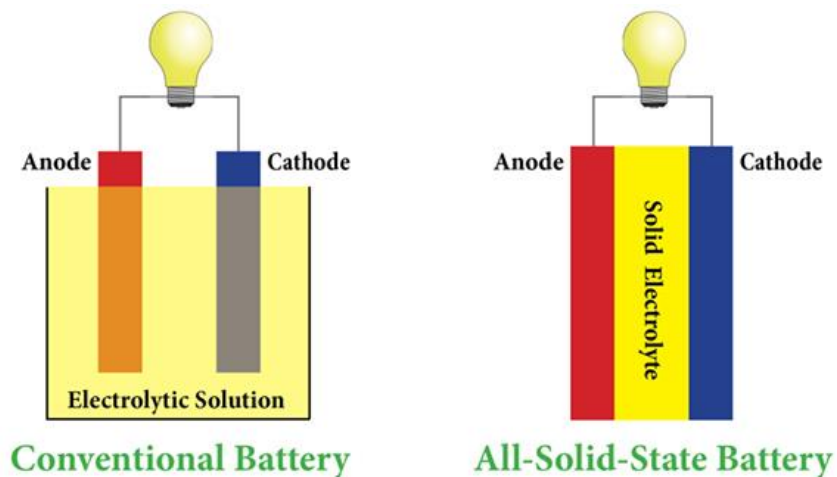


Figura 7 – Diferença entre baterias convencionais e baterias de estado sólido[44]

As baterias de estado sólido em filme fino apresentam algumas vantagens em relação às que possuem um eletrólito líquido, como [10]:

- Miniaturização;
- Maior Longevidade;
- Capacidade de operar numa maior gama de temperaturas;
- Menor volatilização, devido à inexistência de derrame de líquidos tóxicos.

Devido ao seu reduzido tamanho, este tipo de baterias pode ser utilizado em várias aplicações como sensores, *RFID tags*, *smart cards* [45], dispositivos *MEMS* e memórias *CMOS* [6].

Capítulo 3 – Teoria das Baterias

Funcionam como as baterias de lítio convencionais. Durante a descarga, os iões de lítio fluem do ânodo para o cátodo através do eletrólito sólido. Quando os elétrodos são reversíveis, a corrente flui no sentido contrário e os iões fluem de novo para o ânodo da bateria, recarregando a bateria. O potencial elétrico da bateria é determinado pelo potencial eletroquímico do lítio[45]

A constituição típica de uma bateria de filme fino está representada na **figura 8**. Os seus elementos constituintes são:

- Um substrato onde os filmes estão depositados;
- Filmes finos de metais com boa condutividade elétrica depositados como contactos elétricos;
- Um filme fino de um material com boa condutividade iónica e resistividade elétrica reduzida depositados como eletrólito;
- Filmes finos com boa capacidade de inserção e extração de iões e uma boa condutividade elétrica depositados como elétrodos;
- Encapsulamento protetor.

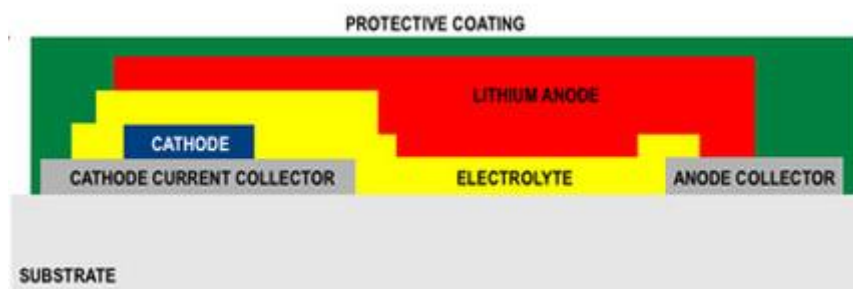


Figura 8 – Esquema de uma microbateria de filme fino[46]

A função do substrato é o suporte da estrutura da bateria e todos os elementos que a constituem [6]. Os contactos elétricos devem ser um material excelente condutor elétrico, pois a função deles é servir de acesso entre o circuito externo e os eletrólitos da bateria. É também essencial que os materiais possuam uma boa aderência aos restantes filmes finos.

A **figura 9** apresenta uma comparação entre a densidade de energia gravimétrica (densidade de energia por unidade de massa) e densidade de energia volumétrica (densidade de energia por unidade de volume) entre as baterias de lítio convencionais e

Capítulo 3 – Teoria das Baterias

as baterias de lítio em filme fino. As baterias de filme fino apresentam menor volume e menor massa para a mesma energia em relação às baterias convencionais de lítio.

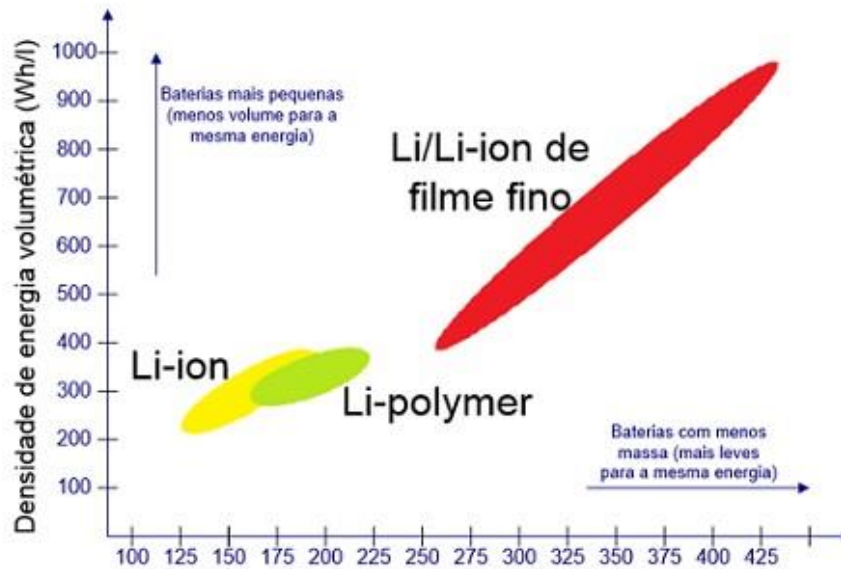


Figura 9 – Comparação das densidades energéticas gravimétrica e volumétrica dos diferentes tipos de baterias de lítio[16]

4 Técnicas Experimentais de Fabrico e Caracterização

O presente capítulo tem como finalidade dar a conhecer as diferentes técnicas utilizadas no fabrico e caracterização dos diferentes filmes finos e da bateria final. Relativamente às técnicas de deposição, estas podem ser integradas em dois grandes grupos:

- Deposição física de vapores (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*) [47] que consiste na vaporização de um material sólido (por evaporação ou pulverização), onde o vapor condensa sobre a superfície do substrato formando um filme fino sólido [48].
- Deposição química de vapores (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), em que ocorre a deposição do filme a partir de reações químicas entre as substâncias gasosas presentes no reator sobre a superfície do substrato.

Nesta tese, os diferentes filmes que constituem a bateria foram produzidos por técnicas PVD (evaporação térmica, evaporação por feixe de eletrões (*E-beam*) e pulverização catódica com magnetron (*sputtering*).

4.1 Fabrico dos Filmes Finos

A deposição dos filmes finos constituintes da bateria foi realizada através de:

- Evaporação térmica;
- Evaporação por feixe de electrões (*e-beam*);
- Pulverização catódica com magnetron (*sputtering*).

A utilização destas técnicas exige uma atmosfera controlada, sendo todas as deposições realizadas em câmara de vácuo [48].

4.1.1 Evaporação Térmica

Com a evaporação térmica pretende-se obter um filme fino com a mesma composição do material a depositar [47].

Esta técnica consiste em evaporar ou sublimar um determinado material para um substrato através do seu aquecimento em condições de vácuo [49]. A sublimação do material forma vapores, que após condensação num substrato, irão formar um filme fino do material pretendido [16].

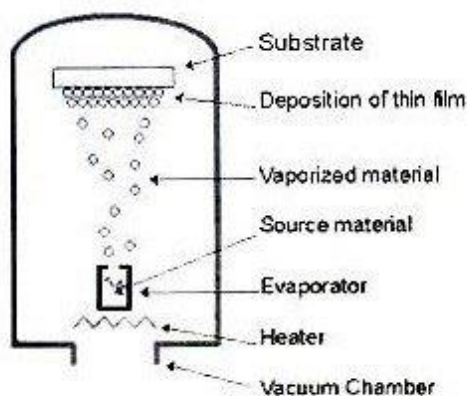


Figura 10 – Esquema ilustrativo da deposição por evaporação térmica [50]

O aquecimento é conseguido aplicando uma corrente elétrica elevada numa superfície de metal (por exemplo, em forma de barco ou cadinho) onde é colocado o material que se pretende evaporar [47]. Este método é denominado “aquecimento resistivo”. A superfície onde o material a evaporar é colocado normalmente é constituída por um material que possua elevadas temperaturas de evaporação/sublimação, como tungsténio [49]. O material a depositar, por possuir um ponto de fusão mais baixo que o cadinho, irá fundir e sublimar em direção ao substrato dando origem a um filme fino.

4.1.2 Evaporação por Feixe de Eletrões (*E-Beam*)

A técnica de evaporação por feixe de eletrões (*e-beam*) é semelhante à de evaporação térmica resistiva, visto utilizar o aquecimento de um certo material como meio de o evaporar/sublimar. De modo semelhante à técnica anterior, a evaporação por feixe de eletrões é também capaz de depositar materiais e ligas com elevadas taxas de deposição, com controlo da espessura dos filmes. Porém, nesta técnica de evaporação, o aquecimento do material é conseguido através de um feixe de eletrões de elevada energia, na ordem dos keV, que irá fazer sublimar o material ao incidir sobre o mesmo [49].

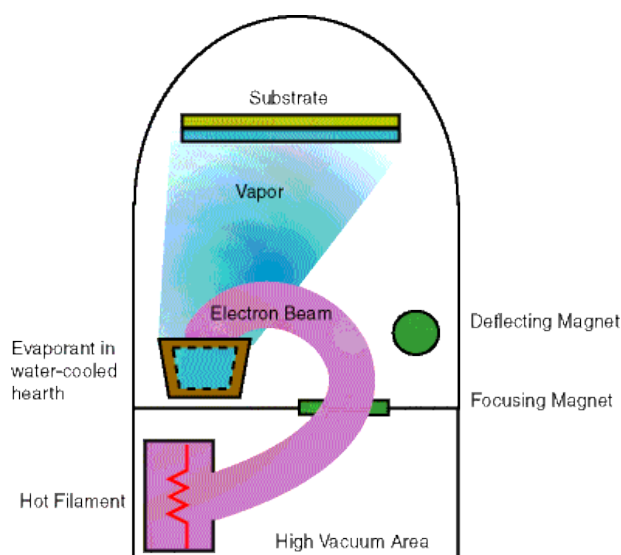


Figura 11 – Esquema ilustrativo da deposição por evaporação por feixe de eletrões[51]

A produção do feixe de eletrões é conseguida através de um filamento incandescente. O filamento é posicionado abaixo do cadinho, os eletrões são acelerados por uma elevada diferença de potencial (ordem dos kV) e são direcionados para o alvo por ação do campo magnético. Um fluxo de água circunda as paredes exteriores do local onde o material está colocado, arrefecendo-o e fazendo com que se forme um cadinho do material a depositar, evitando assim contaminações por moléculas do material circundante [49].

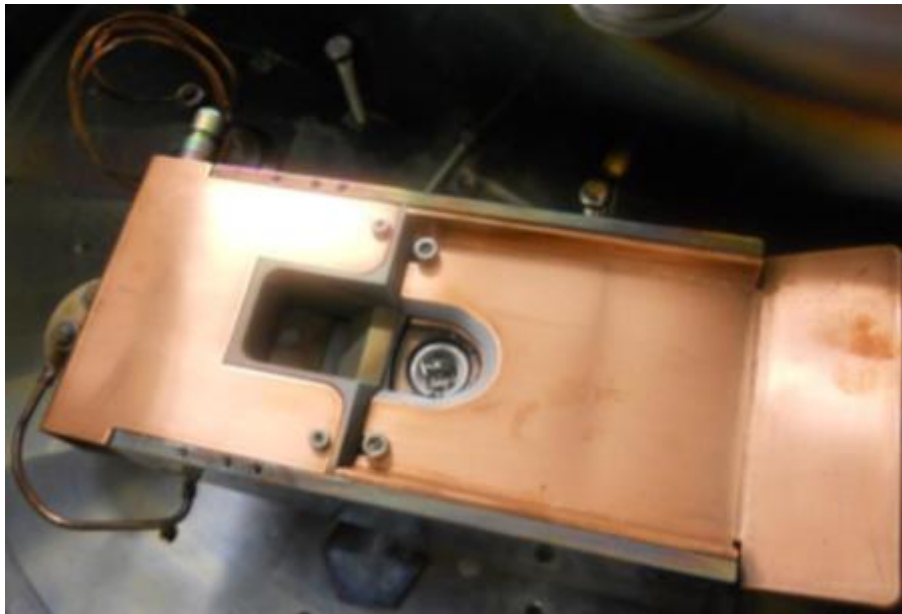


Figura 12 – Equipamento utilizado para a evaporação por feixe de elétrons no decorrer deste trabalho [16]

Esta técnica vem colmatar algumas limitações que a evaporação térmica apresenta como a dificuldade em evaporar materiais com elevados pontos de fusão, a existência do risco de contaminação por parte do cadinho, permitindo a criação de filmes de maior qualidade [49].

4.1.3 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

Esta técnica permite a deposição de filmes com melhores características em termos de composição e uniformidade, devido à elevada área de incidência do feixe de iões no alvo [47]. Permite depositar materiais a baixas temperaturas (menores que 150 °C) e pode ser realizado por corrente contínua (*DC sputtering*), ou por radiofrequência (*RF sputtering*). Os dois tipos diferem no facto de ser necessário um material bom condutor elétrico para realizar *DC sputtering*, enquanto não existe tal restrição para realizar a deposição *RF sputtering*. [16].

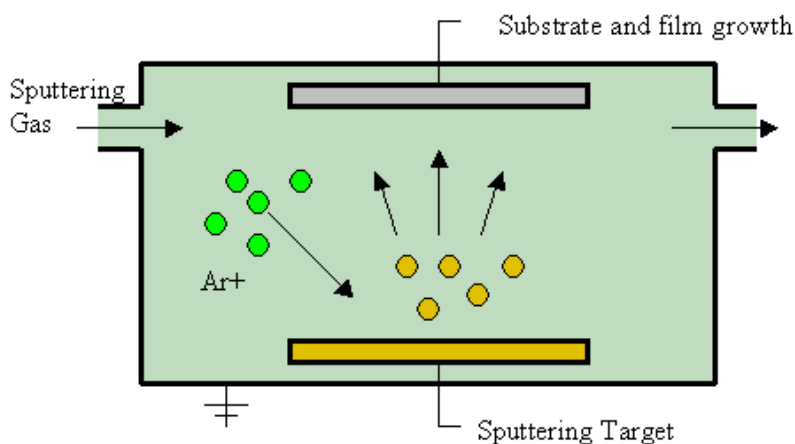


Figura 13 – Ilustração da deposição por pulverização catódica [52]

O filme fino vai ser formado por moléculas de um disco de material a ser depositado, designado por alvo, que tem potencial negativo.

Durante a deposição (em condições de alto vácuo), irá ser ionizado um gás inerte, o mais comum costuma ser o árgon, e o alvo será bombardeado com íons positivos desse gás [49]. Este bombardeamento causa a erosão do alvo e a pulverização de partículas do material para o substrato, formando o filme fino [47].

Podem haver outras situações em que se insere um gás extra na câmara de vácuo para a ocorrência de reações químicas com o material do alvo, após sua erosão, formando o material que desejamos depositar. Como exemplos concretos, neste trabalho, introduziu-se um fluxo de O_2 na câmara durante a deposição dos filmes de $LiCoO_2$, recorrendo-se a um alvo de $LiCoO_2$ e um fluxo de N_2 para a deposição do filme de nitreto de silício (Si_3N_4) a partir de um alvo de silício (Si).

Para se aumentar as taxas de deposição, a eficácia de ionização do plasma e reduzir os efeitos de aquecimento do substrato, foi desenvolvido a pulverização com magnetrão, aplicável a ambas as configurações *DC* e *RF*.

Na pulverização convencional, nem todos os eletrões contribuem para a ionização do gás (*Ar*). No entanto, estes eletrões podem ser confinados na região de ionização colocando o alvo do material que se pretende depositar sobre um magnetrão (estrutura metálica constituída por ímanes colocados e distribuídos de forma a criar um campo magnético à sua volta) com uma determinada geometria.

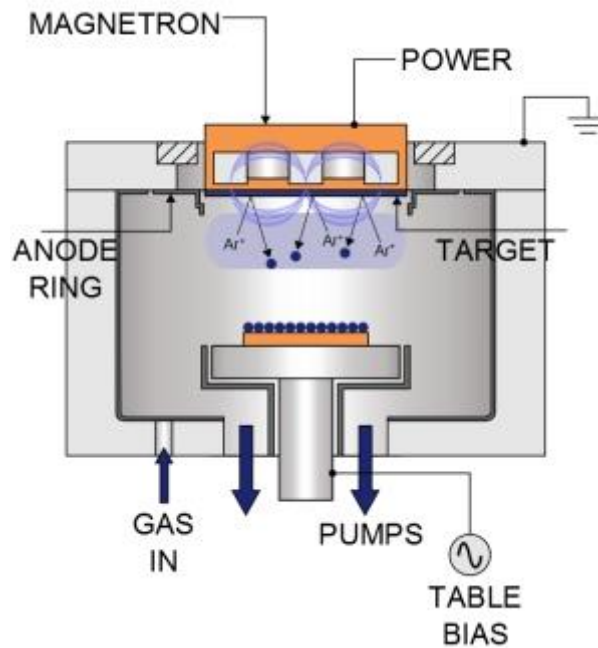


Figura 14 – Ilustração do equipamento para realizar deposição por pulverização catódica com magnetron[53]

A principal vantagem no uso do magnetron consiste em formar um plasma denso para que os iões possam ser projetados de encontro ao alvo sem que haja perda de energia durante as colisões[54].



