

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rui Pedro Pereira da Costa

**Bateria de lítio em filme fino – Fabrico e
caracterização do cátodo em substrato
flexível**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica
Industrial e Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Gonçalves

Outubro de 2013

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS
PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE AUTORIZAÇÃO ESCRITA
DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu estado original”

Albert Einstein

Agradecimentos

Este trabalho nunca teria sido conseguido sem o apoio de algumas pessoas fundamentais, e às quais quero deixar um enorme agradecimento.

Quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Luís Gonçalves, pela compreensão, pela confiança depositada, e por todo o conhecimento transmitido ao longo do trabalho.

Em segundo lugar, deixo o meu sincero agradecimento ao Doutorando e Engenheiro João Ribeiro, pelo enorme apoio demonstrado ao longo de todo o trabalho, pela total disponibilidade, por toda a ajuda prática, pelo conhecimento, e pela revisão da dissertação.

Outra pessoa fundamental no desenvolvimento do trabalho, foi o Investigador e Engenheiro Rui Sousa, ao qual deixo o meu sincero agradecimento, por toda a ajuda prática e total acompanhamento ao longo do trabalho.

Um agradecimento ao restante pessoal do laboratório de Micro Nano Tecnologias do departamento de eletrónica industrial, pelo bom ambiente e companheirismo sempre presente.

Por último, deixo um agradecimento à minha família e amigos, por todo o apoio motivacional e compreensão demonstrados ao longo do trabalho.

Este trabalho é financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto PTDC/EEA-ELC/114713/2009



Governo da República Portuguesa



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional



Resumo

Intitulada "*Bateria de lítio em filme fino - Fabrico e caracterização do cátodo em substrato flexível*", esta decorre de uma anterior dissertação intitulada "*Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido*". Tem como objetivo alterar o processo de fabrico do eléctrodo positivo (cátodo), realizar a sua caracterização, e substituir o substrato em silício por substrato flexível.

O atual processo de fabrico do cátodo exige temperaturas que rondam os 650 °C, limitando desta forma a escolha do substrato e dos materiais que constituem a bateria que obrigatoriamente se encontram expostos a estas temperaturas. Perante este problema, pretende-se alterar o método de fabrico do cátodo diminuindo a temperatura para valores na ordem dos 300 °C, mantendo as características aceitáveis em termos de resistividade elétrica, cristalização e composição química. Desta forma é possível substituir o substrato sólido por substrato flexível que suporte estas temperaturas.

O cátodo foi constituído por óxido de lítio cobalto ($LiCoO_2$) e depositado por *RF-Sputtering*. Para a sua caracterização foram utilizadas as técnicas, XRD e resistividade elétrica. Para o substrato flexível testou-se o *Kapton*®.

Palavras-chave: Bateria em estado sólido; Filmes finos; Microbateria; Cátodo; Substrato flexível.

Abstract

Entitled "Lithium thin film battery - Fabrication and characterization of cathode on flexible substrate", this arises from a previous dissertation entitled "Deposition and characterization of thin films for lithium solid state battery". The goal is to change the manufacture process of the positive electrode (cathode), do the electrode characterization, and replace the silicon substrate for flexible substrate.

The current manufacturing process of the cathode requires temperatures are around 650 °C, thereby limiting the choice of substrate and of materials constituting the battery, which must be exposed to these temperatures. In view of this problem, the goal is to change the method of cathode's manufacturing, lowering the temperature to values of around 300 °C, maintaining acceptable characteristics acceptable in terms of electrical resistivity, crystallization and chemical composition. By this way it's possible to replace the solid substrate by a flexible substrate that supports these temperatures.

The cathode was composed of lithium cobalt oxide (LiCoO₂) and deposited by RF-Sputtering. For its characterization were used XRD and electrical resistivity. For the flexible substrate, was tested Kapton®.

Keywords: *Solid state battery; Thin films; Micro battery; Cathode; Flexible substrate.*

Conteúdo

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
CONTEÚDO	VIII
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Motivação	1
1.3 Objetivos	3
1.4 Estrutura do Documento	3
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 História das baterias	5
2.2 Baterias de Filmes Finos	10
2.3 Cátodos	12
2.3.1 LiCoO₂	12
2.3.2 LiMn₂O₂	13
2.3.3 LiNiO₂	13
3 – TEORIA DAS BATERIAS	15
3.1 Baterias	15
3.2 Baterias de lítio em filmes finos	16
3.2.1 Cátodo	17
3.2.2 Ânodo	18
3.2.3 Eletrólito	18
4 – FILMES FINOS	20
4.1 Técnicas de deposição	20
4.1.1 Feixe de elétrons	21
4.1.2 Pulverização catódica	22
4.2 Técnicas de caracterização	23
4.2.1 XRD	24
4.2.2 Resistividade elétrica	24
5 – FABRICO DOS FILMES FINOS	27
5.1 Introdução	27
5.2 Aquecedor de substratos	31
5.2.1 Aquecedor	31

5.2.2 Controlador de temperatura	33
5.2.3 Atuador de potência.....	35
5.2.4 Desenvolvimento	36
5.3 Cuidados pré-deposições	44
5.3.1 Limpeza dos substratos.....	45
5.3.2 Fixação dos substratos ao porta-substratos.....	45
5.4 Coletores de Corrente	47
5.5 Cátodo - LiCoO₂	51
6 – CARACTERIZAÇÃO.....	57
6.1 Análise Visual	57
6.2 XRD dos filmes finos de LiCoO₂	61
6.3 Resistividade elétrica.....	75
6.4 Análise de Resultados.....	81
7 – CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO	83
BIBLIOGRAFIA	85

Lista de Abreviaturas

ATX - Advanced Technology Extended

CVD – Chemical Vapor Deposition

OCV – Open Circuit Voltage

PCB - Printed circuit board

PID – Proportional Integral Derivative

PVD – Physical Vapor Deposition

VAC – Alternating Current Voltage

VDC – Direct Current Voltage

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Bateria de filmes finos [1].....	3
Figura 2.1 – Quatro variantes da Bateria Elétrica de Alessandro Volta - Discos de prata e zinco separados por papel húmido [2].....	5
Figura 2.2 - Dr. William Cruickshank e a primeira bateria elétrica para produção em massa [2]	6
Figura 3.1 – Exemplo ilustrativo dos elementos de uma bateria em descarga [3].....	16
Figura 3.2 – Esquema de uma bateria de filmes finos desenvolvida pelo <i>Oak Ridge National Laboratory</i> [4]	17
Figura 4.1 – Esquema demonstrativo do princípio das deposições por PVD [5]	20
Figura 4.2 – Câmara de vácuo utilizada nas deposições. A foto da esquerda representa a vista frontal e a da direita representa a vista lateral-direita.....	21
Figura 4.3 – Ilustração do método de deposição <i>e-beam</i> [6].....	21
Figura 4.4 – Dispositivo utilizado nas deposições <i>e-beam</i> [1].....	22
Figura 4.5 – A foto da esquerda mostra um alvo de $LiCoO_2$ utilizado. A foto da direita mostra o plasma criado durante deposição de $LiCoO_2$	23
Figura 4.6 – Aplicação da técnica <i>Van der Pauw</i> numa amostra.....	25
Figura 4.7 – Realização de quatro medidas numa amostra [7]	26
Figura 5.1 – Porta-substratos.....	30
Figura 5.2 – Exemplo da aplicação do método <i>Van der Pauw</i>	30
Figura 5.3 – Lâmpadas de quartzo desenvolvidas pela <i>Kurt J. Lesker Company</i> [8].....	32
Figura 5.4 – Aquecer resistivo desenvolvido pela <i>PVD Products, Inc</i> [9].....	32
Figura 5.5 – Aquecedor a laser desenvolvido pela <i>PVD Products, Inc</i> [10].....	33
Figura 5.6 – Controlador de temperatura <i>T16 – Temperature Controller</i> , da <i>Red Lion Controls Inc.</i>	34
Figura 5.7 – Atuador de potência <i>okpac® SO842074</i> da <i>Celduc® Relais</i> [11].....	35
Figura 5.8 – Esquema dos módulos básicos do <i>aquecedor de substratos</i> desenvolvido.....	36
Figura 5.9 – Flange com termopares tipo <i>K</i>	37
Figura 5.10 – Ligação de um termopar tipo <i>K</i> ao controlador de temperatura.....	37
Figura 5.11 – Controlador PID e lâmpada de aviso, com as lâmpadas de aquecimento ligadas.	38
Figura 5.12 – Transformador <i>CM3000/230</i> da <i>Carroll & Meynell</i> [12].....	39
Figura 5.13 – <i>PCB</i> com o circuito <i>seguidor de tensão</i>	40