Figura 15 – Magnetron utilizado para realizar pulverização catódica no decorrer deste trabalho[16]

Com a utilização do magnetrão, a taxa de deposição aumenta devido a um confinamento de eletrões dentro do campo magnético para que estes não se dispersem, aumentando assim a ionização. Este aumento permite reduzir a pressão do gás de *sputtering*, tornando-o mais direcional, o que diminui a contaminação do filme por parte deste.

4.2 Tratamentos Térmicos

Há várias evidências de que um tratamento térmico após a deposição dos filmes finos resulta na modificação da estrutura dos mesmos, como a reorientação dos átomos resultando numa porosidade que modifica as propriedades óticas e elétricas dos mesmos [54]. No âmbito desta tese, o tratamento térmico foi realizado nos filmes de $LiCoO_2$ depositados no topo de uma estrutura em multicamada de *Kapton*[®]/ Si_3N_4 /*Ti*/*Pt* (onde o Si_3N_4 foi usado como barreira de iões lítio, o *Ti* como adesão da platina e a platina como contacto para o $LiCoO_2$). O tratamento térmico foi utilizado com o objetivo de induzir a fase cristalina desejada nos filmes de $LiCoO_2$.

Estes filmes foram sujeitos a dois tipos de tratamento térmico: o tratamento térmico convencional (em ar) e o tratamento térmico por via laser (do inglês, *laser annealing*).

4.2.1 Tratamento Térmico Convencional

A estrutura interna dos materiais pode ser controlada pelo tratamento térmico, fazendo variar a temperatura, o tempo, a atmosfera de gás e a pressão do gás, tornando os materiais adequados a várias aplicações.

O processo de tratamento térmico convencional consiste em colocar a amostra dentro de um forno convencional, submetendo-a a uma determinada temperatura. A temperatura é registada num controlador. O recozimento é iniciado após se atingir a temperatura e a pressão do gás pretendidas. Após o recozimento, o forno é desligado e as amostras permanecem no seu interior até se atingir a temperatura ambiente (mantendo-se a pressão do gás).

Zhimin, et al demonstram que o *annealing* promove a cristalização dos filmes de LiCoO_2 para temperaturas maiores que 300 °C e que aumentando a temperatura máxima do recozimento, a cristalização dos filmes de LiCoO_2 atinge melhorias significativas, chegando mesmo a uma cristalização quase perfeita com *annealing* a 700 °C. O LiCoO_2 pode apresentar-se sob a forma de duas fases cristalinas: *LT* – LiCoO_2 (*low temperature LiCoO}_2*), obtida a baixa temperatura e *HT* – LiCoO_2 (*high-temperature LiCoO}_2*), obtida a temperaturas elevadas. Esta última, conhecida por estrutura hexagonal, requer uma temperatura à volta dos 700 °C, o que não é compatível com a maioria dos substratos flexíveis (como por exemplo, *Kapton*®). O *Kapton*® foi escolhido pela sua flexibilidade e sua excelente compatibilidade com os processos de microfabricação, no entanto, só consegue suportar temperaturas até 400 °C. Deste modo, nos filmes de LiCoO_2 , os tratamentos térmicos convencionais foram realizados a 400 °C (durante 1 hora) em condições atmosféricas.

A cristalização dos filmes é desejável, visto provocar melhores resultados, tanto a nível de capacidade como de durabilidade ao longo de vários ciclos de carga/descarga [40].

4.2.2 Tratamento térmico por Laser (*Laser Annealing*)

A técnica de recozimento a laser era utilizada no início para remover defeitos nos filmes depositados. O facto de se poder aquecer pequenas partes localizadas do filme é uma das principais vantagens desta em relação ao recozimento num forno [55]. Graças a isso é possível obter-se uma cristalização mais eficiente e em menos tempo utilizando este método, em relação ao recozimento convencional. Neste trabalho, recorreu-se ao processo de *laser annealing* a fim de se conseguir atingir a fase *HT* – LiCoO_2 sem destruir o substrato de *Kapton*® e, por conseguinte, o filme na sua totalidade.

O processo de *laser annealing* foi realizado com o laser pulsado ArF (193 nm de comprimento de onda, 25 ns de duração de pulso e taxa de repetição de 1 - 5 Hz) para diferentes densidades de energia e mantendo sempre o mesmo número de pulsos (10 pulsos). O tratamento a laser foi efetuado no *Centro de Apoio Científico – Tecnológico* à

Investigación (C.A.C.T.I.) da Universidade de Vigo, Espanha e esteve a cargo do professor Doutor *Stefano Chiussi*.

Kohler, et al., demonstraram que filmes de $LiCoO_2$ com recozimento a laser, apesar de terem demonstrado uma capacidade inicial menor que a apresentada na célula com recozimento convencional, após apenas 5 ciclos de carga/descarga, os filmes com recozimento de laser iam apresentando melhorias na performance, enquanto os que apresentavam o método convencional iam perdendo capacidade de carga [41].

4.3 Caracterização do Substrato de *Kapton*®

4.3.1 Microscopia Ótica

A principal função na microscopia é fornecer imagens ampliadas de amostras, tornando visível ao olho humano certas características do material a observar que são demasiado pequenas para serem perceptíveis ao olho humano. O microscópio ótico ilumina os objetos com um feixe de luz com comprimento de onda na zona do espectro da luz visível ou ultravioleta. Os efeitos da difração, graças ao comprimento de onda da luz incidente, determinam o limite máximo de resolução de um microscópio ótico. Devido a este efeito, há um limite de resolução que os microscópios óticos convencionais conseguem atingir, um aumento máximo na ordem das 2000 vezes. Valores superiores a este fazem com que a resolução da imagem obtida não seja satisfatória, fazendo com que certos detalhes com menores dimensões sejam imperceptíveis. Uma maneira possível para tentar combater este problema passa pela utilização, como fonte de iluminação do objeto, de uma radiação incidente, na qual o seu comprimento de onda é menor que o da luz visível [56].

Com esta técnica, é possível analisarmos imagens dos materiais utilizados, obtendo assim informação acerca da estrutura superficial dos filmes finos, detetando defeitos como impurezas, rugosidades ou outras falhas estruturais.

4.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica utilizada para medir propriedades superficiais do material a analisar como a sua rugosidade, atrito, elasticidade e resistência e pode ter resolução lateral e vertical de cerca de 30 e 0.1 nm respetivamente [57].

Estes microscópios são um tipo de microscópio de varrimento por sonda. Estes produzem imagens através do contacto com uma amostra, varrendo-a com uma sonda constituída por um *cantilever*. O *cantilever* é constituído por uma agulha acoplada a uma haste deformável [58]. Entre a agulha do *cantilever* e a superfície existem forças repulsivas entre os eletrões presentes nos átomos da superfície da amostra e os que estão presentes na agulha do *cantilever*. O princípio fundamental desta técnica passa pela medição das deflexões que ocorrem no *cantilever* devido às forças repulsivas quando este varre a amostra [59]. O varrimento ocorre graças a um elemento piezoelétrico no qual amostra está pousada. Este move-se nas direções x e y para ocorrer o varrimento, e na direção z para manter estas forças constantes, visto que ocorrendo um afastamento entre o *cantilever* e a amostra, as forças podem-se tornar atrativas devido às forças *Van der Waal* [27],[34]. A utilização destas três posições permite-nos formar uma imagem tridimensional como a representada na **figura 15**.

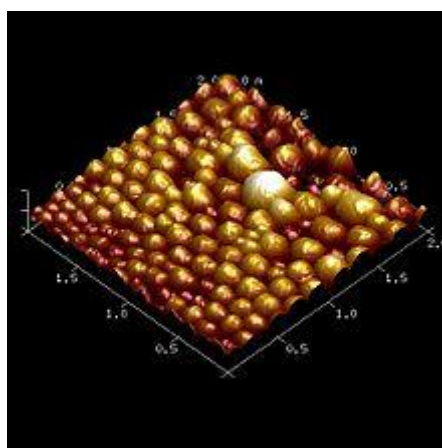


Figura 16 – Exemplo de uma imagem obtida por AFM[71]

A medição das deflexões é feita com recurso a um feixe de um laser que irá incidir no *cantilever*. Este sofre desvios na sua trajetória que são refletidos para um fotodetector. [60]. A **figura 17** ilustra o funcionamento de um microscópio deste tipo.

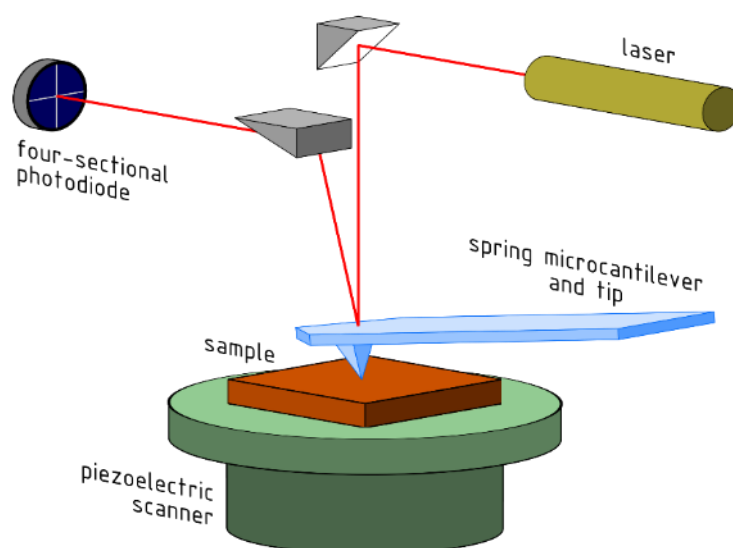


Figura 17 – Esquema de um microscópio de força atômica[72]

Nesta dissertação, os estudos AFM foram realizados com o microscópio *SPM* (*Scanning Probe Microscope*) *AFM*, do fabricante *Veeco Nanoscope V*, pertencente ao *Centro de Apoio Científico – Tecnológico à Investigación (C.A.C.T.I.)* da Universidade de Vigo, Espanha e a cargo do professor Doutor *Stefano Chiussi*. Entre outros parâmetros, a rugosidade e a área da superfície podem ser automaticamente obtidos por análise AFM.

4.4 Caracterização Estrutural dos Filmes de $LiCoO_2$

4.4.1 Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X (*XRD*) permite conhecer a geometria da estrutura cristalina de certos materiais em estado sólido, o que, por sua vez, permite também identificar os materiais que constituem o material a analisar e a orientação dos seus cristais [6]. O fundamento desta técnica baseia-se na lei de *Bragg* [54] ($\lambda = 2d \sin\theta$) em que λ é o comprimento de onda da radiação difratada, θ é o ângulo da incidência dos

raios-X e d é a distância entre os planos da estrutura cristalina [16]. Para se conseguir obter um padrão desta, é necessário proceder à incidência da radiação com diferentes ângulos e registar os comprimentos de onda das diferentes emissões após a interação com o material [6]. O princípio fundamental desta técnica é ilustrado na **figura 18**:

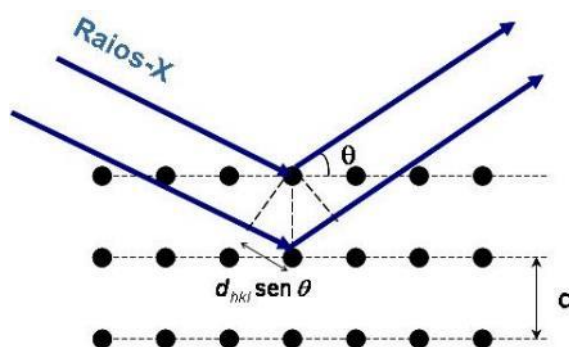


Figura 18 – Ilustração do princípio da difração de raios-X [73]

O facto de os átomos, por norma, se ordenarem em planos cristalinos e a distância que separa os átomos e o comprimento de onda dos raios-X serem da mesma ordem de grandeza possibilita a análise do plano cristalino [16]. Os padrões de difração da radiação incidente no material a analisar permite-nos analisar e caracterizar a estrutura cristalina do material no qual os raios-X incidiram [61]. Isto é possível porque o comprimento de onda difratada é proporcional à distância entre os planos da estrutura cristalina do material [6].

Nesta dissertação, as medidas foram efetuadas nos filmes de $LiCoO_2$ usando o difractor *X-ray Bruker*, modelo *D8 Discover*, que emprega a radiação $CuK\alpha$ (1,54 Å) de 40 kV e 40 mA e em configuração $\theta/2\theta$, designada de configuração Bragg – Brentano.

4.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia *Raman* é uma técnica espectroscópica usada para fornecer a identidade química de um dado material através da observação da estrutura cristalina do mesmo. Difere das demais espectroscopias por se concentrar em estudar a luz espalhada

em vez de absorvida ou emitida [62]. É independente da energia do fóton emitido, visto apenas ser importante o espalhamento da luz, que acontece sempre, independentemente da energia do fóton. Durante o espalhamento, não ocorre nenhuma mudança na energia e frequência dos fótons, no que é chamado o espalhamento de *Rayleigh*, mas numa pequena fração há uma mudança dessas características durante a colisão.

Este fenómeno é conhecido como espalhamento *Raman* e acontece se uma luz monocromática (tipicamente laser) incidente no material a analisar é espalhada inelasticamente [63].

A diferença energética antes e depois da colisão é a diferença entre duas energias de estado estacionário da molécula, por isso analisar a diferença entre as frequências do fóton, chamada deslocamento *Raman*, permite saber as diferenças energéticas a nível molecular [62]. Isto é uma característica intrínseca do material analisado, independente da frequência da luz incidente.

Nesta dissertação, as medidas Raman foram realizadas com o objetivo de identificar a estrutura cristalina do $LiCoO_2$ (*LT* ou *HT* – $LiCoO_2$).

4.5 Caracterização Estrutural e Eletroquímica da Bateria

4.5.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A técnica SEM é uma forma de obter imagens dos materiais. A utilização desta técnica permite-nos analisar a microestrutura dos filmes finos, determinar a sua espessura, observar possíveis defeitos, impurezas e fraturas, bem como a adesão destes aos substratos e outros filmes depositados anteriormente [60]. A diferença entre esta e as técnicas de microscopia ótica é a possibilidade de fazer ampliações muito mais elevadas e com melhor resolução. Na **figura 19** está ilustrado um exemplo de uma imagem obtida através de microscopia ótica, em cima, e uma obtida através de um SEM, em baixo. Fica evidente a melhoria de qualidade da imagem obtida nesta última.

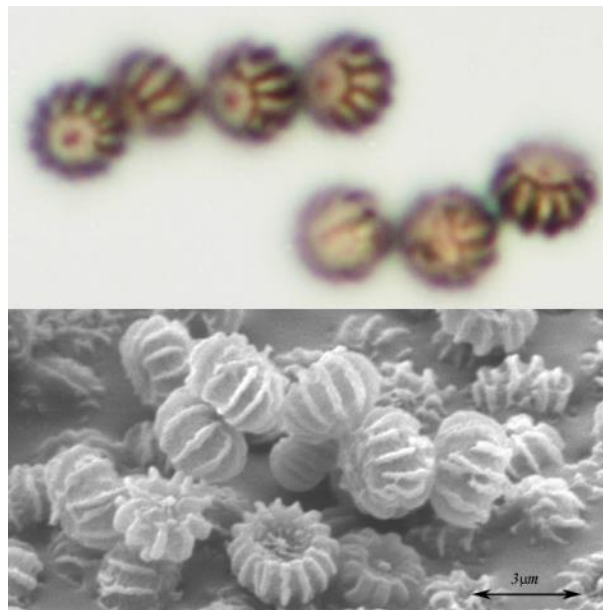


Figura 19 – Comparação entre microscopia ótica (em cima) com SEM (em baixo) [74]

A principal diferença entre as técnicas de microscopia eletrónica de varrimento e microscopia ótica reside no facto de a primeira utilizar feixes de eletrões ao invés do convencional feixe de fotões utilizado na segunda [54]. Com a demonstração da dualidade onda-partícula, sabe-se que a energia de um eletrão e o seu comprimento de onda estão relacionados. Isto faz com que a utilização de um feixe de eletrões de elevada energia com baixo comprimento de onda possibilite uma resolução maior à conseguida numa microscopia ótica, obtendo aumentos de 300000 ou mais vezes, para quase todos os materiais sólidos, ficando conservadas as características do material a observar [56].

Na **figura 20** é possível ver a estrutura de um microscópio eletrónico de varrimento.

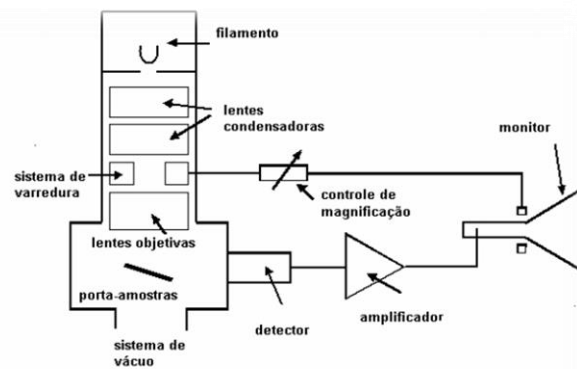


Figura 20 – Estrutura de um Microscópio Eletrónico de Varrimento [75]

A técnica de SEM baseia-se em varrer a estrutura da amostra a analisar com um feixe de eletrões. A incidência do feixe de eletrões na superfície resultam na emissão de eletrões e radiação, a saber:

- Eletrões secundários;
- Eletrões retro-difundidos;
- Raios-X.

Em que os eletrões secundários são provenientes de perto da superfície da amostra, os eletrões retro-difundidos são provenientes de cerca de 500 nm no interior da superfície e os raios-x são provenientes de comprimentos maiores do que 1000 nm no interior da superfície. Os três tipos de emissão são obtidos por um detetor e após amplificação são apresentados num monitor. Ao analisar simultaneamente os três tipos de emissão, é possível analisar e caracterizar a amostra, visto os tipos diferentes de emissão fornecerem diferentes informações acerca do material a ser analisado [60].

As medidas SEM foram realizadas usando o equipamento *NanoSEM – FEI Nova 200 (FEG/SEM)*.

4.5.2 Medida de Potencial em Circuito Aberto (OCP)

O *OCP* é uma técnica utilizada para medir a diferença de potencial entre o elétrodo de trabalho e o elétrodo de referência quando nenhum potencial ou corrente está a ser aplicado na célula eletroquímica. Para se realizar o a medição do *OCP* é necessário utilizar um voltímetro com alta impedância para se ter a certeza que praticamente nenhuma corrente fluirá entre os eléttodos [64].

4.5.3 Cronoamperometria e Cronopotenciometria

A cronoamperometria e a cronopotenciometria são técnicas utilizadas com o intuito de aplicar tensão e corrente, respetivamente, de forma controlada. A cronopotenciometria permite aplicar uma corrente, positiva ou negativa e analisar a resposta em tensão. Na cronoamperometria, por sua vez, aplica-se uma tensão fixa e

Capítulo 4 – Técnicas Experimentais de Fabrico e Caracterização

analisa-se a resposta em corrente [15]. Isto possibilita o cálculo da capacidade de uma bateria, pois através destas técnicas é possível realizar testes de carga/descarga [17].

Para proceder à carga das baterias fabricadas, utilizou-se a cronoamperometria, em que se aplicava a tensão desejada, sendo que o fim do teste era determinado por uma corrente máxima que é também determinada pelo utilizador (~10 % do valor da capacidade teórica da bateria). Por sua vez, a descarga foi feita através da cronopotenciometria. Esta começava aplicando-se uma corrente estável com valor negativo entre os dois elétrodos da bateria, o que faz os eletrões fluírem entre o ânodo e cátodo no sentido inverso, sendo assim possível analisar o valor da tensão durante a descarga da bateria [15].

Na **figura 21** está representada uma descarga de uma bateria realizada através de um teste de cronopotenciometria. O eixo das abcissas representa o tempo em segundos e o eixo das ordenadas representa a tensão em V. No início do teste há uma descida brusca. Esta deve-se à corrente necessária para ativar as reações químicas na bateria [17]. A partir desse ponto, a descarga vai-se efetuando de forma relativamente linear.

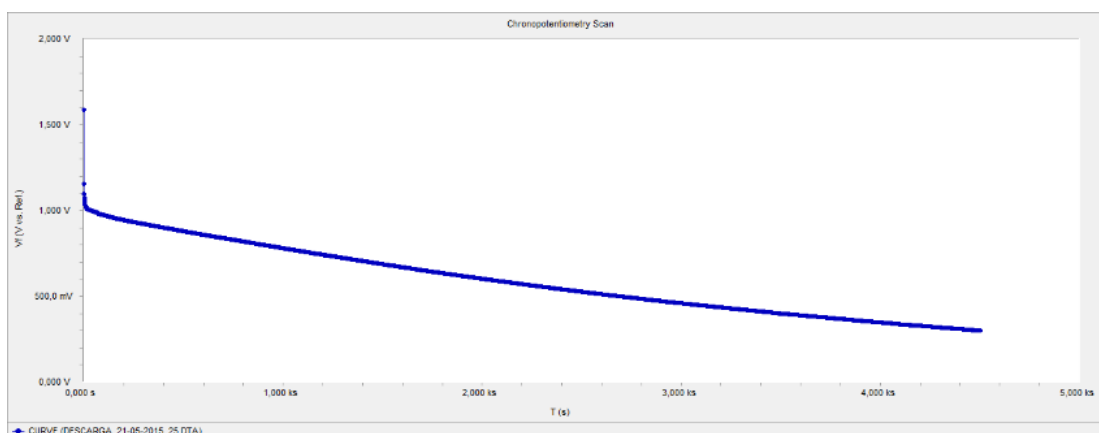


Figura 21 – Descarga de uma bateria através de uma cronopotenciometria

Estas técnicas foram realizadas no laboratório de micro e nanotecnologias da Universidade do Minho, com recurso ao galvanostato *Gamry 600*.

4.5.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta muito útil na caracterização de baterias recarregáveis. É utilizada para determinar o valor da condutividade iónica de certos materiais onde esta é predominante [65]. Uma das suas vantagens está relacionada com o facto de ser um teste não destrutivo [17].

O funcionamento desta técnica baseia-se em aplicar uma baixa tensão alternada, variando a frequência desta e medir a resposta em corrente do sistema [66]. Esta corrente é uma função também sinusoidal que depende das reações química que ocorrem no interior da célula eletroquímica [17].

A impedância obtém-se, então, a partir da seguinte operação:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)}$$

Em que Z é a impedância da célula, U é o valor da tensão aplicada e I é o valor da corrente medida.

Visto tanto a tensão como a corrente serem funções sinusoidais, a expressão pode ser representada de forma complexa com parte imaginária e parte real recorrendo à relação de Euler[17]:

$$e^{j\omega} = \cos(\varphi) + j \sin(\varphi)$$
$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t - j\varphi}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos(\varphi) + j \sin(\varphi))$$

ou:

$$Z(\omega) = Z' - jZ''$$

Isto possibilita a representação da função da impedância por um diagrama de *Nyquist* [67], como representado na **figura 22**.

Capítulo 4 – Técnicas Experimentais de Fabrico e Caracterização

Neste gráfico, a distância de um dado ponto à origem corresponde ao valor da impedância medida com a frequência correspondente a esse ponto e o ângulo formado em relação ao eixo real é o desfasamento entre a tensão sinusoidal aplicada e a resposta em corrente medida[17].

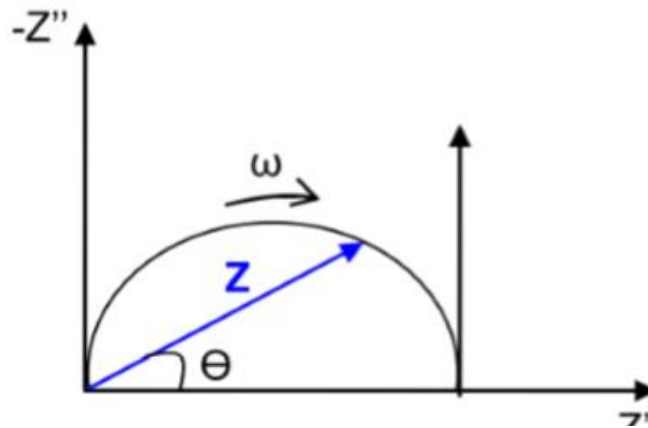


Figura 22 – Exemplo de um diagrama de *Nyquist* obtido de uma espectroscopia de impedância eletroquímica[17]

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo vai ser abordado o trabalho realizado experimentalmente, especificando as técnicas que foram utilizadas no fabrico e caracterização, diferentes topologias utilizadas nas diferentes células fabricadas, a razão para as mudanças feitas nas topologias das baterias e discussão dos resultados obtidos.

5.1 Efeito da Incidência Laser Em Substrato de *Kapton*®

O desempenho de uma bateria de lítio está dependente de um bom contacto entre o material ativo (cátodo e ânodo) e o eletrólito. Para aumentar a área de contacto entre o $LiCoO_2$ (cátodo) e o *LIPON* (eletrólito) e entre o *LIPON* e o *Li* (ânodo), recorreu-se ao método de “criação de estruturas” (*patterning*) no substrato de *Kapton*® por incidência laser. O objetivo é estudar a influência deste procedimento no desempenho da bateria final.

O processo de incidência laser no *Kapton*® foi realizado com o laser pulsado *ArF* que possui um comprimento de onda de 193 nm, uma duração de pulso de 25 ns e uma taxa de repetição de 1 - 5 Hz. O processo foi efetuado para diferentes densidades de energia (30, 150 e 300 mJ/cm²) e diferentes números de pulsos (10 a 500 pulsos).

Este processo com o laser realizou-se de duas formas. Uma primeira em que se utilizaram diferentes densidades de energia (30 – 300 mJ/cm²) e uma segunda em que se utilizou um diferente número de pulsos (10 a 500 pulsos).

As amostras testadas foram as apresentadas na **tabela 6**, que contém o nome da amostra (*DEI* – departamento de eletrónica industrial), e qual o numero de pulsos e a densidade de energia às quais foram sujeitos. A **figura 23** é uma fotografia das amostras, alinhadas como constam na **tabela 6**.

		Número de Pulsos			
		10	50	100	500
Densidade Energética	30 mJ/cm ²	DEI_1	DEI_2	DEI_10	DEI_12
	150 mJ/cm ²	DEI_4	DEI_11	DEI_6	DEI_13
	300 mJ/cm ²	DEI_7	DEI_8	DEI_9	DEI_14

Tabela 7 – Amostras de *Kapton*® testadas e parâmetros dos testes

Photo with samples aligned as in the table

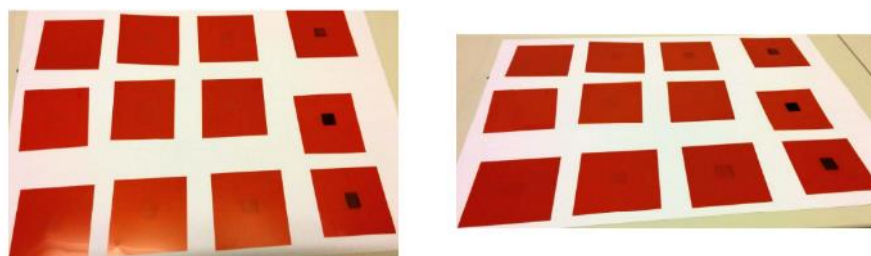


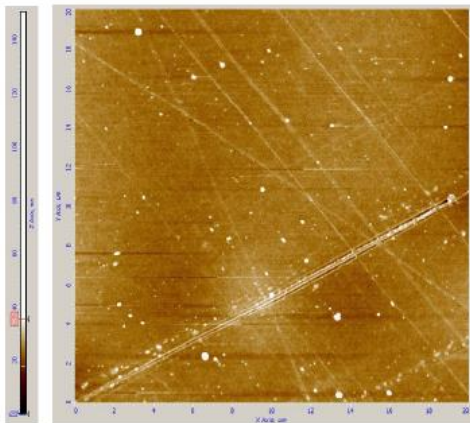
Figura 23 – Amostras de *Kapton*® testadas

5.1.1 Substrato de *Kapton*® sem incidência de Laser

As imagens seguintes referem-se aos testes de AFM e microscopia ótica do *Kapton*® 500 HN (*DuPont*, 125 μm de espessura) virgem, isto é, sem incidência de laser.

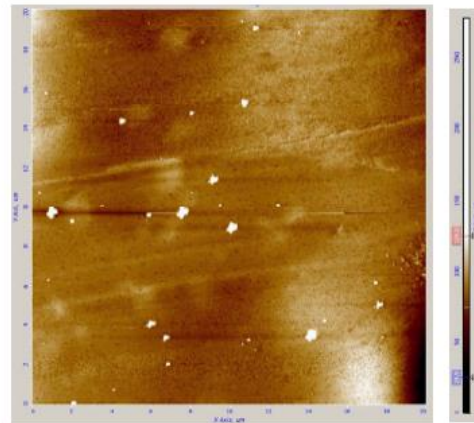
A **figura 24** tem os resultados obtidos na AFM efetuada ao substrato. No lado esquerdo está a face polida e a figura da esquerda tem a face rugosa. Na **figura 25** é apresentado o resultado de uma microscopia ótica realizada ao mesmo substrato.

AFM - High resolution: $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, 50 nm step, 0.03Hz



RMS: 2.893 nm
Projected area: $399.933\ \mu\text{m}^2$
Surface area: $400.755\ \mu\text{m}^2$
Surface area ratio: 0.21 %

Polished side (Top)



RMS: 11.173 nm
Projected area: $399.933\ \mu\text{m}^2$
Surface area: $404.943\ \mu\text{m}^2$
Surface area ratio: 1.25 %

Rough side (Back)

Figura 24 – AFM do substrato de *Kapton*® sem incidência de laser

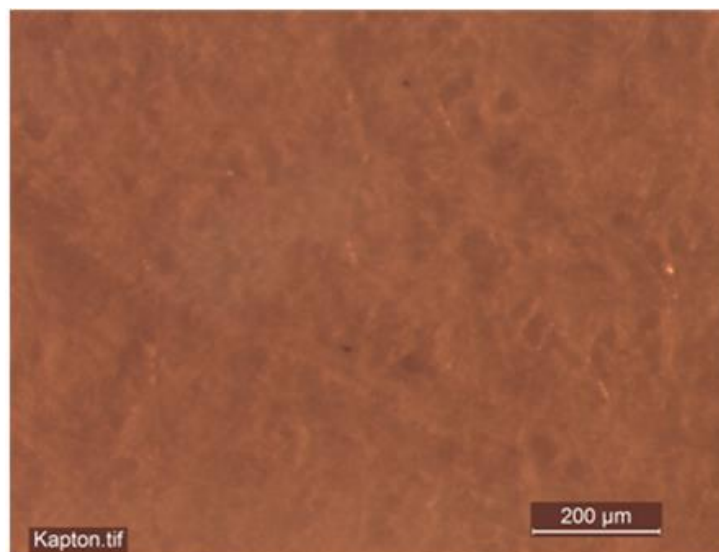


Figura 25 – Microscopia ótica do substrato de *Kapton*® sem incidência de laser

5.1.2 Substrato de *Kapton*[®] com Incidência Laser

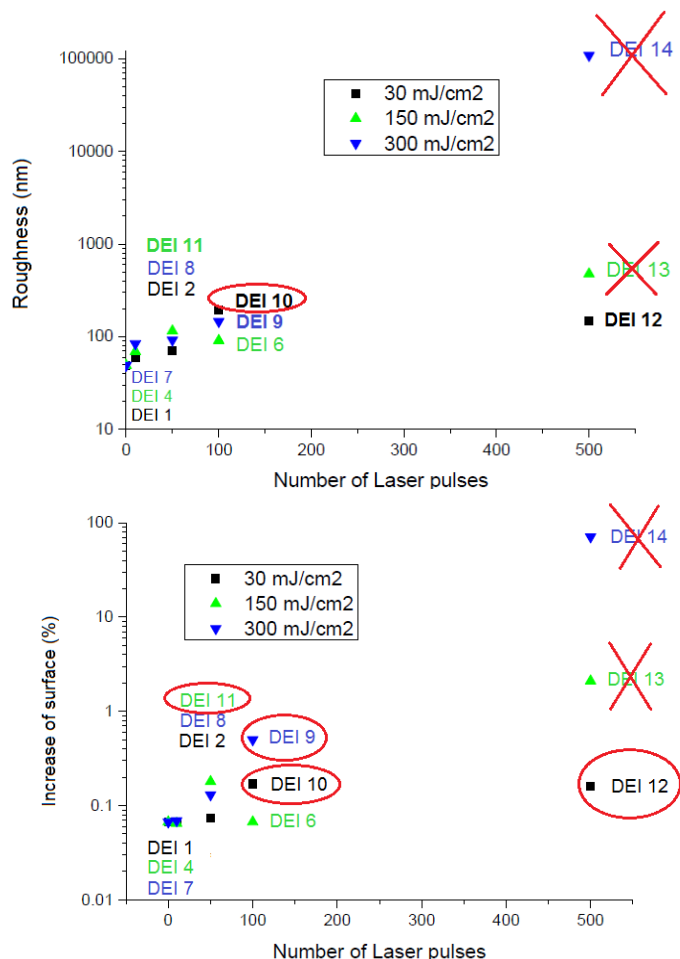


Figura 26 – Gráficos de rugosidade e aumento da área das amostras sujeitas à incidência do laser

Os gráficos presentes na **figura 26** representam a rugosidade e o aumento da área da superfície das amostras de acordo com o número de pulsos e a densidade energética dos mesmos. As **figuras 27** e **28** contêm imagens de microscopia ótica das amostras DEI-14 e DEI-13.

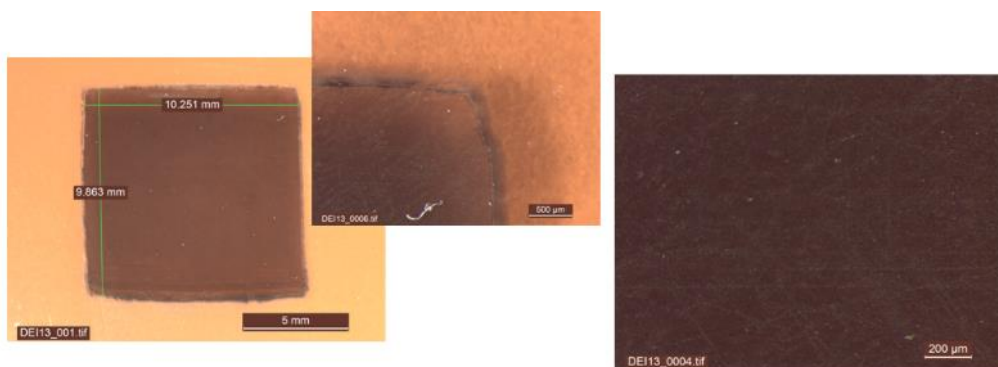


Figura 28 – Resultado da análise através de microscopia ótica à amostra DEI-13

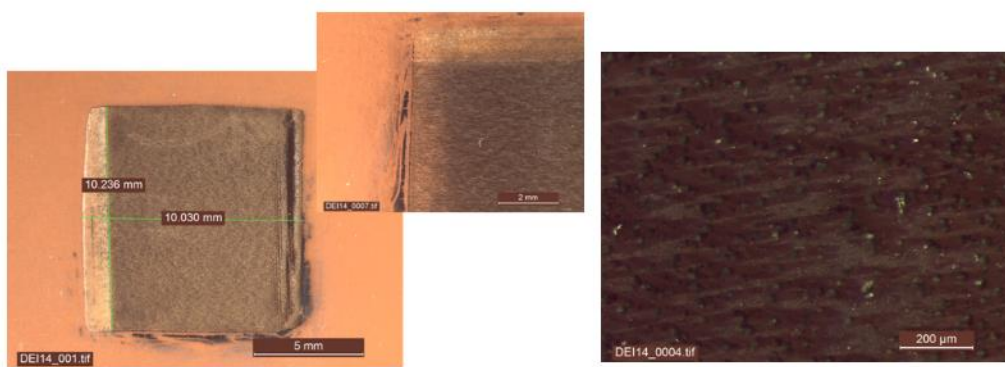


Figura 27 – Resultado da análise através de microscopia ótica à amostra DEI-14

Ambas se encontram destruídas (“carbonizadas”) devido à alta densidade energética e ao elevado número de pulsos de laser incidente. Excluindo estas duas, no gráfico da rugosidade observa-se que as amostras DEI-10 (30 mJ/cm² e 100 pulsos) e DEI-12 (30 mJ/cm² e 500 pulsos) apresentam uma textura mais rugosa, enquanto a amostra DEI-1 (30 mJ/cm² e 10 pulsos) apresenta menor rugosidade. Pode-se portanto concluir que uma densidade energética baixa e um número elevado de pulsos resulta numa maior rugosidade da superfície. Por outro lado, tendo em conta o aumento da área da superfície, em percentagem, pode-se destacar também as amostras DEI-9 e DEI-11. Com base neste gráfico, pode-se concluir que um número de pulsos perto dos 100 e uma alta densidade energética do laser resultam num aumento da área de superfície maior.