Figura 5.14 – Caixa com o circuito de potência. A foto da esquerda representa a parte traseira e a da direita a frente.....	40
Figura 5.15 – Suporte das lâmpadas de aquecimento.....	41
Figura 5.16 – Lâmpadas de aquecimento posicionadas no interior da câmara de vácuo.....	41
Figura 5.17 – Termopares tipo <i>K</i> colocados no porta-substratos, silício e <i>Kapton</i> ®.....	42
Figura 5.18 – Termopar tipo <i>K</i> colocado no <i>magnetron</i>	43
Figura 5.19 – Dois exemplos de fixação dos substratos em <i>Kapton</i> ® (esquerda) e silício (direita)	46
Figura 5.20 – Dois exemplos da fixação de substratos, pós deposição.....	46
Figura 5.21 – Exemplo 3D da deposição do filme fino de titânio.....	48
Figura 5.22 – Exemplo 3D da deposição de 30 nm de titânio.....	48
Figura 5.23 – Exemplo 3D da deposição do coletor de corrente em silício.....	49
Figura 5.24 – Exemplo 3D da deposição dos filmes finos de platina nos outros substratos	50
Figura 5.25 – Exemplo 3D da deposição dos filmes finos de molibdénio.....	51
Figura 5.26 – Exemplo 3D da deposição dos filmes finos de <i>LiCoO₂</i>	51
Figura 6.1: a) amostra ¹ com filmes finos em mau estado; b) amostra ² com filmes finos em bom estado.....	58
Figura 6.2: a) amostra ³ o substrato danificado; b) amostra ⁴ com o substrato em bom estado.....	58
Figura 6.3: a) amostra #03; b) amostra #04.....	59
Figura 6.4: a) amostra #12; b) amostra #13.....	60
Figura 6.5: a) amostra #40; b) amostra #41; c) amostra #42.....	61
Figura 6.6: amostra #12 ⁵ , exemplo de um gráfico após a deteção manual de picos de intensidade de difração de raios-X, com um pico de <i>LiCoO₂</i> identificado.....	63
Figura 6.7: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de silício. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras de <i>Si + Ti</i> , e à direita os das amostras de <i>Si + Mo</i>	64

¹ *SiO₂*(oxidação térmica) + Mo + *LiCoO₂* sem aquecimento.

² *Kapton*® 50 µm PV + Ti + *LiCoO₂* a 200 °C.

³ *Kapton*® 50 µm HN + Ti + *LiCoO₂* a 200 °C.

⁴ *Kapton*® 127 µm HN + Pt + *LiCoO₂* a 300 °C.

⁵ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

Figura 6.8: gráfico da análise XRD das amostras de $Si + Pt + LiCoO_2$ sem aquecimento e $Si + Pt + LiCoO_2$ a 200 °C	65
Figura 6.9: gráfico da análise XRD da amostra #12 ⁶ , com a identificação de um pico de difração de raios-X correspondente ao $LiCoO_2$	66
Figura 6.10: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de dióxido de silício. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras de $SiO_2 + Ti$, e à direita os das amostras de $SiO_2 + Mo$	67
Figura 6.11: gráfico da análise XRD da amostra de $SiO_2 + Pt + LiCoO_2$ sem aquecimento.....	68
Figura 6.12: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de dióxido de silício obtido no forno através da oxidação térmica do silício. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras de $SiO_2 + Ti$, e à direita os das amostras de $SiO_2 + Mo$	69
Figura 6.13: gráfico da análise XRD da amostra de $SiO_2 + Pt + LiCoO_2$ sem aquecimento.....	69
Figura 6.14: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de Kapton® HN de 50 µm. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras com coletor de corrente de Ti , e à direita os das amostras de Mo	70
Figura 6.15: gráficos da análise XRD das amostras de Kapton® HN de 50 µm com coletor de corrente de Pt	71
Figura 6.16: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de Kapton® HN de 127 µm. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras com coletor de corrente de Ti , e à direita os das amostras de Mo	72
Figura 6.17: gráficos da análise XRD das amostras de Kapton® HN de 127 µm com coletor de corrente de Pt	73
Figura 6.18: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de Kapton® PV de 50 µm. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras com coletor de corrente de Ti , e à direita os das amostras de Mo	74

⁶ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

Figura 6.19: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de <i>Kapton</i> ® PV de 50 µm com coletor de corrente de <i>Pt</i>	75
Figura 6.20: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de Silício.....	76
Figura 6.21: Gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de SiO₂	77
Figura 6.22: Gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de SiO₂ (obtido no forno através da oxidação térmica do silício).....	78
Figura 6.23: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de <i>Kapton</i> ® HN de 50µm.....	79
Figura 6.24: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de <i>Kapton</i> ® HN de 127 µm.....	80
Figura 6.25: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de <i>Kapton</i> ® PV de 50 µm.....	81

1 - Introdução

1.1 Enquadramento

Esta dissertação decorre numa unidade curricular “*Dissertação*”, do curso “*Mestrado Integrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores*”, da “*Universidade do Minho*”. Tem como objetivo desenvolver competências individuais de investigação, criatividade e pensamento crítico.

Este trabalho tem como principais objetivos o fabrico do cátodo de uma bateria usando filmes finos em substrato flexível e sua caracterização. Este encontra-se inserido num projeto de investigação e desenvolvimento que engloba duas outras dissertações, com o objetivo final de criação de uma bateria de filmes finos em estado sólido.

1.2 Motivação

A crescente evolução tecnológica tem sido notável nas diversas áreas da eletrónica. No entanto existem dois problemas sistemáticos sempre presentes no momento de desenvolver qualquer dispositivo micro eletrónico, a sua dimensão e o seu elevado consumo energético. Desta forma têm sido feitos esforços para tentar minimizar o tamanho da eletrónica e, por consequência, tornar os dispositivos eletrónicos mais eficientes.

A área da microtecnologia tem dado cartas neste sentido, sobretudo com o objetivo de criar microssistemas autónomos. Têm sido desenvolvidos microssistemas de geração de energia, microbaterias e microeletrónica, com o objetivo de os englobar num só microssistema autónomo. Geralmente trata-se de micro sensores sem fios para serem aplicados em biomédica e em domótica.

Habitualmente, estes micro dispositivos têm como função o envio de informação, relativa ao sensor em causa, via radiofrequência. Dado que os dados a transmitir e/ou receber são relativamente pequenos, recorrem a protocolos de comunicação que aliam baixa taxa de transmissão ao baixo consumo de energia. Como por exemplo, o ZigBee. Este tipo de protocolos permite manter o dispositivo eletrónico em modo *sleep* quando não estão a ser enviados dados, diminuindo o seu consumo de

energia consideravelmente. Sempre que é necessário enviar informação, o dispositivo ativa todos os recursos necessários para tal, aumentando o consumo de energia durante todo esse tempo. Pode-se então concluir que o dispositivo terá picos de consumos de energia (mW) durante os períodos de transmissão, e consumos bastante mais reduzidos no restante tempo. É nesta lógica que surge a necessidade de criar microssistemas que reúnam todos estes requisitos. Capazes de aliar a capacidade de geração e armazenamento de energia elétrica à microeletrónica.

Para micro geração de energia elétrica, geralmente são utilizados dois processos. Transformação de energia mecânica em energia elétrica recorrendo a geradores piezoelétricos, e transformação de energia térmica em energia elétrica através do princípio de “Seeback”. Estes tipos de geração de energia são bastante interessantes para utilização em microssistemas, principalmente pelo facto de não necessitarem de mecanismos mecânicos no processo de transformação de energia. Isto permite que os microssistemas sejam fiáveis e intrinsecamente seguros.

As microbaterias sempre que são incorporadas em microssistemas têm de reunir algumas características. Que sejam intrinsecamente seguras sem risco de explosão e/ou aumento de volume, com uma capacidade suficiente para responder aos picos de consumo de energia, que permitam um elevado numero de ciclos de carga e descarga, e uma densidade de carga e descarga aceitável.

As microbaterias são constituídas por filmes finos em estado sólido, depositados sobre um substrato isolante. Podem ser fabricadas com diferentes formatos e tamanhos, desde que a ordem das deposições se mantenha. O Lítio, além de oferecer um elevado número ciclos de carga e descarga, a sua deposição pode ser realizada em estado sólido. Estes fatores tornam o Lítio bastante promissor no desenvolvimento deste tipo de baterias. A seguinte figura representa um exemplo de uma bateria de lítio de filmes finos em estado sólido.

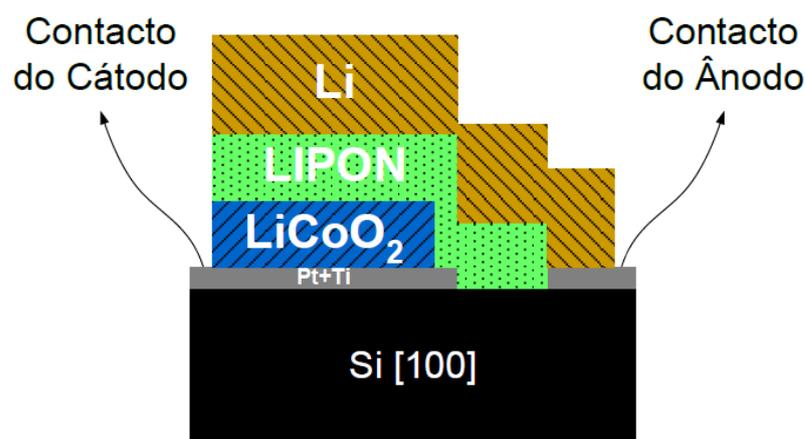


Figura 1.1 – Bateria de filmes finos [1].

O substrato é constituído por silício, para o ânodo foi utilizado *Li* (lítio metálico), o cátodo é constituído por $LiCoO_2$ (óxido de lítio cobalto), o eletrólito é constituído por *LIPON* (fósforo de lítio), e os contactos de titânio

1.3 Objetivos

Os objetivos principais subjacentes a este trabalho são os seguintes:

- Definição da receita de fabrico do $LiCoO_2$ em filme fino
- Redução da temperatura de annealing de 650 °C para 300 °C
- Deposição dos filmes do cátodo em substrato flexível
- Seleção do material a utilizar no coletor de corrente do cátodo e afinação da respetiva da receita de fabrico

1.4 Estrutura do Documento

Segue-se uma breve explicação a estrutura deste documento.

No primeiro capítulo, introdução, é realizado um enquadramento da dissertação, seguindo-se a apresentação da motivação, e culmina com a enumeração dos objetivos propostos.

O capítulo número dois contém o estado da arte. É apresentada a evolução das baterias, e das baterias de filme fino e dos seus constituintes. São também detalhados os materiais mais utilizados como cátodos de baterias de filmes finos.

No terceiro capítulo é explicado o funcionamento das baterias em geral e das baterias de lítio em filmes finos e dos seus constituintes.

O quarto capítulo apresenta as técnicas de fabrico e caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho.

No quinto capítulo são apresentados os desenvolvimentos práticos decorridos no âmbito deste trabalho. Inicia-se com o desenvolvimento do aquecedor de substratos, e termina com as deposições dos filmes finos dos coletores de corrente e do cátodo.

No sexto capítulo é realizada a caracterização dos filmes finos.

Finalizando, no sétimo capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho realizado, e são sugeridas algumas ideias para trabalho futuro.

2 – Revisão bibliográfica

2.1 História das baterias

Em 20 de Março de 1800, Alessandro Volta, Italiano, professor da Universidade de Pavia em Itália e membro da Royal Society de Londres, comunicou ao Presidente da Royal Society a invenção de um dispositivo capaz de produzir eletricidade através do contacto de diferentes substâncias condutivas [2]. Volta apelidou a descoberta de “Bateria Elétrica” e deu início a uma nova era no desenvolvimento da física moderna, desencadeando importantes mudanças no nosso estilo de vida [2], [13].

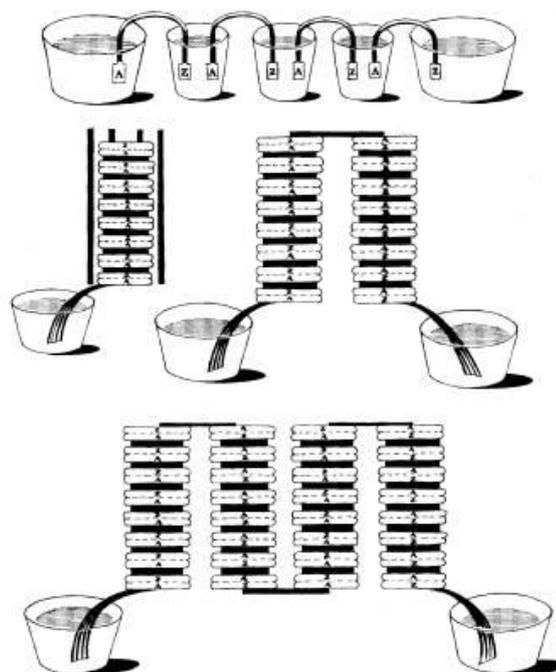


Figura 2.1 – Quatro variantes da Bateria Elétrica de Alessandro Volta - Discos de prata e zinco separados por papel húmido [2].

Dois anos mais tarde, utilizando como base a descoberta de Volta, o Dr. William Cruickshank desenvolveu uma bateria propositada para produção em massa [2]. Esta era composta por folhas quadradas de cobre e de zinco soldadas entre si nas extremidades. As folhas eram colocadas dentro de uma caixa de madeira selada por cimento, e posteriormente preenchida com água salgada ou com ácido sulfúrico, fazendo de

eletrólito. Outras descobertas nas áreas da física e química contribuíram para o avanço desta tecnologia, até que em 1833, Faraday estabeleceu as bases da eletroquímica com a Lei de Faraday, permitindo assim quantificar a redução da energia das baterias elétricas [2], [14]. Em 1836, John F. Daniell melhorou a bateria de Volta conseguindo uma bateria capaz de fornecer uma corrente constante durante vários dias. A bateria ficou conhecida por “Daniell cell” [2], [14].