Tendo em conta estes resultados, selecionou-se 4 amostras (DEI-9, DEI-10, DEI-11 e DEI-12) para depositar um filme de Si_3N_4 para avaliar se a rugosidade e a área da superfície foram ou não, de facto alteradas.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

O objetivo da deposição dos filmes Si_3N_4 é observar se a rugosidade e a área de superfície observadas no substrato se mantêm após a deposição de um filme fino. O objetivo seria estudar esse efeito até à deposição da última camada de uma bateria final.

Nas figuras seguintes são apresentadas as imagens de microscopia ótica obtidas no laboratório de micro e nanotecnologias de Universidade do Minho das amostras DEI-9, DEI-10, DEI-11 e DEI-12 antes e depois da deposição dos filmes de Si_3N_4 .

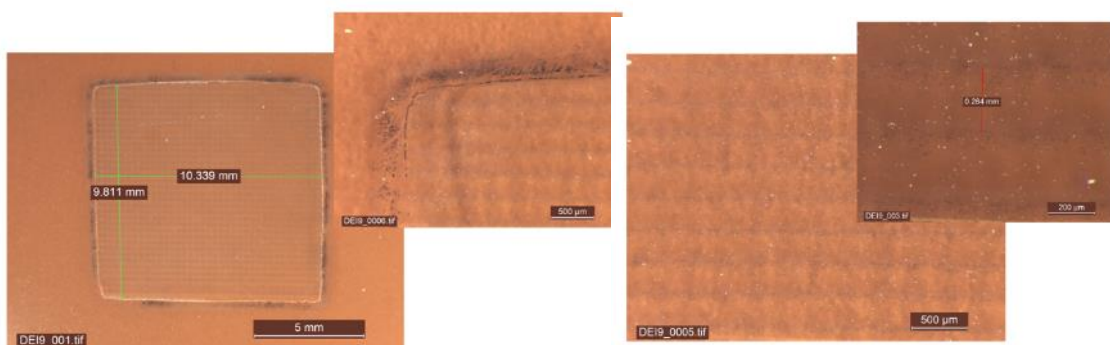


Figura 30 – Microscopia ótica da amostra DEI-9



Figura 29 – Microscopia ótica da amostra DEI-9 após deposição de Si_3N_4

A amostra DEI-9 apresenta algumas áreas “carbonizadas” devido à alta densidade de energia e de pulsos, um padrão regular de linhas muito finas e os limites da área testada danificados.

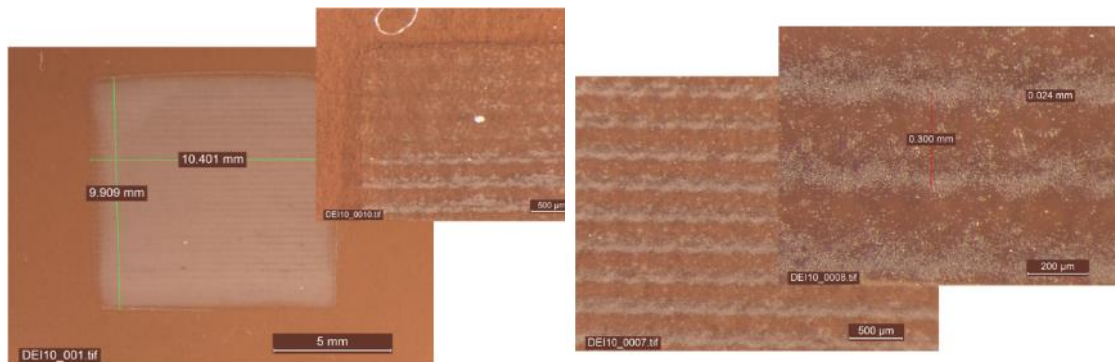


Figura 31 – Microscopia ótica da amostra DEI-10

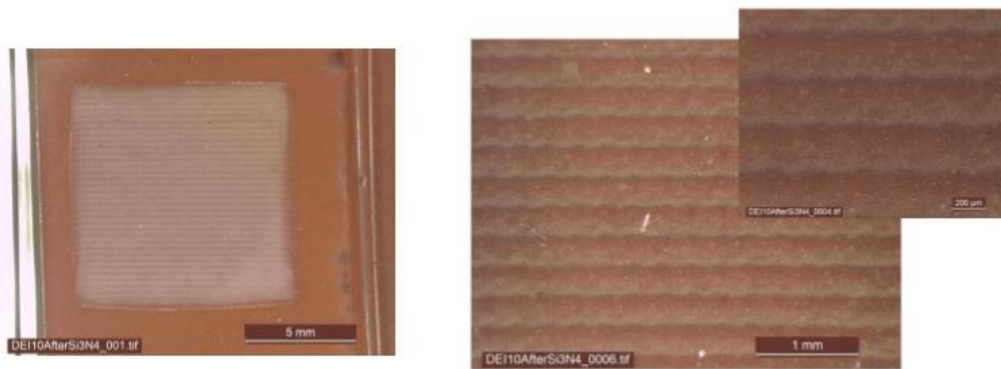


Figura 32 – Microscopia ótica da amostra DEI-10 após deposição de Si₃N₄

A amostra DEI-10 apresenta algumas cavidades devido ao alto número de pulsos de laser incidente, um padrão regular de linhas mais grossas e com ondulação e os limites da área menos danificados, relativamente à amostra anterior.

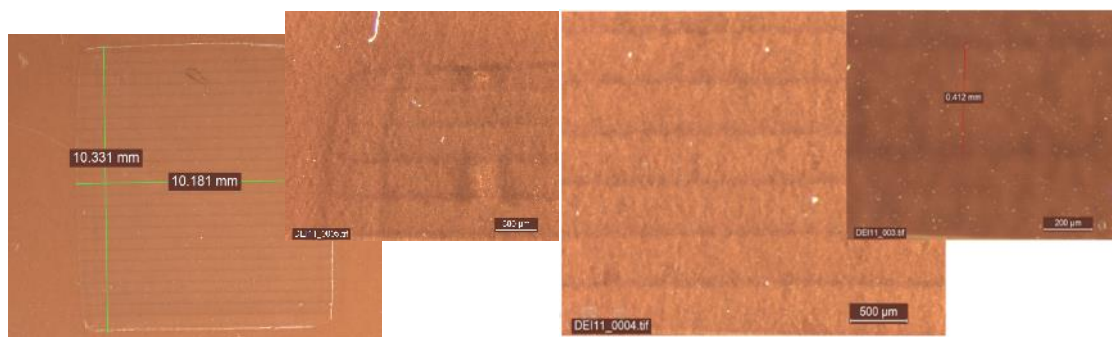


Figura 33 – Microscopia ótica da amostra DEI-11

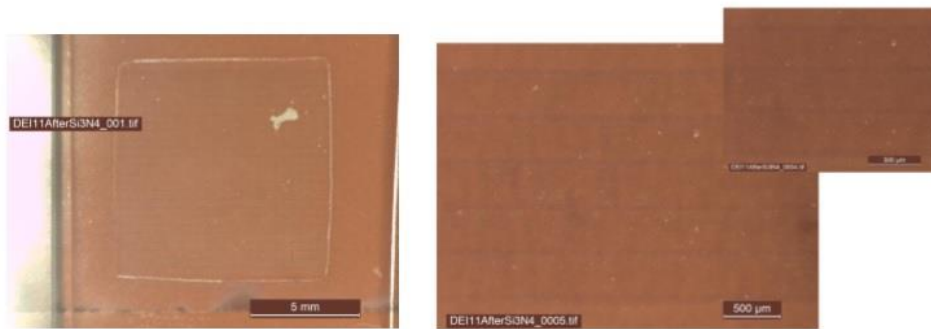


Figura 34 – Microscopia ótica da amostra DEI-11 após deposição de Si_3N_4

A amostra DEI-11 apresenta poucas cavidades causadas pelo número de pulsos, o padrão regular de linhas mais finas, relativamente à amostra anterior e os limites da área de incidência de laser menos danificados.

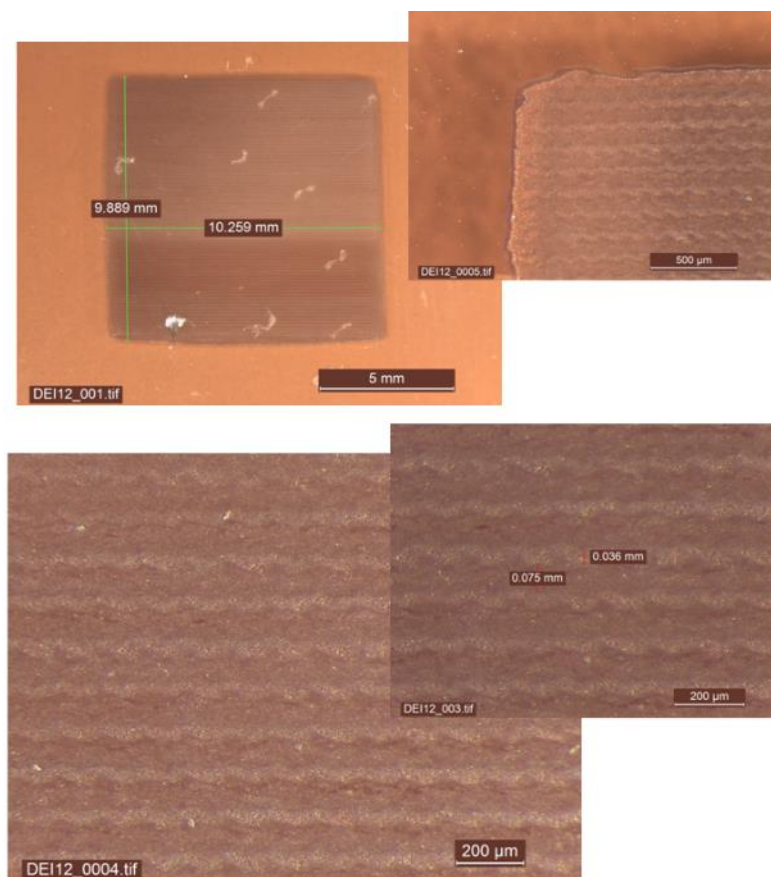


Figura 35 – Microscopia ótica da amostra DEI-12

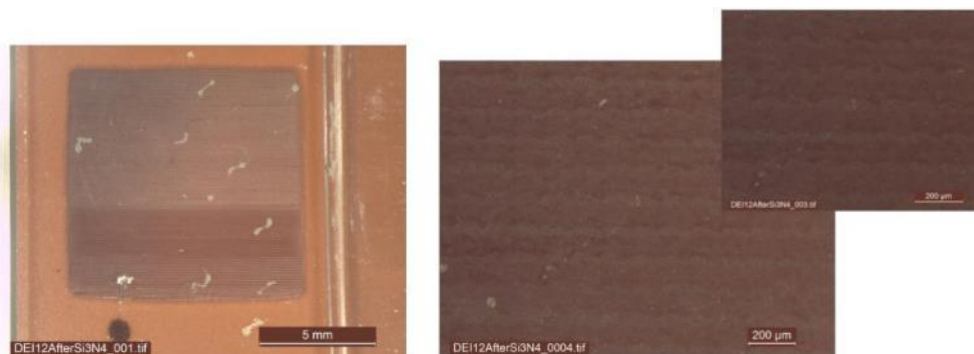


Figura 36 – Microscopia ótica da amostra DEI-12 após deposição de Si_3N_4

Observando estas imagens, não se conseguem distinguir diferenças significativas entre as amostras antes e depois das deposições de Si_3N_4 . No entanto, após a deposição, a superfície da amostra parece estar mais brilhante.

As **tabelas 7 e 8** apresentam uma comparação dos resultados obtidos para a rugosidade e aumento da área de superfície, respectivamente, nas 4 amostras enviadas para análise, antes e depois da deposição dos filmes finos de Si_3N_4 . É possível observar que após a deposição, os valores da rugosidade e aumento de área de superfície não apresentam diferenças significativas.

Amostra	Rugosidade(nm) Kapton	Rugosidade(nm) Kapton+ Si_3N_4
DEI-9	146	135,07
DEI-10	216,9	235,66
DEI-11	114,94	136,93
DEI-12	148	123,65

Tabela 8 – Valores de rugosidade das diferentes amostras antes e depois da deposição de Si_3N_4

Amostra	Área de Superfície(%) Kapton	Área de Superfície(%) Kapton+ Si_3N_4
DEI-9	0,5	0,34
DEI-10	0,21	0,24
DEI-11	0,181	0,25
DEI-12	0,16	0,15

Tabela 9 – Valores percentuais de aumento da área de superfície antes e depois da deposição de Si_3N_4

5.2 Estrutura dos Filmes de $LiCoO_2$ com Recozimento a Laser

O processo de recozimento a laser e as medidas Raman foram efetuadas no *Centro de Apoio Científico – Tecnológico à Investigación (C.A.C.T.I.)* da Universidade de Vigo, Espanha, a cargo do professor Doutor *Stefano Chiussi*. O processo de recozimento a laser foi realizado com o laser pulsado *ArF* para diferentes densidades de energia e mantendo sempre o mesmo número de pulsos (10 pulsos).

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente com o equipamento *Horiba Jobin Yvon*, modelo *LABRam – HR800* e com as linhas de excitação laser de 488 nm (*Ar+* laser) e 633 nm (*He-Ne* laser). O feixe do laser é focado, através de uma objetiva de microscópio *Olympus BX41*, numa área de aproximadamente 0.85 +/- 0.05 mW (para 633 nm) e 0.25 +/- 0.01 mW (para 488 nm) de superfície de amostra. Os valores da potência do laser na amostra foram ajustados no sentido de se evitar o aquecimento da amostra.

As amostras que foram sujeitas a este processo foram duas amostras com materiais depositados como o seriam numa bateria apenas até ao filme do cátodo ($LiCoO_2$), ou seja:

- Substrato de *Kapton*® + filme fino com 400 nm de espessura de Si_3N_4 + filme fino com 30 nm de espessura de *Ti* utilizado como camada de adesão + filme fino com 150 nm de espessura de *Pt* + filme fino com 500nm de espessura de $LiCoO_2$;
- Substrato de *Kapton*® + filme fino com 400 nm de espessura de Si_3N_4 + filme fino com 30 nm de espessura de *Ti* utilizado como camada de adesão + filme fino com 150 nm de espessura de *Pt* + filme fino com 100 nm de espessura de $LiCoO_2$;

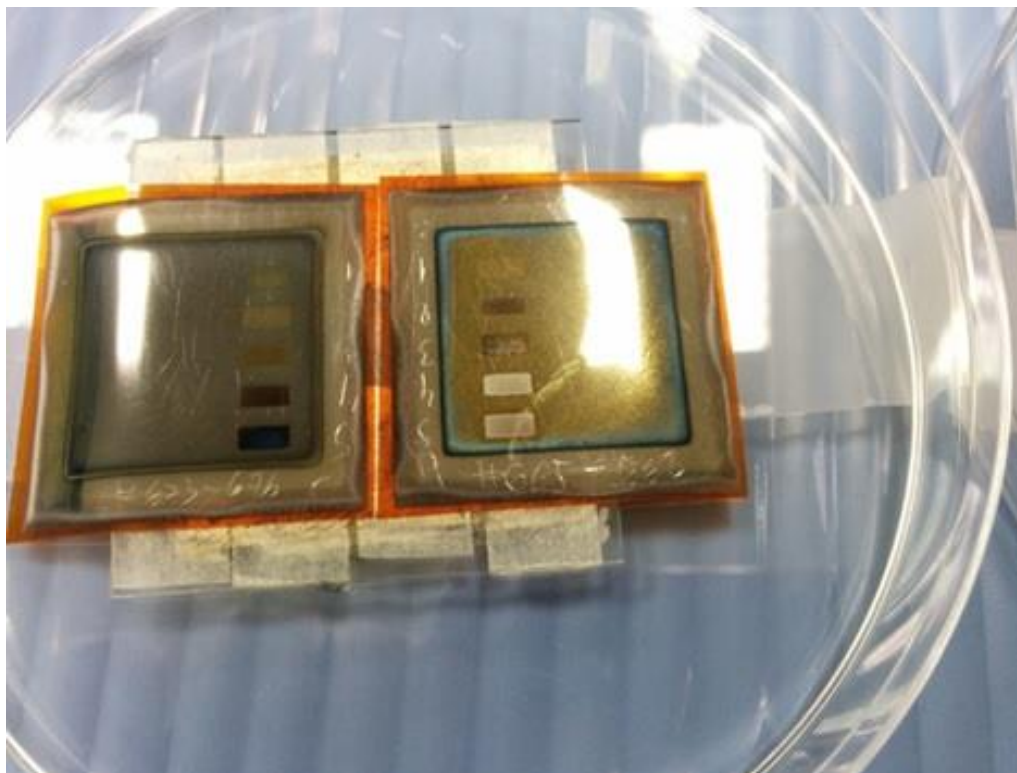


Figura 37 – Amostras sujeitas ao tratamento de recozimento a laser, após o processo

A amostra de $LiCoO_2$ de 500 nm encontra-se à esquerda na **figura 37** e a amostra de $LiCoO_2$ de 100 nm encontra-se à direita. Na superfície de cada amostra é possível observar vários retângulos que correspondem a processos de *annealing* efetuados com diferentes densidades de energia.

Após o processo de laser *annealing*, estas amostras foram analisadas por espectroscopia Raman segundo as condições referidas anteriormente. Na **figura 38** encontra-se o espectro Raman à amostra de $LiCoO_2$ com 500 nm usando a radiação incidente com comprimento de onda de 633 nm. Esta amostra penetra mais densamente na superfície do filme fino e dá-nos as características do interior do material.

O deslocamento Raman esperado para um filme com a fase $HT-LiCoO_2$ encontra-se nos 487 cm^{-1} e 597 cm^{-1} [68].

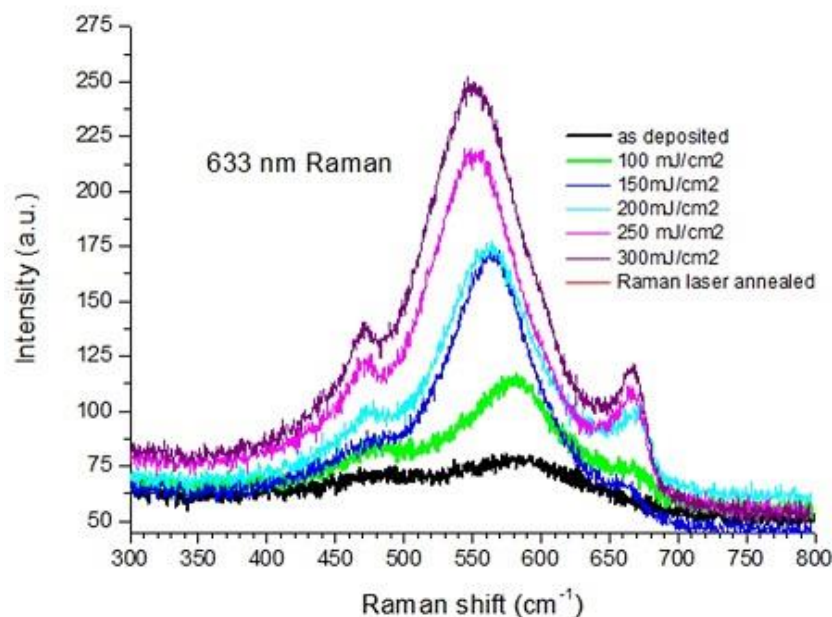


Figura 38 – Espectroscopia Raman 633nm da amostra com 500nm de LiCoO_2

A incidência do laser com densidade energética de $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ aumenta ligeiramente a intensidade dos picos observado no filme sem *annealing*. Porém, densidades energéticas maiores conduziram a um aumento da intensidade de dois picos situados nos 470 e 666 cm^{-1} e um deslocamento do pico predominante dos 582 para os 550 cm^{-1} , provavelmente devido a *stress* no filme de LiCoO_2 .

Na figura 39 é apresentado o espectro Raman usando a radiação incidente com comprimento de onda de 488 nm . Esta é utilizada para estudar apenas a região à superfície do filme fino analisado.

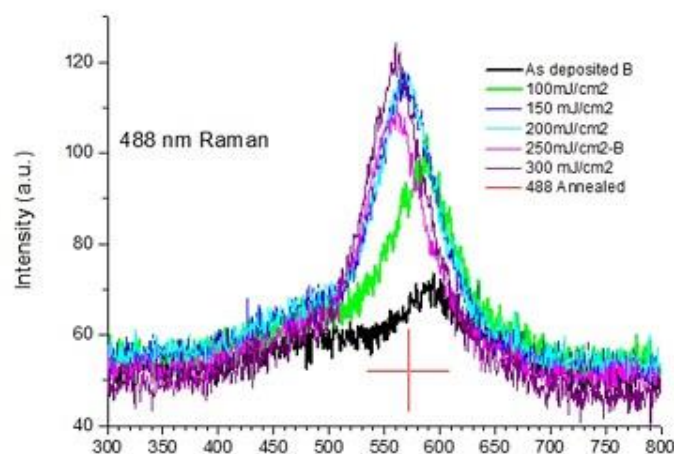


Figura 39 – Espectroscopia Raman a 488nm da amostra com 500nm de LiCoO_2

A incidência do laser com densidade energética de 100 mJ/cm^2 aumenta ligeiramente a intensidade do pico observado no filme sem *annealing* nos 591 cm^{-1} e não existem outros picos claramente visíveis. A utilização de densidades energéticas mais elevadas faz o pico deslocar-se dos 591 para os 560 cm^{-1} , provavelmente devido ao *stress* no filme de LiCoO_2 .

Não foi observada a fase *HT* – LiCoO_2 na amostra de LiCoO_2 de 500 nm que se pretendia obter com este procedimento. No entanto, os resultados da espectroscopia Raman necessitam de ser validados através de testes de difração de raios-X.

Relativamente à amostra de LiCoO_2 com 100 nm , os espectros Raman adquiridos a 633 nm não apresentam qualquer pico associado ao LiCoO_2 , apenas ruído. Por outro lado, os espectros Raman obtidos a 488 nm são semelhantes aos obtidos para a amostra de LiCoO_2 com 500 nm de espessura.

5.3 Funcionamento de Uma Bateria de Lítio Flexível em Filme Fino

5.3.1 Materiais Utilizados

O substrato utilizado foi o *Kapton*®, principalmente, devido ao facto de ser um polímero flexível, apesar de não aguentar as altas temperaturas a que a bateria é imposta no *annealing*, restringido a temperatura máxima deste para cerca de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

O material escolhido para o cátodo foi o LiCoO_2 devido a vantagens como a sua boa estabilidade estrutural, alta capacidade teórica, alta tensão de operação, alta densidade energética e alta estabilidade após vários ciclos de carga/descarga.

Para o ânodo foi escolhido, inicialmente, o lítio metálico por ser o material mais utilizado neste tipo de baterias e devido às boas características que apresenta a nível de capacidade teórica. Porém, devido ao facto de ser altamente reativo com o ar, oxida muito facilmente e torna-se, por isso, um inconveniente. Devido ao estado em que se encontrava o lítio presente no laboratório onde o trabalho foi realizado, o material escolhido para o substituir foi o germânio. O germânio tem despertado bastante interesse devido à sua

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

capacidade gravimétrica de cerca de 1460 mAh/g e um elevado coeficiente de difusão dos íons de lítio.

Para contactos elétricos, foi escolhido um filme fino de *Pt* para contacto do cátodo e um filme fino de *Ti* para o contacto do ânodo. A platina foi escolhida por ser um excelente condutor elétrico e permitir uma boa circulação de eletrões. Porém, devido ao seu elevado preço e ao facto de o *Ti* ser um material que não provoca reações químicas indesejadas em contacto com o *Li*, este foi escolhido contacto elétrico com o ânodo.

Foram utilizados como barreira de difusão filmes finos de Nitreto de Silício (Si_3N_4). Este material foi escolhido devido à sua resistência a uma gama alargada de temperaturas, alta resistência química, a fraturas, ao desgaste e à sua dureza [69].

Os filmes finos de *LiPO* foram utilizados na tentativa de prevenir resultados inesperados. As reações entre o *Li* e o Si_3N_4 não foram estudadas, enquanto as reações com *LiPO* já eram conhecidas devido à utilização do *LiPON* como eletrólito.

5.3.2 Primeira Topologia

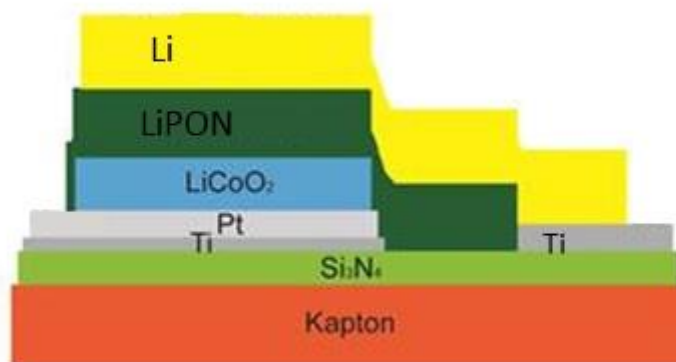


Figura 40 – Esquema das baterias de lítio de filme fino fabricadas com a primeira topologia

Esta topologia é constituída por:

- Um substrato flexível de Kapton®;
- Um filme de Nitreto de Silício (Si_3N_4) de 300 nm depositado por *RF sputtering* para servir como barreira de difusão do *Li* para o substrato;

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

- Um filme de *Ti* de 30 nm depositado por *e-beam* para adesão do contacto de *Pt*;
- Um filme de *Pt* de 150 nm depositado por *DC sputtering* como contacto elétrico para o cátodo;
- Um filme *LiCoO₂* de 100 nm depositado por *RF sputtering* como cátodo;
- Um filme de *Ti* de 300 nm depositado por *e-beam* como contacto elétrico para o ânodo;
- Um filme de *LiPON* de 1 μm depositado por *RF sputtering* como eletrólito;
- Um filme de *Li* de 6 μm depositado por vaporização térmica como ânodo.

Nesta topologia foi tentado fabricar duas células diferentes. A primeira tentativa não produziu uma bateria funcional. O filme de *LiCoO₂* estava destruído após um *annealing* convencional num forno a 400 °C. A **figura 41** é o resultado obtido de um teste de potencial em circuito aberto a esta bateria e fica evidente o mau funcionamento, visto que a bateria não aguenta a tensão, mesmo não tendo corrente a fluir entre os elétrodos.

Convém salientar que todas as medidas e todos os testes foram efetuados enquanto a amostra estava dentro da câmara de deposições, ou seja, em ambiente de vácuo.

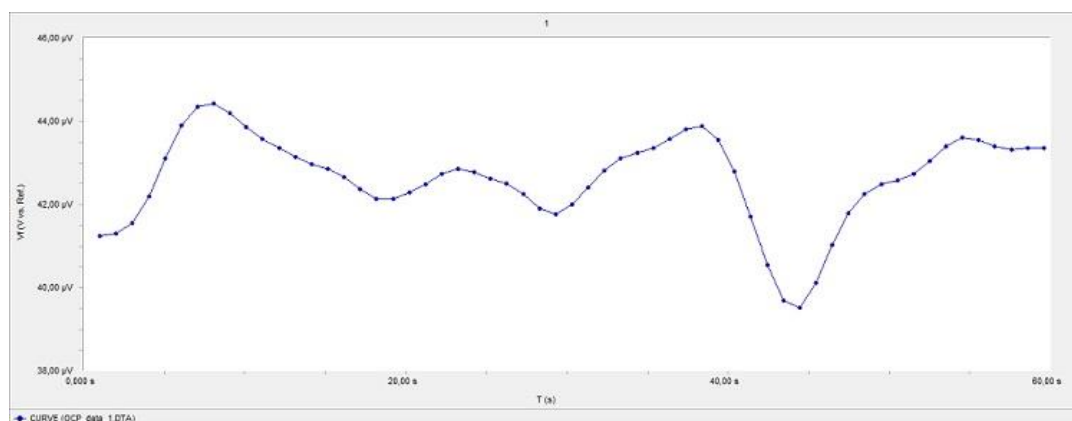


Figura 41 – Gráfico obtido de um OCP da 1ª bateria fabricada

O fabrico da segunda bateria não encontrou os inconvenientes da anterior durante o fabrico e *annealing*. Contudo, os resultados não foram os esperados, como se pode observar na **figura 42**.

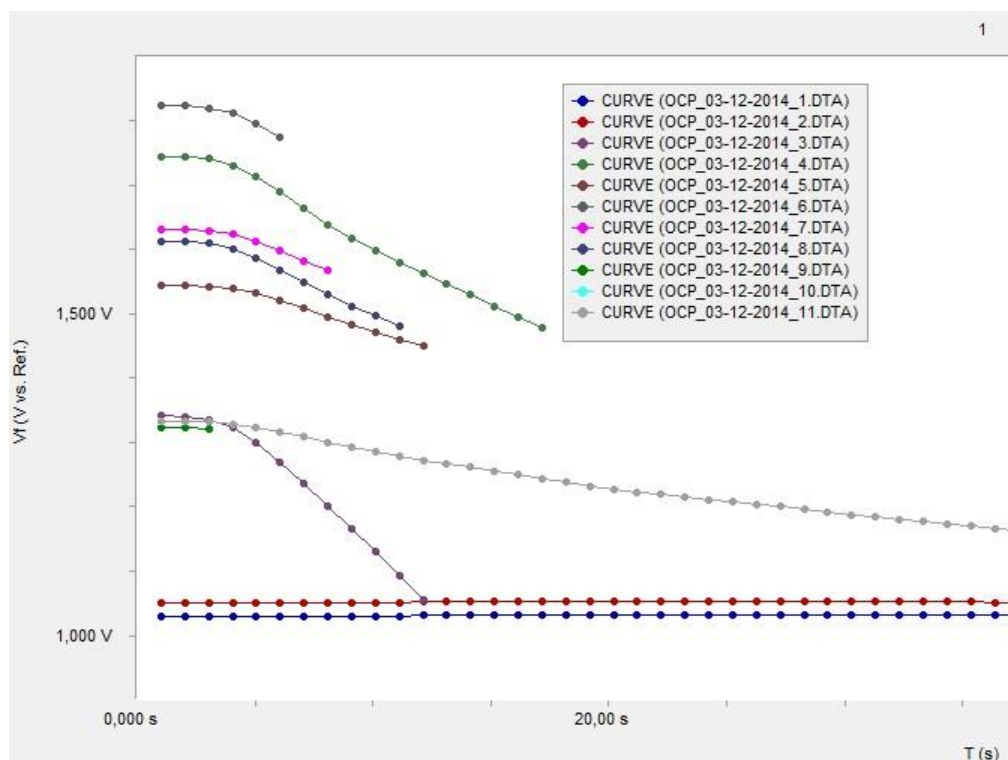


Figura 42 – Gráfico obtido dos vários OCP da 2ª bateria fabricada

Neste gráfico é possível observar que, apesar de os primeiros dois testes, efetuados antes de qualquer carga, terem sido normais (linhas azul e vermelha perto de 1 V), após carregar a bateria, esta era incapaz de manter a tensão constante. Nos próximos OCP, a tensão da bateria ia baixando cerca de 0.25 V em menos de 30 segundos.

5.3.3 Segunda Topologia

Após os testes na 2ª célula não mostrarem resultados satisfatórios, foi decidido mudar a topologia da célula. As células fabricadas com esta topologia seriam constituídas por:

- Um substrato flexível de Kapton®;
- Um filme de Si_3N_4 com 300 nm depositado por *RF sputtering* como barreira de difusão do Lítio para o substrato;
- Um filme de *Ti* com 30 nm depositado por *e-beam* para adesão do contacto de *Pt*;

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

- Um filme de *Pt* com 150 nm depositado por *DC sputtering* como contacto elétrico para o cátodo;
- Um filme de *LiCoO₂* com 500 nm depositado por *RF sputtering* como cátodo;
- Um filme de *LiPON* com 1 μm depositado por *RF sputtering* como eletrólito;
- Um filme de *Si₃N₄* com 30 nm depositado por *RF sputtering* como barreira de difusão entre o ânodo e o cátodo;
- Um filme de Óxido de Fósforo de Lítio (*LiPO*) com 200 nm depositado por *RF sputtering* como forma de prevenir reações químicas indesejadas entre o filme de *Li* e o *Si₃N₄*;
- Um filme de *Ti* com 300 nm depositado por *e-beam* como contacto elétrico para o ânodo;
- Um filme de *Li* com 6 μm depositado por vaporização térmica como ânodo.

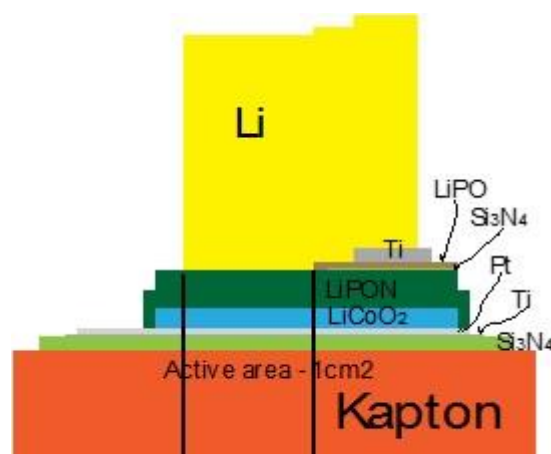


Figura 43 – Esquema das baterias de filme fino de lítio fabricadas com a segunda topologia

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

A utilização de um segundo filme de Si_3N_4 deveu-se à necessidade de uma barreira de difusão entre o ânodo e o cátodo para tentar prevenir curto-circuitos entre estes. O filme de $LiPO$ foi utilizado na tentativa de prevenir reações entre o filme de Li e o de Si_3N_4 . Aumentou-se também a área do filme de $LiCoO_2$ na tentativa de preservar a sua integridade após o *annealing*. No entanto, nenhuma bateria foi fabricada até ao último

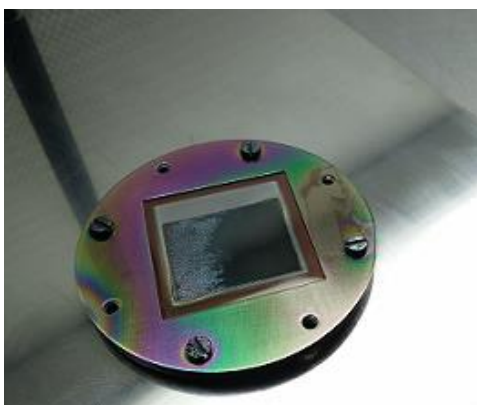


Figura 44 – Estado do filme de $LiCoO_2$ após aquecimento no forno

filme. Após o *annealing* a 400 °C no forno, os filmes de $LiCoO_2$ encontravam-se destruídos e decidiu-se não fabricar a bateria na sua totalidade. A **figura 44** mostra o estado do filme de $LiCoO_2$ após o *annealing*. É possível observar as fissuras causadas pelo aquecimento no lado esquerdo do filme.