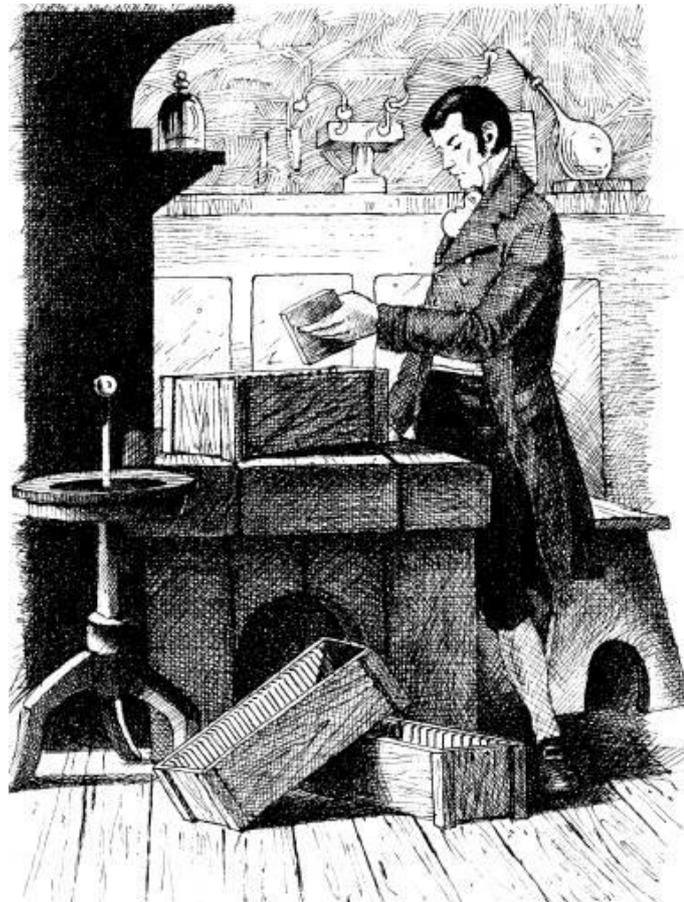


Figura 2.2 - Dr. William Cruickshank e a primeira bateria elétrica para produção em massa [2].

Até ao momento as baterias existentes eram compostas por conjuntos de pilhas, significando que não poderiam ser recarregadas. Em 1859, o físico francês Gaston Planté inventou a primeira bateria elétrica recarregável, denominada bateria de chumbo-ácido [2], [15], [16]. Este modelo de bateria elétrica ainda é utilizado atualmente [2], [15], [16]. Em 1868, Georges Leclanché desenvolveu uma bateria composta por um cátodo de manganês, um ânodo de zinco e um eletrólito de cloreto de amônio [1], [15]. Esta bateria serviu de base a Carl Gassner, que em 1886 inventou uma bateria,

conhecida como “Bateria seca”, pelo facto de ser a primeira bateria a não conter líquido no seu interior [1], [15].

Em 1899 surgiu a bateria de níquel cádmio, pelo sueco Waldmar Jungner. O cátodo era composto por níquel, o ânodo por cádmio e o eletrólito por hidróxido de potássio [2], [17]. O elevado custo de fabrico desta bateria quando comparada com a bateria de chumbo-ácido, levou a que em 1901 o americano Thomas Edison substituísse o cádmio por ferro [2], [17]. Ainda assim, estes dois tipos de baterias continuaram inacessíveis à comercialização durante algum tempo. Além do preço, apresentavam também um mau desempenho a baixas temperaturas, um índice elevado de auto descarga, e ainda não se encontravam devidamente seladas. Em 1932 Shlecht e Ackermann melhoraram estes tipos de baterias, alcançando maiores correntes de carga e aumentaram a longevidade das mesmas. Só em 1947, por Georg Neumann, foi possível selar completamente uma célula de níquel cádmio, permitindo assim a comercialização deste tipo de baterias [2], [17].

Devido ao crescente desenvolvimento de aplicações eletrónicas móveis, aliado à crise energética vivida nas décadas de 60 e 70, surgiu a necessidade de criação de novos tipos de baterias que permitissem maior autonomia e durabilidade [2]. Em meados de 70 surgiram as primeiras baterias não carregáveis de lítio, cujo seu desenvolvimento foi condicionado por razões de segurança, devido à instabilidade do lítio durante os ciclos de carga e descarga [17]. Entretanto foram desenvolvidos sistemas de proteção até que em 1991 a Sony Corporation comercializou a primeira bateria de íões de lítio [17]. O desenvolvimento da bateria de polímeros de lítio iniciou-se em meados dos anos 80 mas só foi comercializada pela primeira vez em 1996, pela empresa japonesa Yuasa Corporation [18]. Esta tecnologia de baterias mostrou-se bastante promissora. É mais compacta, permite um número elevado de ciclos de carga e descarga, e apresenta excelentes desempenhos durante os ciclos de carga e descarga, com temperaturas baixas quando submetidas a altas densidades de corrente [18]. Em 2009, a empresa Cymbet lançou no mercado a primeira bateria de lítio em filmes finos, denominada “EnerChip battery”. Entretanto têm surgido novos modelos deste tipo de baterias desenvolvidas. Quer por grupos de investigação, como é o caso do Oak Ridge National Laboratory (ORNL), quer por empresas como a Cymbet ou a Sakti3 [1], [19], [20].

Tabela 2.1 – Tabela cronológica do desenvolvimento das baterias [2].

Tabela cronológica do desenvolvimento das baterias		
1800	Volta (Itália)	Invenção da primeira bateria
1802	Cruikshank (Inglaterra)	Bateria elétrica para produção em massa
1833	Faraday (Inglaterra)	Lei de Faraday
1836	Daniell (Inglaterra)	Célula de Daniell
1859	Planté (França)	Bateria chumbo-ácido recarregável
1868	Leclanché (França)	Invenção célula de Leclanché
1888	Gassner (EUA)	Primeira bateria seca
1899	Jungner (Suécia)	Bateria de níquel-cádmio
1901	Edison (EUA)	Bateria de níquel-ferro
1932	Shlecht e Ackermann (Alemanha)	Invenção da placa de polos sintetizados
1947	Neumann (França)	Baterias selada de níquel-cádmio
1960	Union Carbide (EUA)	Desenvolvimento das baterias alcalinas
1991	Sony Corporation (Japão)	Comercialização da bateria de íões de lítio
1992	Kordesch (Canadá)	Comercialização da bateria alcalina recarregável
1996	Yuasa Corporation (Japão)	Comercialização da bateria de polímeros de lítio
2009	Cymbet (EUA)	Comercialização da bateria de lítio em estado sólido

As baterias têm servido de base no desenvolvimento das diferentes aplicações móveis de variadas escalas, como os veículos elétricos ou os microssistemas. O seu avanço tem sido lento quando comparado com outras áreas da eletrónica, obrigando o desenvolvimento das aplicações móveis a seguir o mesmo ritmo. A evolução das baterias aponta agora para a escala nano [21]. A tabela 2.2 apresenta as características e o impacto ambiental de alguns tipos de baterias.

Tabela 2.2 – Tabela das características e impacto ambiental das baterias.