Numa tentativa de prevenir a destruição do filme nas próximas tentativas de fabrico foi decidido aumentar a espessura do filme de $LiCoO_2$ 500 para 700nm. Apesar disso, este fenómeno continuou a ocorrer e não foi possível concluir o fabrico de nenhuma célula, mesmo com as mudanças efetuadas. A suspeita inicial foi a de uma contaminação no filme de $LiCoO_2$, por parte do filme de Si_3N_4 , que causava este fenómeno durante o aquecimento. Para o tentar provar, foram feitas algumas deposições apenas de filmes de Pt e $LiCoO_2$ seguidas de aquecimento no forno. A **figura 45** mostra uma célula fabricada com estes filmes antes (à esquerda) e depois (à direita) do aquecimento no forno. Ficaram óbvias as mesmas fissuras no filme resultantes do aquecimento.

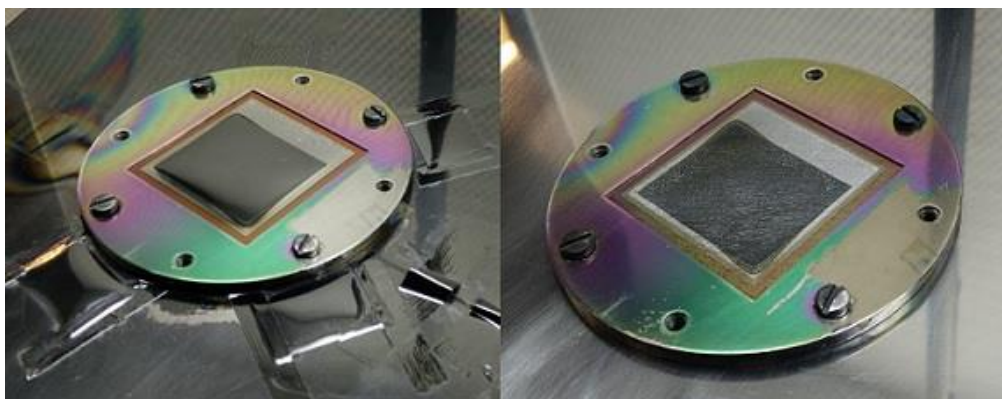


Figura 45 – Amostra de $LiCoO_2$ antes e depois de um aquecimento no forno

Após todas as tentativas infrutíferas, tentou-se de novo utilizar uma área do filme de $LiCoO_2$ menor, como na topologia anterior. Porém, o resultado foi o mesmo. Após o facto de mais uma tentativa ter falhado, a explicação mais adequada à situação era o facto de o alvo de $LiCoO_2$ se encontrar bastante degradado e não permitia produzir um filme de $LiCoO_2$ com boas condições para ser utilizado como cátodo numa bateria de filme fino.

5.3.4 Terceira Topologia

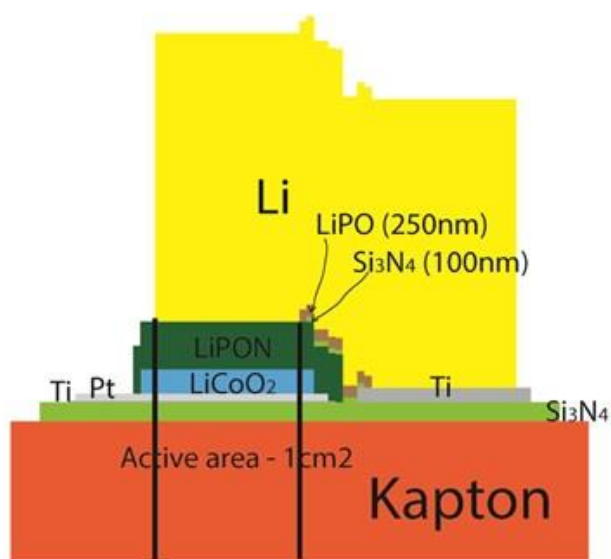


Figura 46 – Esquema das baterias de filme fino de lítio fabricadas com a terceira topologia

As células fabricadas com esta topologia foram constituídas por:

- Um substrato flexível de Kapton®;
- Um filme de Si_3N_4 com 100 nm depositado por *RF sputtering* como barreira de difusão do lítio para o substrato;
- Um filme de *Ti* com 30 nm depositado por *e-beam* para adesão do contacto de *Pt*;
- Um filme de *Pt* com 150 nm depositado por *DC sputtering* como contacto elétrico para o cátodo;
- Um filme de $LiCoO_2$ com 500 nm depositado por *RF sputtering* como cátodo;
- Um filme de *Ti* com 300 nm depositado por *e-beam* como contacto elétrico para o ânodo;
- Um filme de *LiPON* com 1 μm depositado por *RF sputtering* como eletrólito;
- Um filme de Si_3N_4 com 100 nm depositado por *RF sputtering* como barreira de difusão entre o ânodo e o cátodo;
- Um filme de *LiPO* 250 nm depositado por *RF sputtering* como forma de prevenir reações químicas entre o filme de *Li* e o Si_3N_4 ;
- Um filme de *Li* com 6 μm depositado por vaporização térmica como ânodo.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Durante o fabrico da primeira bateria com esta topologia não ocorreu nenhum entrave. A **figura 47** mostra um teste de carga à bateria realizado através de uma cronoamperometria com uma tensão aplicada de 4.1 V durante um período de 1000 segundos

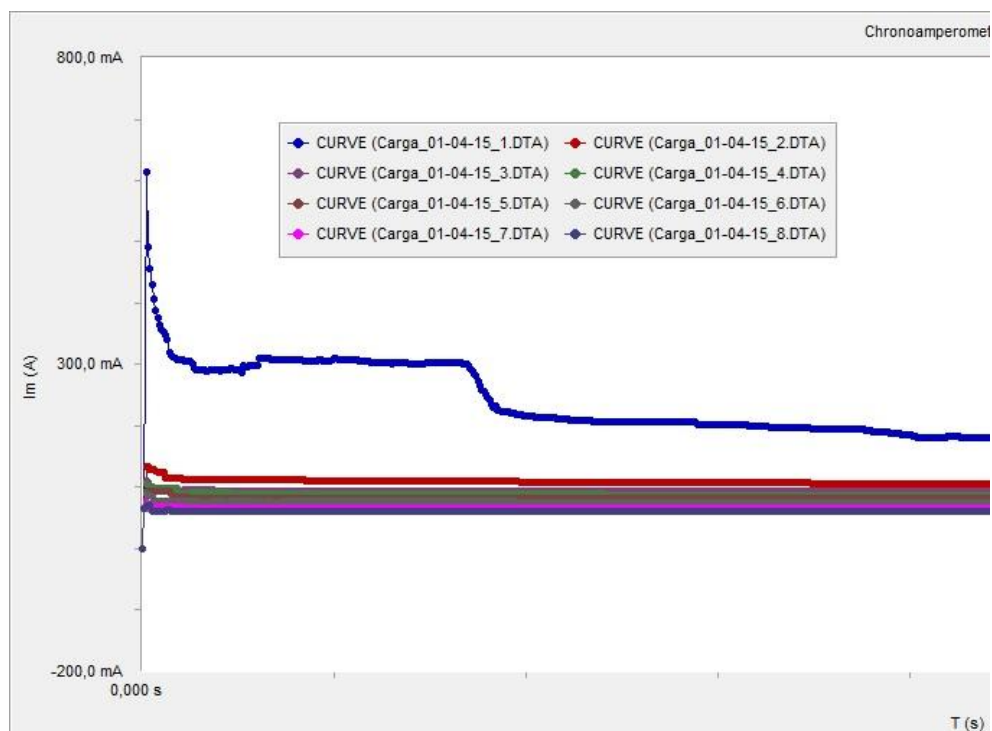


Figura 47 – Teste de cronoamperometria como carga da 1ª bateria com a 3ª topologia

Apesar de nos testes de carga não ocorrer, visivelmente, algum erro mais grave, os testes de potencial de circuito aberto demonstram o contrário. A **figura 48** apresenta os testes de OCP realizados a esta bateria.

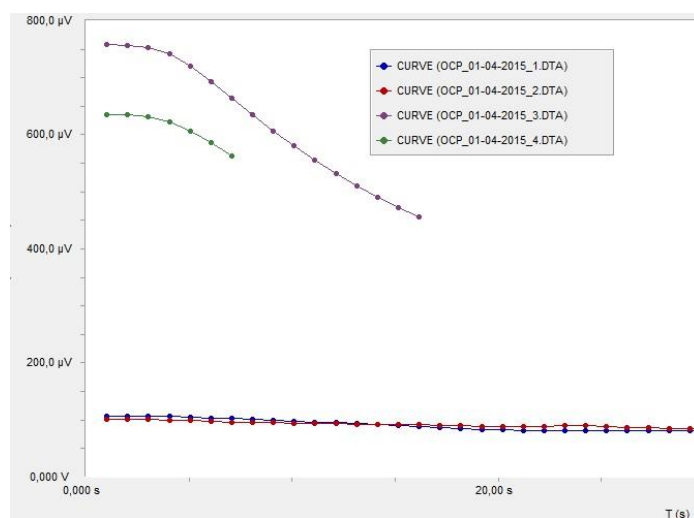


Figura 48 – Gráfico obtido dos vários OCP da 1ª bateria fabricada na 3ª topologia

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Mais uma vez, nos primeiros dois testes que foram realizados antes de qualquer carga, aparentemente não há nada a apontar. Contudo, os seguintes testes demonstram uma descida rápida da tensão. Apesar de ser de apenas 300 μV , a descida efetua-se em menos de 20 segundos, demonstrando que a bateria não aguenta uma tensão regular aos seus terminais, mesmo não tendo corrente aplicada. Uma medida posterior do valor da resistência entre os 2 eléctrodos demonstrou que esta se encontrava apenas nos 36 Ω . Este valor é demasiado baixo e apoiou a suspeita de haver um possível curto-circuito entre os 2 terminais, devido a pouco cuidado na colagem dos fios à bateria ou na sua posição na câmara de vácuo.

Na próxima tentativa de fabrico, foram tomadas mais precauções na colagem dos fios condutores aos contactos da bateria, de forma a tentar prevenir a ocorrência de curto-circuitos no interior da câmara de vácuo.

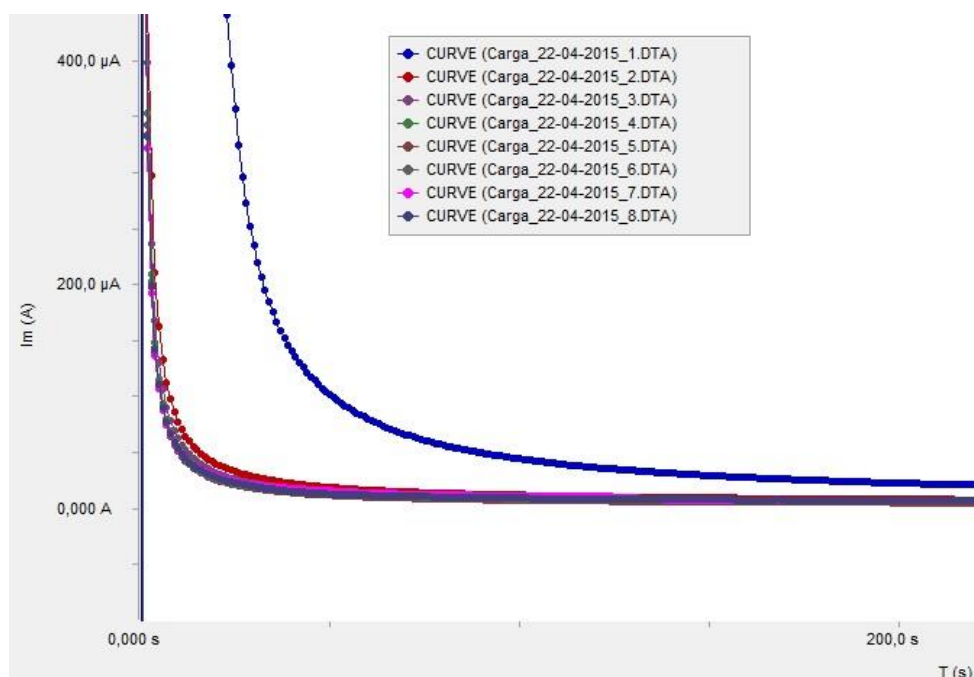


Figura 49 – Gráfico dos testes de carga na 2ª bateria com a 3ª topologia

Na **figura 49** é apresentado o gráfico de um teste de carga à bateria através de uma cronoamperometria com uma tensão aplicada de 4.1 V durante um período de 500 segundos. Neste não se vislumbra uma aparente anomalia na carga. A bateria atingiu correntes tão baixas como 1.75 μA neste período.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Apesar disso, os testes de potencial em circuito aberto demonstraram mais uma vez que a bateria fabricada não era capaz de manter uma tensão constante aos seus terminais.

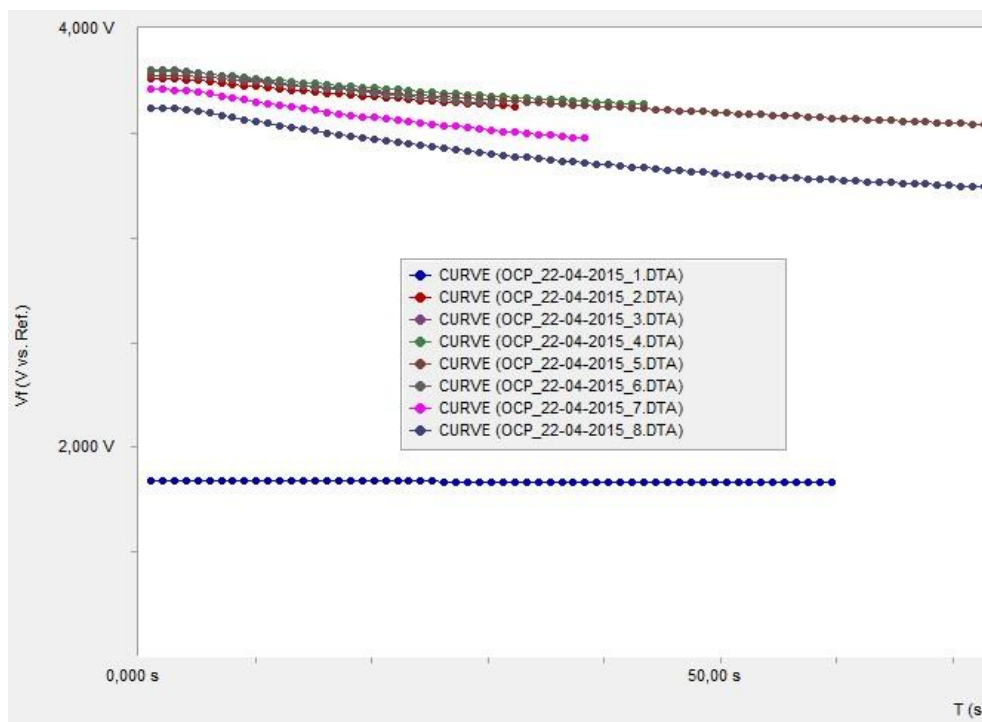


Figura 50 – Gráfico dos vários OCP obtidos na 2ª bateria com a 3ª topologia

A **figura 50** mostra, mais uma vez, a incapacidade da bateria de reter a tensão aos seus terminais. Apesar de não ser uma descida tão acentuada, perdeu cerca de 300 mV num período de 60 segundos.

Após abrir a câmara de vácuo e retirar a amostra, ficou visível o mau estado do filme do ânodo de *Li* (**figura 51**), que não aderiu aos outros filmes. Isto deveu-se, provavelmente, ao mau estado do lítio utilizado na deposição, bastante oxidado. O lítio é um material altamente reativo com o ar e oxida muito facilmente. Devido a este facto, decidiu-se abandonar o fabrico de uma bateria com ânodo de lítio, passando a utilizar um filme fino de germânio como ânodo nas próximas baterias fabricadas.