Características e Impacto Ambiental da Baterias

Tipo de bateria	Características	Impacto ambiental
Níquel-hidreto metálico (Ni-MH)	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa tensão; densidade de energia moderada; alta densidade de potência. • Utilização em larga escala. 	O níquel é tóxico; difícil extração; recurso limitado.
Chumbo-ácido	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa densidade de potência; baixo custo. • Utilização em larga escala para aplicações de arranque e estacionárias. 	Altas temperaturas diminuem o número de ciclos de carga; o chumbo é reciclável até 95%.
Iões de lítio	<ul style="list-style-type: none"> • Alta densidade energética; elevada taxa de energia; números de ciclos de carga elevados. • Utilização em larga escala; dimensões mais reduzidas. 	O cobalto é um elemento esgotável; o lítio é considerado verde mas o processo de reciclagem envolve custos acrescidos de energia.
Zinco	<ul style="list-style-type: none"> • Média densidade de energia; alta densidade de potência. • Utilização em larga escala 	Mecanicamente recarregável; a fundição do zinco é prejudicial para o meio ambiente; facilmente reciclável.

Diferentes experiências demonstram que as microbaterias de lítio têm demonstrado um incremento progressivo em termos de potência, capacidade e

densidade de energia. Para além disso, o lítio é bastante barato, o que facilita a sua utilização nas microbaterias. Um dos entraves à utilização do lítio é facto de os materiais do cátodo e ânodo sofrerem uma variação de volume durante os processos de inserção e extração do lítio. Este facto pode provocar diversas reações químicas e fissuras entre os diferentes filmes finos que constituem a microbateria, originando a sua degradação [21].

2.2 Baterias de Filmes Finos

A fabricação da primeira bateria de filmes finos foi anunciada em 1982 pela empresa japonesa *Hitachi Ltd. Corporation* [22], [23]. A mesma foi intitulada de “*all solid-state thin film battery*”, media 4x4 mm, e a espessura total não ultrapassava os 8 μm . O cátodo, com uma espessura de 1 a 3.7 μm , era constituído por TiS_2 e foi fabricado por CVD (*Chemical Vapour Deposition*). O eletrólito era composto por 2 a 4 μm de $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ e foi depositado por *RF Sputtering*. Para o ânodo foi utilizado lítio metálico com 4 μm de espessura, cuja deposição foi realizada através de evaporação a vácuo. A bateria apresentava-se com uma diferença de potencial de 2.5 V, com 3 a 16 μA de corrente máxima e com uma capacidade de 45 a 150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ [22].

Nos anos seguintes foram apresentadas diferentes tipologias de baterias de filmes finos por diversas empresas [22], [24]. Foi o caso da companhia japonesa *NTT Corporation*, que apresentou baterias com dois novos materiais para o cátodo: LiCoO_2 e LiMn_2O_4 [22], [23]. Outro exemplo foi o desenvolvimento conjunto das companhias norte americanas *Ever-ready Battery Co.,Ltd* e *Bellcore Co.,Ltd*, que apresentaram uma bateria que permitia mais de 1000 ciclos de carga e descarga [22], [23]. Com cátodo de TiS_2 , eletrólito de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ou $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$, e ânodo de Li ou LiI . A diferença de potencial aos terminais variava entre 1.5 e 2.8V e oferecia uma corrente máxima de 10 a 135 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [22], [23]. No entanto, a *Bellcore Co.,Ltd* voltou a apresentar uma nova bateria que se destacava face às existentes, com uma tensão em circuito aberto de 4.2 V. Por outro lado, permitia apenas 150 ciclos de carga e descarga e 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de corrente máxima. A bateria era composta por um cátodo de LiMn_2O_4 , um ânodo de lítio metálico e um eletrólito de LiBP ou LiPON [22], [23].

Na década de 90 houve um laboratório norte-americano, *Oak Ridge National Laboratory*, que revelou importantes descobertas no desenvolvimento das baterias de filmes finos [22], [23], [25]. Concentraram-se numa base de bateria cujo eletrólito era composto por *LiPON*, e apresentaram diversas tipologias de bateria. Demonstraram que o mesmo oferecia uma excelente condutividade iônica quando utilizado com um ânodo de lítio metálico. Quanto ao cátodo, apresentaram o $LiCoO_2$ e o $LiMn_2O_4$ como as melhores soluções. Deste conjunto resultou uma bateria com uma diferença de potencial aos terminais que variava entre 2 e 5 V, uma densidade de corrente máxima de 10 mA/cm², e 10000 ciclos de carga e descarga [22], [23], [25].

O *LiPON* é, neste momento, reconhecido como eletrólito *standard* pelos grandes centros de investigação de todo mundo [22], [23].

Neste momento existem algumas empresas que dominam o mercado das baterias de filmes finos. É o caso da *Cymbet Corporation*, que apresenta várias soluções, entre as quais a *EnerChip™ CBC050* [26]. Outros exemplos são a *EnFilm™ EFL700A39* da *STMicroelectronics* [27], e a *LiteStar* da *Infinite Power Solutions, Inc* [28]. As características das baterias podem ser visualizadas na seguinte tabela.

Tabela 2.3 – Baterias de filmes finos existentes no mercado [26]–[28].

<i>Nome</i>	<i>EnerChip™ CBC050</i>	<i>EnFilm™ EFL700A39</i>	<i>LiteStar</i>
Tensão de saída (V)	3.8	3.6 – 4.2	4
Corrente nominal (mA)	0.1	5	?
Capacidade (μAh)	50	700	1000
Ciclos de carga/descarga	>5000	>1000	>60000
Preço (€)	3.15	?	?

As investigações atuais têm como objetivos melhorar a performance dos materiais utilizados nos elétrodos e baixar o custo de fabrico das baterias. Dessa forma,

têm sido feitos esforços no sentido de descobrir novos de nano materiais capazes de fazer frente aos utilizados atualmente [23].

2.3 Cátodos

A escolha do material a ser utilizado como cátodo de uma bateria de filmes finos depende sempre do tipo de material que é utilizado como ânodo. Se para o ânodo for utilizado *lítio metálico*, o material a ser utilizado no cátodo pode ser depositado sem qualquer modificação estrutural prévia. Já no caso de um ânodo de *Li-ion*, o cátodo terá de servir de fonte de lítio, implicando para isso uma alteração na estrutura do material antes de ser depositado. [23].

Existem vários materiais que foram sendo utilizados como cátodo ao longo da história das baterias de filmes finos. No topo da lista estão, o $LiCoO_2$, o $LiNiO_2$, o $LiMnO_2$ e o $LiMn_2O_4$, o $LiFePO_4$, o TiS_2 , e o V_2O_5 [23], [29]. No entanto existem 3 que se permanecem bem destacados. São eles, o $LiCoO_2$ [23], [29], o $LiNiO_2$, o $LiMnO_2$ [23].

2.3.1 $LiCoO_2$

O primeiro relato sobre a utilização do $LiCoO_2$ como cátodo surgiu em 1980, por *John Goodenough* na *Universidade de Oxford* [29]. Segundo ele, o $LiCoO_2$ era um material de elevado potencial quando utilizado como elétrodo positivo numa bateria de lítio. Em geral, o $LiCoO_2$ é utilizado com duas formas cristalinas: formação a baixa e alta temperatura, *LT* – $LiCoO_2$ (exemplo: $LiCo_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ [30]) e *HT* – $LiCoO_2$ (exemplo: $LiCo_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ [31]), respectivamente. Esta última, também conhecida por estrutura hexagonal em camadas [29], obriga a que o $LiCoO_2$ seja preparado a temperaturas até 900 °C [23] mas é a que provoca melhores desempenhos de difusão de lítio [29]. Devido à sua excelente estabilidade estrutural, o $LiCoO_2$ pode facilmente ultrapassar os 500 ciclos de carga/descarga mantendo 80-90% da sua capacidade de retenção [23]. Oferece também uma capacidade perto de 140 Ah/kg e uma capacidade de carga aproximada dos 690 Ah/L. Isto pode representar, em volume, a uma capacidade de armazenamento de 700 mAh/cm² [23], [29]. A utilização deste material como cátodo permite que a bateria de filmes finos obtenha uma diferença de potencial

aos terminais entre 3.9 a 4.7 V em relação ao lítio metálico, correspondendo à seguinte relação de armazenamento de lítio, Li_xCoO_2 : $0.7 < x < 1$. A tensão média de descarga aproxima-se dos 3.9V, o que permite obter uma energia considerada elevada, na ordem dos 1070 Wh/kg [23].

O $LiCoO_2$ pode ser depositado com recurso às seguintes técnicas: *RF-sputtering*, *sol-gel deposition*, *chemical vapor deposition* e *pulsed laser deposition* [29].

2.3.2 $LiMn_2O_2$

Comparando com o $LiCoO_2$ e o $LiNiO_2$, este é o material mais ecológico e económico [23]. A sua estrutura cristalina baseia-se em camadas sem orientações definidas, por isso, ao contrário do $LiCoO_2$, não requer procedimentos de cristalização. Oferece uma capacidade de 190 Ah/kg, onde 99.9% pode ser utilizada no processo de carga/descarga, correspondendo à variação da diferença de potencial aos terminais de 2 a 4.25 V. Por outro lado, o $LiMnO_2$ não oferece boa estabilidade no processo de extração de lítio. Além disso, vai perdendo capacidade de armazenamento ao longo dos ciclos de carga/descarga [23]. Isto leva a que sua utilização como cátodo fique limitada. No entanto, o $LiMnO_2$, quando dopado com crómio apresenta bons resultados [23]. Com esta junção obtém-se $Li_{1+x}Mn_2Cr_{0.5}O_2$ e aumenta-se a capacidade para 190 Ah/g. Os reveses são o facto de este processo aumentar bastante o custo de fabrico, e de o crómio ser um material tóxico [23]. Os filmes finos deste material podem ser depositados via *sol-gel deposition*, *pulsed laser deposition*, *sputter deposition* e *chemical vapor deposition*.

2.3.3 $LiNiO_2$

O uso deste material como eletrólito positivo oferece duas óbvias vantagens em relação ao $LiCoO_2$. É mais económico e não tem tantos problemas de oxidação [23]. No entanto requer um processo de oxidação com temperaturas a rondar os 600 °C para se obter uma cristalização aceitável. Porém, este tratamento térmico provoca um desajustamento na distribuição do lítio, que se flete num desgaste constante ao longo dos ciclos de carga/descarga. Isto pode ser ultrapassado com recurso a dopagem [23]. Podem ser utilizados os seguintes materiais Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Nb e F. No

entanto, este processo obriga a um aumento dos custos de fabrico, e os resultados, ainda que melhorem o desempenho do $LiNiO_2$, ficam aquém dos obtidos com o $LiCoO_2$ [23]. Apresenta uma capacidade de 130 Ah/kg [23], [29] para uma variação de tensão na descarga de 2.7 a 4.1 V em relação ao lítio metálico [29]. A deposição de filmes finos deste material pode ser realizada por *sputter deposition* e *electrostatic spray deposition* [29].

3 – Teoria das Baterias

3.1 Baterias

Uma bateria tem o objetivo de fornecer energia elétrica sempre que aos seus terminais lhe seja colocada uma carga. O seu interior é composto por diversos materiais que interagem quimicamente entre si provocando uma corrente elétrica na carga. Dessa forma pode-se dizer que a bateria é uma célula eletroquímica que transforma energia química em energia elétrica [32] e vice-versa [17].

A bateria é composta por três elementos essenciais, cada qual com a sua função específica. O cátodo (elétrodo positivo), o eletrólito e o ânodo (elétrodo negativo). O cátodo e o ânodo têm de garantir uma excelente condutividade elétrica e uma excelente capacidade de difusão iônica. O eletrólito também tem de garantir uma excelente capacidade de difusão iônica, mas ao contrário dos elétrodos, tem de ser um bom isolante elétrico [32].

A figura 3.1 ilustra o interior de uma bateria no processo de descarga, alimentando uma carga aos terminais. As reações químicas que ocorrem durante a carga e descarga da bateria denominam-se redox (redução-oxidação). Estas reações envolvem troca de elétrons entre os elétrodos e o circuito elétrico acoplado à bateria, e troca de iões entre os elétrodos através do eletrólito. No processo de descarga o ânodo sofre uma reação de redução libertando elétrons pelo circuito externo e recebendo iões através do eletrólito, enquanto o cátodo sofre uma reação de oxidação, recebendo os mesmos elétrons e fornecendo os iões. No processo de carregamento da bateria os papéis invertem-se. O ânodo passa a sofrer uma reação de oxidação e o cátodo uma reação de redução [17].

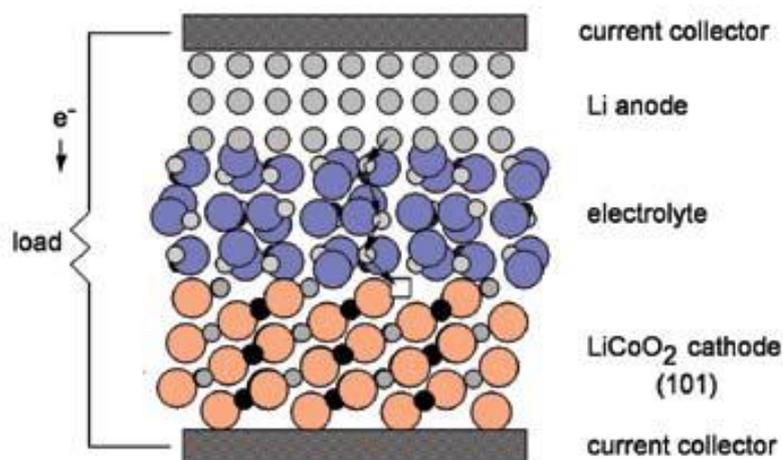


Figura 3.1 – Exemplo ilustrativo dos elementos de uma bateria em descarga [3].

3.2 Baterias de lítio em filmes finos

As baterias em filmes finos inserem-se no grupo das baterias de estado sólido [3], [4], baterias cujo eletrólito se encontra em estado sólido. Este tipo de baterias apresenta maior fiabilidade e segurança em relação às baterias com eletrólito em estado líquido [22], [32]. São utilizadas para servir como fonte de alimentação de pequenos dispositivos de baixo consumo. Alguns exemplos são: sensores de baixo consumo, *RFID tags*, *smart cards* [3], *dispositivos MEMS* e *memórias CMOS* [4]. Geralmente as espessuras variam entre 10 e 15 μm e as suas áreas são inferiores a 1 mm^2 . A capacidade e a tensão aos terminais variam conforme o material utilizado no elétrodo positivo. A capacidade situa-se entre 0.1 e 5 mAh [3] e a tensão pode chegar aos 5.5 V [4].

As baterias de filme fino, para além dos três elementos básicos ao seu funcionamento, também necessitam de um substrato e de coletores de corrente para o ânodo e cátodo. O substrato tem a função de suportar toda a estrutura da bateria e os coletores de corrente têm o objetivo principal de fazer de ponte entre a bateria e o circuito externo. Ou seja, os coletores de corrente do ânodo e do cátodo estão ligados respetivamente a cada um dos elétrodos, garantindo pontos de excelente condutividade elétrica para o exterior. Dessa forma os coletores de corrente têm de garantir uma

excelente condutividade eletrônica e boa adesão aos respectivos materiais do ânodo e do cátodo [33].