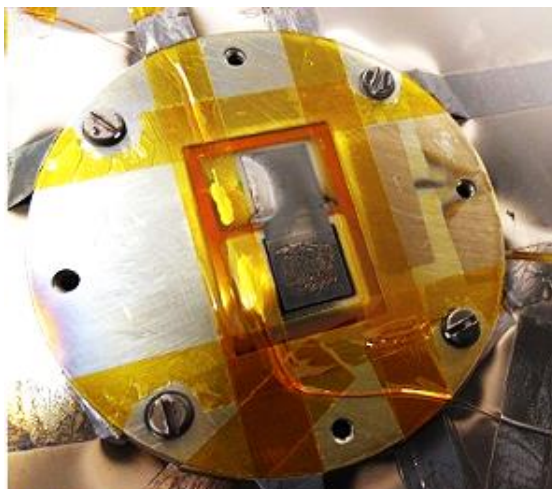


Figura 51 – Estado do ânodo de lítio da 2ª bateria com a 3ª topologia

5.4 Funcionamento de Uma Bateria Flexível de Filme Fino com Ânodo de Germânio

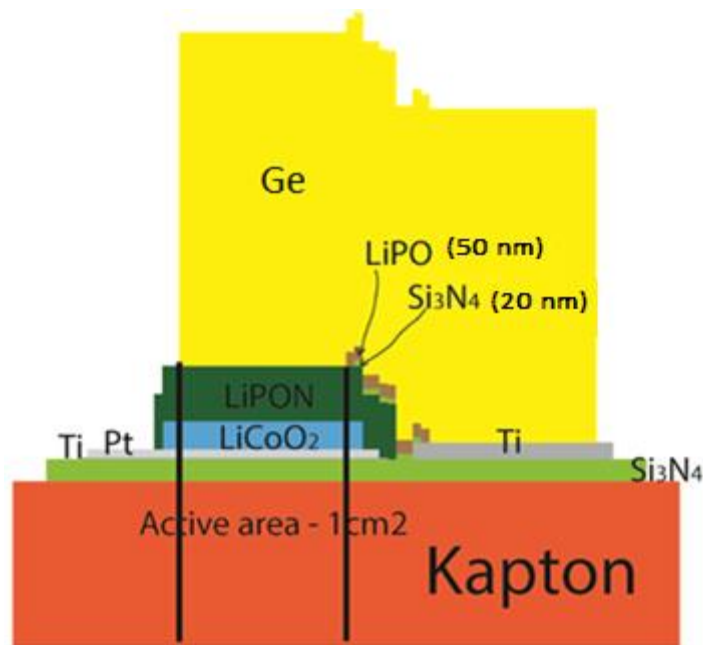


Figura 52 – Esquema de uma bateria de filme fino com ânodo de germânio

As baterias de filme fino com ânodo de germânio fabricadas foram constituídas por:

- Um substrato flexível de Kapton®;
- Um filme de Si_3N_4 com 100 nm depositado por *RF sputtering* como barreira de difusão do lítio para o substrato;
- Um filme de Ti com 30 nm depositado por *e-beam* para adesão do contacto de Platina Pt ;
- Um filme de Pt com 150 nm depositado por *DC sputtering* como contacto elétrico para o cátodo;
- Um filme de LiCoO_2 com 500 nm depositado por *RF sputtering* como cátodo;
- Um filme de Ti com 300 nm depositado por *e-beam* como contacto elétrico para o ânodo;
- Um filme de LiPON com 1 μm depositado por *RF sputtering* como eletrólito;

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

- Um filme de Si_3N_4 com 20 nm depositado por *RF sputtering* como barreira de difusão entre o ânodo e o cátodo;
- Um filme de *LiPO* com 50 nm depositado por *RF sputtering* como forma de prevenir reações químicas entre o filme de *Li* e o Si_3N_4 ;
- Um filme de Germânio (*Ge*) com 300 nm depositado por *e-beam* como ânodo.

A primeira tentativa de fabrico de uma célula deste género encontrou de novo um entrave após o *annealing* do filme de $LiCoO_2$. A suspeita foi de uma contaminação por parte do filme de Si_3N_4 .

O maior entrave na caracterização da célula foi o facto de o germânio metálico não ser normalmente utilizado como ânodo em baterias de filme fino, mas sim nanotubos ou nanofios de germânio e ligas com germânio. Devido a isso, e ao facto de não ser possível, no tempo disponível, realizar testes de voltametria cíclica, os valores de corrente a utilizar nos testes elétricos de caracterização da bateria eram desconhecidos. Utilizou-se primeiro, a corrente teórica de uma bateria de lítio, anteriormente utilizada, de 6.92 μA . A **figura 53** mostra o gráfico do teste de cronopotenciometria realizado com este valor. Em apenas 1 segundo, a tensão aos terminais da bateria subiu para 12.4 V.

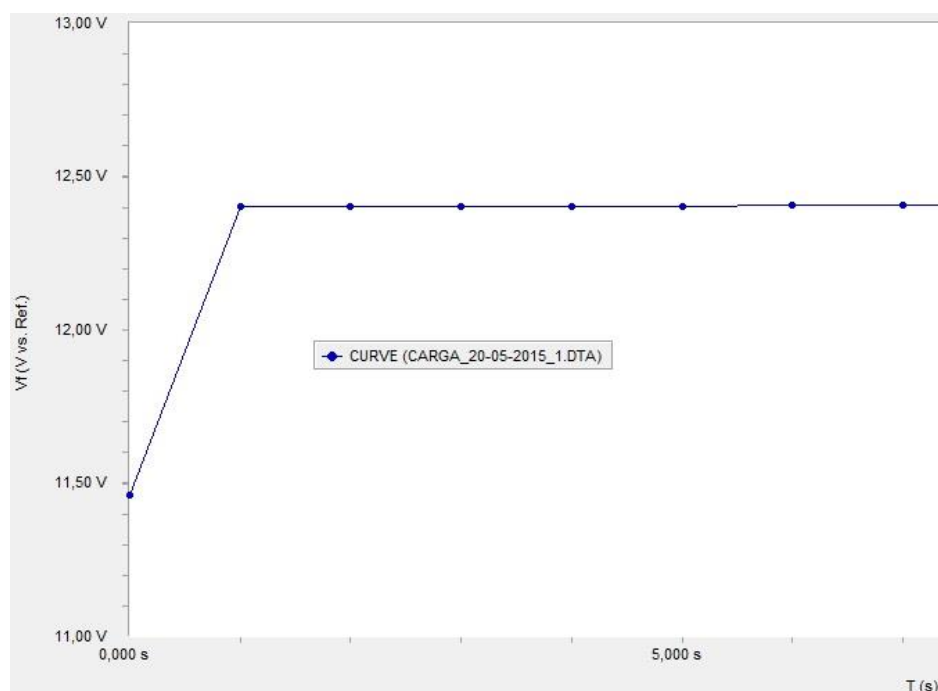


Figura 53 – Teste de cronopotenciometria realizado a uma bateria de filme fino com ânodo de germânio

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Os outros testes de carga foram realizados por cronoamperometria, com uma tensão de 4 V e não apresentam resultados tão pouco positivos como o primeiro teste, dando até bons indícios de que podia estar a caracterização a correr como esperado, como se podem ver na **figura 54**.

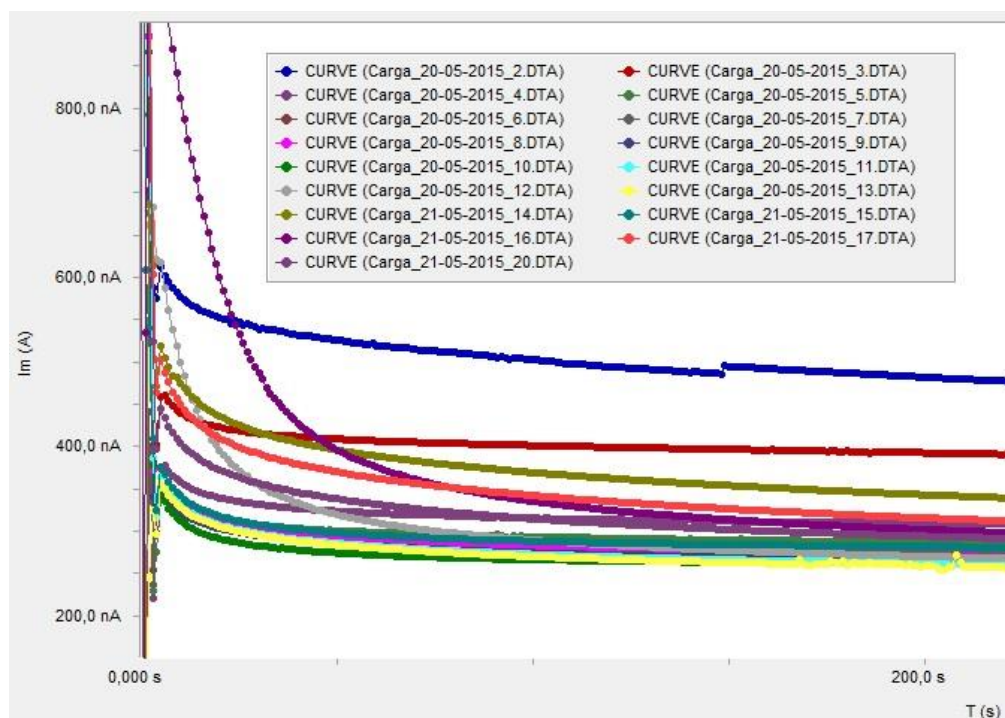


Figura 54 – Testes de carga através de cronoamperometria de uma bateria de filme fino com ânodo de germânio

Em todos eles, a corrente desce gradualmente, tendo chegado a valores perto dos 253 nA. Porém, os testes de descarga realizados de seguida demonstram que o funcionamento não foi o esperado. Apresentado na **figura 55**, em baixo a azul, está o primeiro teste de descarga no qual se observa que a tensão da bateria subiu cerca de 200 mV em menos de 15 segundos. Nas outras não existiram subidas tão acentuadas mas, ainda assim, a tensão subia durante grande parte do teste de descarga.

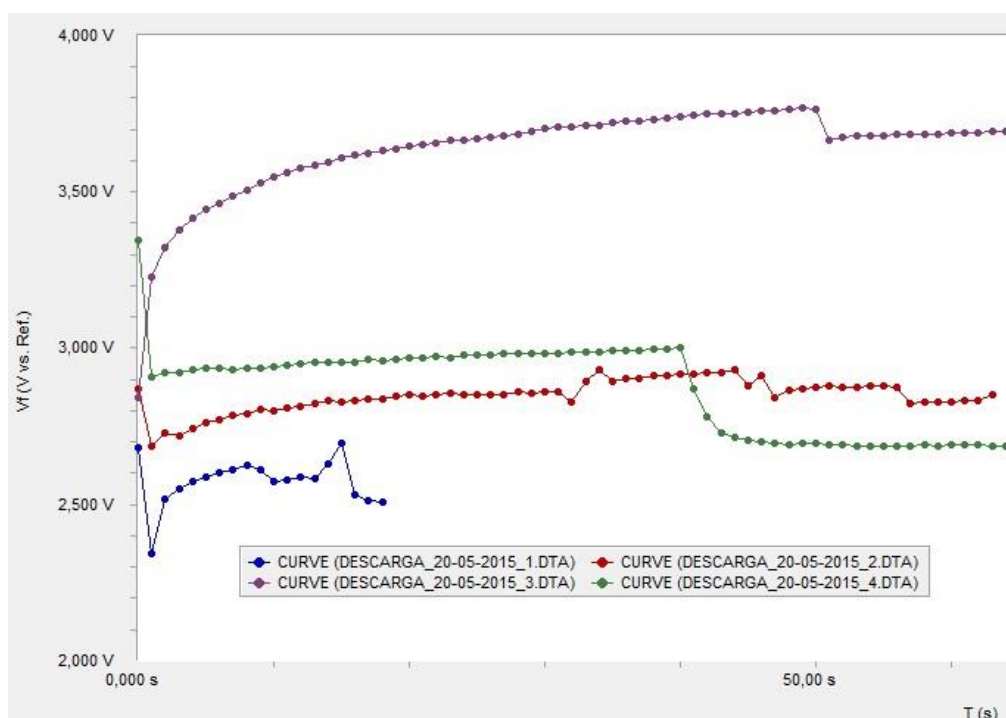


Figura 55 – Testes de descarga realizados à bateria de filme fino com ânodo de germânio

Para apoiar estes resultados, os testes de OCP, representados na **figura 56**, são bastante explícitos no facto de a bateria não ser capaz de aguentar uma tensão constante aos seus terminais.

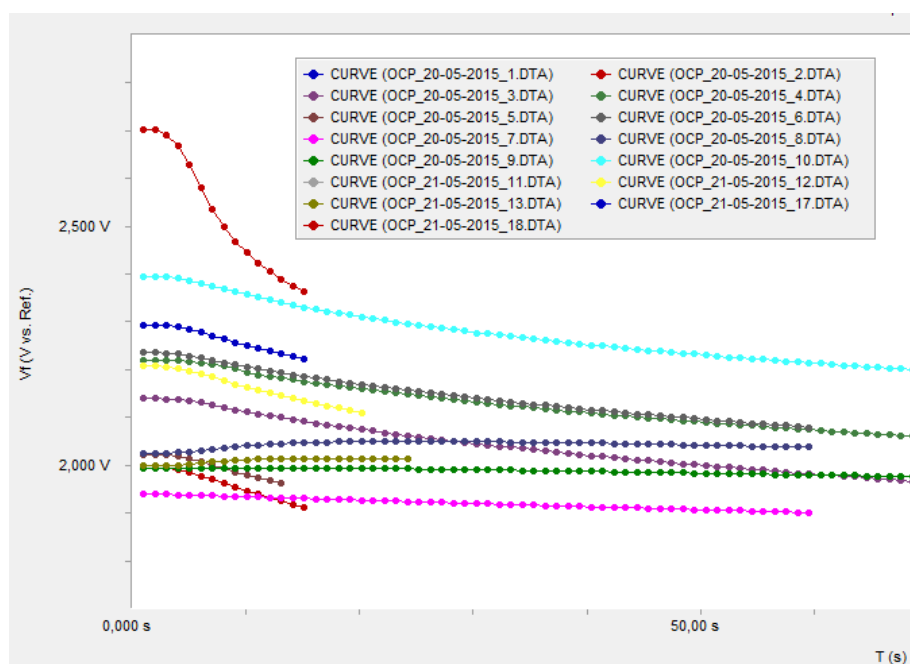


Figura 56 – Testes de OCP realizados numa bateria de filme fino com ânodo de germânio

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Estes gráficos de OCP apresentam a bateria a descarregar com maior velocidade, relativamente aos testes de descarga, com perdas de cerca de 350 mV em apenas 15 segundos.

Estes resultados podem ser devidos ao facto de, após o primeiro teste de carga, a elevada corrente utilizada ter sido excessiva e destruído os filmes finos da bateria.

Na **figura 57** é apresentado uma imagem SEM em corte transversal da bateria de filme fino com ânodo de germânio. Aparentemente, os filmes finos dos materiais apresentam uma boa adesão entre eles.

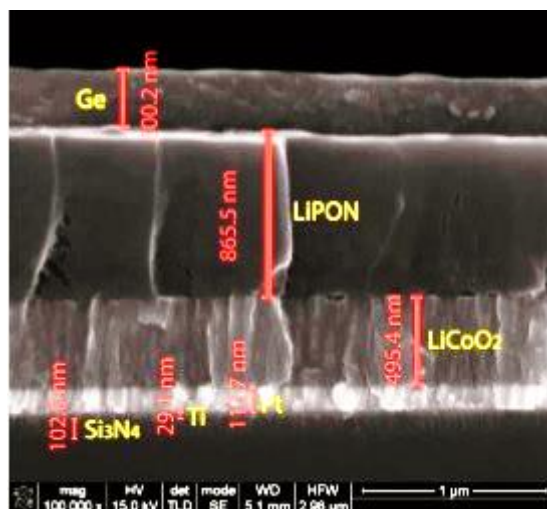


Figura 57 – Imagem SEM da bateria de filme fino com ânodo de germânio

5.5 Especificações das Técnicas PVD Utilizadas

	Técnica de Deposição	Espessura	Taxa de Deposição	Tensão	Corrente	Potência	Azoto	Oxigênio	Camada de Adesão	Temperatura Atingida
Si_3N_4	<i>RF Sputtering</i>	400nm	0.7Å/s	-	-	250W	13sccm	-	-	138°C
Ti	<i>E-Beam</i>	30nm	1.2Å/s	7KV	50mA	-	-	-	Sim	83°C
Pt	<i>DC Sputtering</i>	150nm	0.5Å/s	300V (máximo)	50mA (máximo)	10W (máximo)	-	-	-	49°C
LiCoO_2	<i>RF Sputtering</i>	700nm	0.5Å/s	-	-	120W	-	3sccm	-	141°C
Ti(2)	<i>E-Beam</i>	300nm	3.5Å/s	7KV	60mA	-	-	-	-	91°C
LiPON	<i>RF Sputtering</i>	1µm	0.1Å/s	-	-	100W	20sccm	-	-	55°C
$\text{Si}_3\text{N}_4(2)$	<i>RF Sputtering</i>	30nm	0.2Å/s	-	-	100W	13sccm	-	-	48°C
Li_3PO_4	<i>RF Sputtering</i>	200nm	0.2Å/s	-	-	100W	-	-	-	30°C
Li	Evaporação Térmica	6µm	60Å/s	-	190A	-	-	-	-	44°C
Ge	<i>E-Beam</i>	300nm	3Å/s	7KV	40mA	-	-	-	-	64°C

Tabela 10 – Especificações das deposições realizadas

Na **tabela 9** estão apresentadas as especificações das deposições realizadas durante o fabrico dos filmes finos. Os valores apresentados como espessura, tensão, corrente, potência, quantidade de azoto e oxigênio são valores fixos. Os valores de taxas de deposição e temperatura são valores médios, visto não serem parâmetros que se mantêm constantes ao longo das várias deposições. Apesar disso, o erro é relativamente baixo. Cerca de $\pm 0,1 \text{ \AA/s}$ nas taxas de deposição e cerca de $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ para as deposições com baixa temperatura e cerca de $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ para deposições com temperaturas acima dos $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

6 Conclusões e Trabalho Futuro

Os objetivos deste trabalho eram:

- Criação de estruturas com um laser (“*patterning*”) no substrato de *Kapton*®, com o intuito de aumentar a área ativa da bateria, sem ser necessário um aumento da área efetiva da bateria;
- Tratamento térmico por laser dos filmes de *LiCoO₂* com o objetivo de atingir a fase cristalina *HT-LiCoO₂*, de modo a obter melhores resultados a nível elétrico e químico na bateria final;
- Fabricar uma bateria de íões de lítio de filme fino em substrato flexível.

A criação de estruturas com um laser tem vários interesses, tanto a nível tecnológico como científico. Esta técnica permite aumentar a área de superfície de forma a obter uma maior sensibilidade de deteção em sensores e utilização como baterias flexíveis. O aumento da rugosidade pode fornecer uma melhor adesão dos filmes ao substrato. Permite-nos também estudar novos processos para obter macro, micro e nano padrões nas superfícies, e a sua influência no desempenho do dispositivo a fabricar.