A sua fabricação é realizada com recurso a técnicas de deposição por evaporação, onde as deposições dos materiais são realizadas sequencialmente [3], [4], como pode ser visualizado no exemplo da figura 3.2.

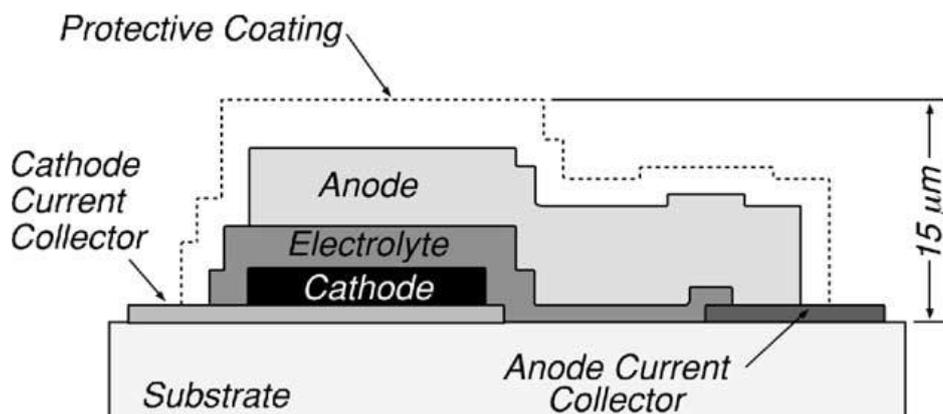


Figura 3.2 – Esquema de uma bateria de filmes finos desenvolvida pelo *Oak Ridge National Laboratory* [4].

3.2.1 Cátodo

O cátodo, ou elétrodo positivo, sempre que a bateria se apresenta em descarga, tem de realizar duas funções, receber os eletrões que circulam até ele através circuito ligado aos terminais da bateria, e receber os iões de lítio que surgem através do eletrólito. Ou seja, sofre uma reação de redução. Para se garantir um bom desempenho destas duas funções, o material a ser utilizado como cátodo deve cumprir os seguintes requisitos. Excelente condutividade elétrica de modo a garantir que a troca de eletrões se realiza rapidamente, e uma excelente capacidade de difusão iônica que permita uma excelente inserção de iões de lítio [32]. A diferença de potencial aos terminais da bateria varia conforme o tipo de material que é utilizado no cátodo [4], [32]. Na tabela seguinte é possível verificar os comportamentos de baterias de lítio em filmes finos com diferentes cátodos, em termos de energia e diferença de potencial aos terminais [32].

Tabela 3.1 – Comparação da energia e diferença de potencial aos terminais de uma bateria de filmes finos de lítio com diferentes tipos de cátodo [32].

Cathode Material	Theoretical specific energy [Wh/kg]	OCV versus lithium [V]
<i>TiS₂</i>	473	2.1-2.5
<i>V₂O₅</i>	442 (1 Li)	3-3.7
<i>LiCoO₂</i>	500 (0.5 Li)	3.6-4.7
<i>LiMn₂O₄</i>	462 (1 Li)	3-4.5

3.2.2 Ânodo

O ânodo, eléctrodo negativo, é o elemento responsável por fornecer eletrões ao circuito que está ligado aos terminais da bateria, e por fornecer iões de lítio para o eletrólito [3], [32]. Dessa forma, é necessário que seja bom condutor eletrónico e que permita uma boa difusão de iões de lítio para o eletrólito [32].

O lítio é um material bastante utilizado como ânodo, precisamente por garantir excelentes resultados nos dois campos referidos. É considerado seguro até ao seu ponto de fusão, 180 °C [3], [32], tornando-se num inconveniente pelo facto de não suportar temperaturas de soldadura. A deposição dos filmes finos de lítio é realizada por evaporação térmica e a sua espessura determina a capacidade da bateria [4].

No sentido de melhorar o desempenho do ânodo, têm sido feitos estudos com diferentes junções de lítio-metal e lítio-semicondutor. Alguns exemplos são: Li-Zn, Li-Cd, Li-Pb, Li-Bi, Li-Sb, Li-Al, Li-Sn, Li-Au, Li-Ag, Li-Cu, Li-Ge e Li-Si [32].

3.2.3 Eletrólito

O eletrólito desempenha duas funções na bateria. É condutor de iões de lítio e um isolante para os eletrões [32].

O material mais utilizado como eletrólito neste tipo de baterias é o LIPON [22], [23], [25], [32]. Fornece uma excelente estabilidade eletroquímica, uma excelente condutividade de iões de lítio ($2 \times 10^{-6} Scm^{-1}$) e uma boa resistividade elétrica ($10^{14} \Omega cm$) [34]. Pode ser obtido através da deposição de Li_3PO_4 por *RF-sputtering* num ambiente de plasma de nitrogénio azoto [4] ou árgon/azoto [34].

4 – Filmes finos

4.1 Técnicas de deposição

As deposições dos filmes finos foram realizadas através de dois processos diferentes. Os coletores de corrente (platina, titânio e molibdênio) foram depositados por feixe de elétrons (*e-beam*), e o $LiCoO_2$ por pulverização catódica por radiofrequência (*RF-sputtering*).

Ambas as técnicas se inserem no grupo das deposições por vaporização física (*PVD – Physical Vapor Deposition*) [1], [5]. Ou seja, o material a ser depositado está inicialmente em estado sólido ou líquido, e seguidamente é vaporizado e transportado para o substrato, condensando de seguida. Para tal, o ambiente das deposições tem de estar em vácuo ou conter gases de baixa pressão (plasma) [5]. Segue-se uma figura explicativa do princípio do PVD.

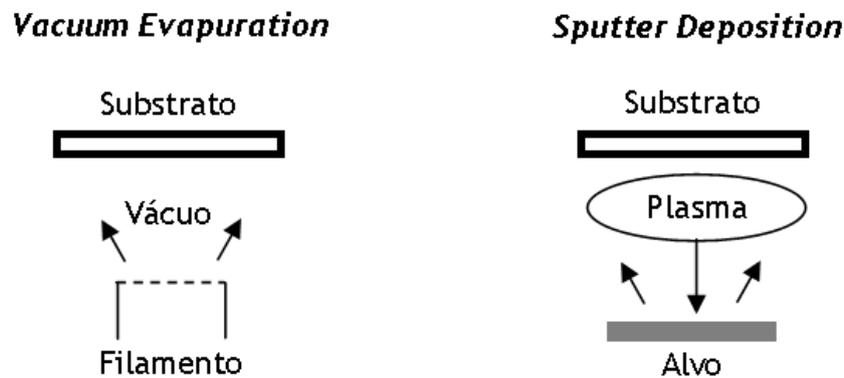


Figura 4.1 – Esquema demonstrativo do princípio das deposições por PVD [5].

As deposições foram realizadas numa câmara de vácuo do laboratório equipada com todos os dispositivos e acessórios necessários. A mesma surge representada na figura 4.2.



Figura 4.2 – Câmara de vácuo utilizada nas deposições. A foto da esquerda representa a vista frontal e a da direita representa a vista lateral-direita.

4.1.1 Feixe de eletrões

A técnica de deposições por feixe de eletrões, ou *e-beam*, baseia-se no princípio de aquecimento do material até à sua evaporação, culminando na deposição num substrato [5], [6]. A figura 4.3 ajuda a entender o processo.