Após a utilização desta técnica foi possível observar que um alto número de pulsos combinado com uma alta densidade de energia provocam uma menor distância entre as estruturas formadas e a formação de várias áreas carbonizadas, com bastantes cavidades. Em adição a este facto, observa-se que o aumento do número de pulsos utilizados provoca uma maior homogeneidade na superfície da amostra.

A utilização de 500 pulsos fez com que as amostras fossem destruídas. Como não foram realizados testes com número de pulsos entre os 100 e os 500, não é possível determinar com estes dados o que acontece neste intervalo.

A observação das amostras após a deposição dos filmes de *Si₃N₄* não demonstrou diferenças entre a superfície, comparativamente à amostra sem filmes finos, apesar de a superfície estar, aparentemente, mais brilhante. Porém, por enquanto, sem caracterização através de outro tipo de métodos de espectroscopia, não é possível confirmar a boa adesão do filme de *Si₃N₄* ao substrato.

Capítulo 6 – Conclusões e Trabalho Futuro

O objetivo desta experiência era observar o comportamento da rugosidade e a área da superfície após a deposição de todos os filmes finos que compõem uma bateria de filme fino. O esperado era que as características fossem as mesmas até ao fim da bateria completamente fabricada. Infelizmente, apenas foi possível realizar a deposição de um filme fino de Si_3N_4 . Os resultados demonstram que as diferenças nestes parâmetros não são significativas para dizer que a deposição alterou a rugosidade e área da superfície do substrato.

No futuro a técnica pode ser realizada com 300 pulsos e uma alta densidade energética, de forma a determinar a existência de uma rugosidade e aumento de área de superfície com melhor qualidade. Devem também ser realizados testes SEM de corte transversal à superfície para avaliar a boa adesão dos filmes ao substrato.

Quanto ao tratamento térmico por laser, o objetivo era tentar obter a fase cristalina a alta temperatura do filme de $LiCoO_2$ ($HT-LiCoO_2$) sem destruir o substrato de *Kapton*® e, por consequência, o filme na sua totalidade.

Os resultados demonstraram que a fase $HT-LiCoO_2$ não foi atingida em nenhuma das amostras nas quais foram realizados os testes. Os testes de espectroscopia Raman demonstram que a radiação provocou picos no deslocamento Raman que não correspondem à fase cristalina pretendida. A amostra com 100 nm de espessura obteve apenas ruído nos testes com radiação Raman 633 nm. Por outro lado, com a radiação Raman de 488 nm obtiveram-se resultados semelhantes à amostra de 500 nm.

Futuramente, os resultados Raman devem ser confirmados por uma difração de raios-X.

O fabrico de uma bateria de íões de lítio de filme fino foi efetuado através da deposição de filmes finos como cátodo, ânodo, eletrólito, barreiras de difusão, camadas de adesão e coletores de corrente (contactos elétricos). Na **tabela 8** é apresentada uma especificação da função de cada material utilizado e a técnica PVD utilizada no seu fabrico.

O facto de o lítio ser um elemento altamente reativo com o ar, provou ser um grande entrave no fabrico deste tipo de baterias, visto ao estado de oxidação em que se encontrava a amostra utilizada para evaporar. Isto fez com que até os maiores cuidados, como realizar os testes de caracterização em vácuo, fossem infrutíferos. A solução passou

Capítulo 6 – Conclusões e Trabalho Futuro

por tentar fabricar e caracterizar uma bateria de filme fino de íões de lítio flexível com

Material Utilizado	Função na Bateria	Técnica PVD Utilizada no Fabrico
<i>LiCoO₂</i>	Cátodo	<i>RF Sputtering</i>
<i>Li</i>	Ânodo	Evaporação Térmica
<i>Ge</i>	Ânodo	<i>E-Beam</i>
<i>Pt</i>	Coletor de Corrente do Cátodo	<i>DC Sputtering</i>
<i>Ti</i>	Coletor de Corrente do Ânodo/Camada de Adesão	<i>E-Beam</i>
<i>LiPON</i>	Eletrólito	<i>RF Sputtering</i>
<i>Si₃N₄</i>	Barreira de difusão	<i>RF Sputtering</i>
<i>LiPO</i>	Camada de Adesão	<i>RF Sputtering</i>

um ânodo de germânio.

Tabela 11 – Especificação dos constituintes da bateria de íões de lítio fabricada

O fabrico desta bateria foi concluído com sucesso utilizando apenas técnicas PVD. Foi utilizado um substrato de *Kapton*® com 127 µm de espessura, de forma a proporcionar a flexibilidade. O ânodo de germânio foi fabricado através de uma deposição por evaporação de feixe de eletrões (*e-beam*) com uma espessura de 300 nm. Foi conseguida uma boa estrutura, bem ordenada e com interfaces lisas e uma boa adesão entre os diferentes filmes, como se observa na análise SEM.

Foi observada uma auto-descarga elevada, relacionada possivelmente com o facto de os filmes terem sido danificados pelos primeiros testes de carga, que pode ter provocado uma baixa espessura de eletrólito entre os elétrodos.

Apesar dos maus resultados obtidos, foi possível fabricar uma bateria com os métodos PVD, compatíveis com os usados na indústria MEMS. No futuro, podem-se estudar formas de aumentar a capacidade da bateria, ou aumentar a superfície ativa de eletrólito para tentar minimizar a auto-descarga da bateria.

7 Bibliografia

- [1] Y. Liu, S. Zhang, and T. Zhu, “Germanium-Based Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 4, pp. 706–713, 2014.
- [2] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J. W. Choi, D. S. Paik, and S. J. Yoon, “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 8–9, pp. 1913–1942, 2008.
- [3] H. Gwon, J. Hong, H. Kim, D.-H. Seo, S. Jeon, and K. Kang, “Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 538, 2014.
- [4] G. Zhou, F. Li, and H.-M. Cheng, “Progress in flexible lithium batteries and future prospects,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 1307, 2014.
- [5] Isidor Buchmann, “Batteries in a Portable World,” Second Edi., Cadex Electronics Inc., pp. 5–8.
- [6] R. P. Costa, “Bateria de Lítio em Filme Fino – Fabrico e Caracterização do Cátodo em Substrato Flexível,” Universidade do Minho, 2013.
- [7] I. Asimov, “A Electricidade,” Publicações Dom Quixote, 1984, pp. 38–47.
- [8] “Battery Facts,” *Curtiswood Group*. [Online]. Available: <http://www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory/>. [Accessed: 24-Sep-2015].
- [9] M. Piccolino, “The bicentennial of the Voltaic battery (1800 – 2000): the artificial electric organ,” vol. 23, no. 4, pp. 147–151, 2000.
- [10] C. A. Vincent, F. Bonino, M. Lazzari, and B. Scrosati, “Modern Batteries - An introduction to electrochemical power sources,” Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1984, pp. 1, 24–26, 204.
- [11] I. Buchmann, “When was the battery invented?,” 2001. [Online]. Available: <http://www.buchmann.ca/Article3-page1.asp>. [Accessed: 23-Sep-2015].
- [12] R. M. Ferguson, “Electricity,” William and Robert Chambers, 1873, p. 160.
- [13] M. Tatsumisago and M. Wakihara, “Solid State Ionics for Batteries,” T. Minami, C. Iwakura, S. Kohjiya, and I. Tanaka, Eds. Springer, 2005, p. 5.
- [14] A. V. Chadwick and J. Corish, “Solid State Ionics,” 1997, pp. 398– 404.
- [15] B. Melhor, “Fabrico e Caracterização de Microbaterias em Estado Sólido,” Universidade do Minho, 2014.

Capítulo 7 – Bibliografia

- [16] J. F. R. Ribeiro, “Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” Universidade do Minho, 2010.
- [17] J. A. F. De Sousa, “Bateria de Lítio em Filme Fino – Fabrico e Caracterização de Novos Materiais para Utilização no Ânodo,” 2012.
- [18] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, a. Ueda, and C. D. Evans, “Thin-film lithium and lithium-ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 33–45, 2000.
- [19] I. Seo and S. W. Martin, “New Developments in Solid Electrolytes for Thin-Film Lithium Batteries,” *Lithium Ion Batter. - New Dev.*, no. 1, pp. 101–144, 2012.
- [20] J. B. Goodenough, “A New Cathode Material For Batteries Of High Energy Density,” vol. 15, no. 6, pp. 783–789, 1980.
- [21] J. O. Besenhard, “Handbook of Battery Matteredials,” Wiley-VCH, 1999, pp. 301, 339.
- [22] Y. Nishi, “Lithium ion secondary batteries ; past 10 years and the future,” *J. Power Sources*, vol. 100, pp. 101–106, 2001.
- [23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospo-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, 1997.
- [24] A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska, and L. Häggström, “Thermal Stability of LiFePO₄ -Based Cathodes,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 66–68, 2000.
- [25] H. Huang, S. Yin, L. F. Nazar, H. Huang, S. Yin, and L. F. Nazar, “Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates service Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 170–173, 2001.
- [26] S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte, and R. Nesper, “New High Capacity Cathode Materials for Rechargeable Li-ion Batteries: Vanadate-borate Glasses,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 7113, pp. 1 – 7, 2014.
- [27] “<http://www.batteryspace.com/lifepo4cellspacks.aspx>.” [Online]. Available: <http://www.batteryspace.com/lifepo4cellspacks.aspx>. [Accessed: 14-Dec-2015].
- [28] B. Laforge, L. Levan-Jodin, R. Salot, and a. Billard, “Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 2, p. A181, 2008.
- [29] S. Bourderau, T. Brousse, and D. . Schleich, “Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 81–82, pp. 233–236, 1999.

Capítulo 7 – Bibliografía

- [30] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, and T. Takamura, “A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life,” *J. Power Sources*, vol. 136, no. 2 SPEC. ISS., pp. 303–306, 2004.
- [31] C. K. Chan, H. Peng, G. A. O. Liu, K. Mcilwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. I. Cui, “High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 31–35, 2007.
- [32] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz, “Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 5, p. A698, 2004.
- [33] S.-W. Song, S.-J. Hong, H. Y. Park, Y. C. Lim, and K. C. Lee, “Cycling-Driven Structural Changes in a Thin-Film Lithium Battery on Flexible Substrate,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, p. A159, 2009.
- [34] H.-K. Kim and Y. S. Yoon, “Characteristics of rapid-thermal-annealed LiCoO₂ cathode film for an all-solid-state thin film microbattery,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 22, no. 2004, p. 1182, 2004.
- [35] H. Y. Park, S. C. Nam, Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, J. B. Kim, H. P. Kim, and S. B. Cho, “LiCoO₂ thin film cathode fabrication by rapid thermal annealing for micro power sources,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 2062–2067, 2007.
- [36] H. Y. Park, S. C. Nam, Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, H. P. Kim, and S. B. Cho, “Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO₂ thin film cathode post-annealed at 400°C,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 5, pp. 832–837, 2006.
- [37] J. F. Whitacre, W. C. West, E. Brandon, and B. V. Ratnakumar, “Crystallographically Oriented Thin-Film Nanocrystalline Cathode Layers Prepared Without Exceeding 300°C,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. A1078, 2001.
- [38] X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, and H. Liu, “LiCoO₂ cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 1710–1714, 2010.
- [39] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. a. Hackney, “Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 1, p. 59, 2000.
- [40] Y. Zhimin, X. Guungjian, Y. Jiun, M. A. Chungd, and D. U. Jun, “Effect of annealing temperature on structure and electrochemical properties of LiCoO₂ cathode thin films,” vol. 2, pp. 2–5, 2006.

Capítulo 7 – Bibliografia

- [41] R. Kohler, M. Bruns, P. Smyrek, S. Ulrich, M. Przybylski, and W. Pfleging, “Laser annealing of textured thin film cathode material for lithium ion batteries,” vol. 7585, pp. 1–11.
- [42] T. R. Crompton, “Battery reference book — Second Edition,” in *Fuel and Energy Abstracts*, 2nd Editio., vol. 37, 1996, p. 192.
- [43] “lithium-ion-battery-recharging.png.” [Online]. Available: <https://sustainablenano.files.wordpress.com/2013/10/lithium-ion-battery-recharging.png>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [44] “Solid-State-Battery1.jpg.” [Online]. Available: <http://cleantechnica.com/files/2014/06/Solid-State-Battery1.jpg>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [45] N. J. Dudney, “Thin Film Micro-Batteries,” *Electrochem. Soc.*, pp. 44–48, 2008.
- [46] “Ulvac-Japan-To-Mass-Produce-Safe-Next-Gen-Lithium-Battery.jpg.” [Online]. Available: http://3.bp.blogspot.com/_gHLi5No8dSY/STbH6_JfVgI/AAAAAAAAABYQ/0MmUgZc0pNU/s720/Ulvac-Japan-To-Mass-Produce-Safe-Next-Gen-Lithium-Battery.jpg. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [47] J. H. Correia and J. P. Carmo, “Introdução às Microtecnologias no Silício,” LIDEL- Edições Técnicas, 2010, pp. 78–83.
- [48] J. E. Mahan, “Physical Vapor Deposition Of Thin Films,” John Wiley & Sons, Inc., 2000, pp. 1–12.
- [49] M. J. Madou, “Fundamentals of Microfabrication The Science of Miniaturization,” 2nd ed., CRC Press LLC, 2002, pp. 134–140.
- [50] “Manufacturer_of_PVD_Metallization_Plants.jpg.” [Online]. Available: http://img.weiku.com/waterpicture/2011/10/19/2/Manufacturer_of_PVD_Metallization_Plants_634546913001366712_1.jpg. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [51] “ebeam2.gif.” [Online]. Available: <http://www.engr.uky.edu/~cense/images/ebeam2.gif>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [52] “Sputtering.gif.” [Online]. Available: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/archive/7/72/20060329055320!Sputtering.gif>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [53] “PVD.jpg.” [Online]. Available: <http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/plasma-technology/ProcessTechniques/ContentSmall/PVD.jpg>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [54] D. M. Mattox, “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing,” Noyes Publications, 1998, pp. 47–57, 315–333, 499–500.

Capítulo 7 – Bibliografia

- [55] C. Uzan, R. Legros, and Y. Marfaing, “A COMPARATIVE STUDY OF LASER AND FURNACE ANNEALING OF P + IMPLANTED CdTe,” *J. Cryst. Growth*, vol. 72, pp. 252–257, 1985.
- [56] B. A. de David, C. I. Gomes, and G. Machado, “Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparação de Amostras,” Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS, Ed. EDIPUCRS, 2007, pp. 9–18.
- [57] W. Mai, “Fundamental Theory of Atomic Force Microscopy.” [Online]. Available: <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>. [Accessed: 07-Oct-2015].
- [58] “Entenda a microscopia de força atômica (AFM).” [Online]. Available: <http://www.olharnano.com/artigos/4001/191001/Entenda-a-microscopia-de-for%C3%A7a-at%C3%B4mica-%28AFM%29>. [Accessed: 07-Oct-2015].
- [59] G. Binnig and C. F. Quate, “Atomic Force Microscope,” vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [60] Eliana Vieira, “Estruturas baseadas em nanocristais de Si 1-x Ge x em dielétricos com vista à aplicação em memórias,” Universidade do Minho, 2013.
- [61] Xos, “X-Ray Diffraction.” [Online]. Available: <https://xos.com/technologies/xrd/>. [Accessed: 09-Oct-2015].
- [62] I. N. Levine, “Physical Chemistry,” Fourth Edi., McGraw-Hill, Inc., 1995, pp. 713–716.
- [63] M. Fujimoto, “The Physics of Structural Phase Transitions,” Springer, 1997, p. 133.
- [64] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,” Second Edi., John Wiley & Sons, Inc., 2001, p. 5.
- [65] J. R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy,” vol. 20, pp. 289–305, 1992.
- [66] L. A. De Carvalho and A. R. de Andrade, “Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis,” vol. 29, no. 4, pp. 796–804, 2006.
- [67] E. M. Pinto, “Novos materiais nanoestruturados para aplicações electroquímicas,” Universidade de Coimbra, 2010.
- [68] K. Ozawa, “Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications,” *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*, 2012. [Online]. Available: https://books.google.pt/books?id=NkoqGSply7wC&pg=PT72&lpg=PT72&dq=ht+licoo2+raman&source=bl&ots=sW__v3cVh8&sig=LeuEQHfLDArU3wlEPW9

Capítulo 7 – Bibliografia

- kbVFY_Hs&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwiSv8vgpN7JAhVIWz4KHYE2DRwQ6AEIOTAC#v=onepage&q=ht licoo2 raman&f=false. [Accessed: 15-Dec-2015].
- [69] “Silicon Nitride, Si₃N₄ Ceramic Properties,” 2013. [Online]. Available: <http://accuratus.com/silinit.html>. [Accessed: 01-Oct-2015].
- [70] “LiIon.” [Online]. Available: <http://2.bp.blogspot.com/-jF-9jsaVDk0/UwjHW5SHgcI/AAAAAAAAAqA/h2hG0JMBJbw/s1600/liion27.jpg>. [Accessed: 03-Nov-2015].
- [71] “3D_Topografic_AFM_image.jpg.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/3D_Topografic_AFM_image.jpg/220px-3D_Topografic_AFM_image.jpg. [Accessed: 07-Oct-2015].
- [72] “AFM Schematic.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5f/AFM_schematic_%28EN%29.svg/2000px-AFM_schematic_%28EN%29.svg.png. [Accessed: 07-Oct-2015].
- [73] “Difração de Raios-X.” [Online]. Available: http://www.geocities.ws/fisicattus/difracao_rx02.jpg. [Accessed: 09-Oct-2015].
- [74] “SEM vs Optical Microscopy.” [Online]. Available: <http://www.fiberquant.com/images/moldimages/Aniger,optical&SEM.jpg>. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [75] B. S. Oliani, “Microscópio Eletrônico de varredura.” [Online]. Available: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAC8cAD/microscopio-eletronico-varredura>. [Accessed: 06-Oct-2015].