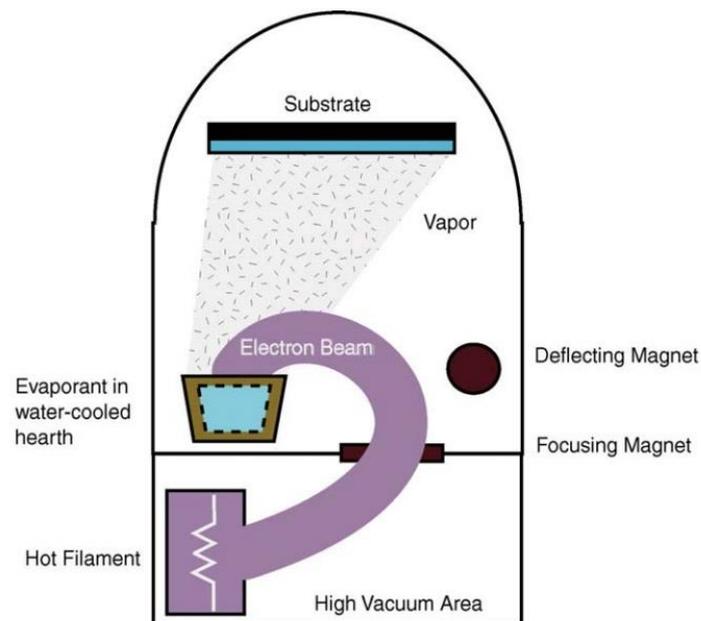


Figura 4.3 – Ilustração do método de deposição *e-beam* [6].

O processo decorre num ambiente de vácuo entre 10^{-9} e 10^{-8} mbar [35]. Existe um filamento, fora de zona de deposição, que é aquecido ao ponto de o mesmo iniciar uma libertação de eletrões. Estes eletrões formam um feixe que é encaminhado e atraído em direção ao material de forma a provocar o seu aquecimento, resultando na sua sublimação. Seguidamente, as partículas são atraídas em direção ao substrato, onde se dá a deposição [5], [6].

Este processo consome bastante energia e requer uma fonte de alimentação de alta voltagem, desde os 10 aos 30 KV. A potência varia entre os 10 aos 30 KW [6]. O dispositivo utilizado aparece representado na figura 4.4.

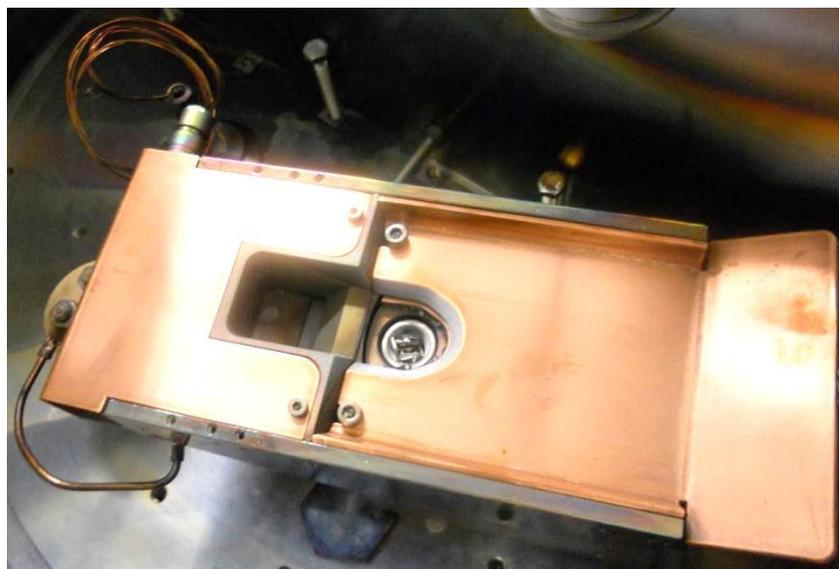


Figura 4.4 – Dispositivo utilizado nas deposições *e-beam* [1].

4.1.2 Pulverização catódica

Princípio da técnica de deposição por pulverização catódica, ou *sputtering*, baseia-se na erosão do material a depositar para que de seguida seja impulsionado para o substrato, onde é depositado. O alvo (contém o material a depositar) e o substrato têm de ser colocados frente a frente.

Primeiramente é inserido um gás, geralmente árgon, na câmara de vácuo (menor que $6 * 10^{-3}$ mBar). O árgon é ionizado através de colisões do próprio árgon com um

feixe de elétrons criado por um *magnetron* e uma fonte *RF*. Esta ionização origina um plasma luminoso em torno do alvo. Por sua vez, os íons do plasma são bombardeados em direção ao alvo, provocando o desgaste do material à superfície, que posteriormente é encaminhado para o substrato [5], [36]. A figura 4.5 apresenta uma foto de um alvo de $LiCoO_2$ no *magnetron* e uma foto do plasma retirada através do exterior da câmara de vácuo.

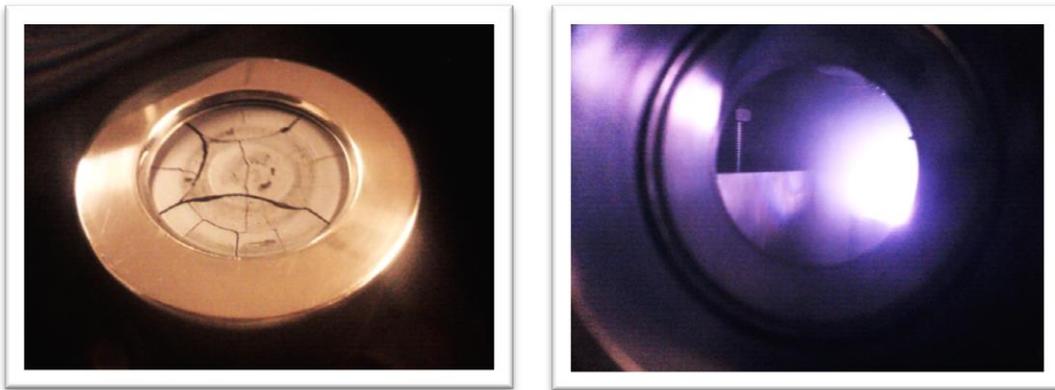


Figura 4.5 – A foto da esquerda mostra um alvo de $LiCoO_2$ utilizado. A foto da direita mostra o plasma criado durante deposição de $LiCoO_2$.

Existem dois tipos de *sputtering* (*DC-sputtering* ou *RF-sputtering*) cuja sua utilização varia conforme o material a depositar. O *DC-sputtering* apenas permite a deposição de materiais metálicos (condutores elétricos), enquanto que o *RF-sputtering* não tem essa limitação [5].

4.2 Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos filmes foi avaliada a estrutura cristalina dos mesmos por XRD e foi medida a resistividade elétrica através da técnica *Van der Pauw*.

4.2.1 XRD

A técnica experimental de difração de raios-X (XRD) é bastante utilizada para avaliar a estrutura cristalina de materiais sólidos, permitindo conhecer a sua geometria, identificar os materiais constituintes, e a orientação dos cristais do material correspondente [7], [37], [38]. Todos estes parâmetros são avaliados através da obtenção de um padrão de reflexão da estrutura cristalina do material, aquando submetida a um feixe de raios-X. Ou seja, a amostra de material é submetida a um feixe de raios-X, com um comprimento de onda entre 0,7 e 2 Å, que se difrata nos diferentes planos da sua estrutura. Por sua vez, o comprimento de onda, da onda raio-X difratada, é proporcional à distância entre os planos da estrutura cristalina. Este método é baseado na *Lei de Bragg* [7], [38]:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde λ é comprimento de onda dos raios-X, d é a distância entre os planos da estrutura cristalina, e θ é o ângulo de incidência entre o feixe de raios-X e a superfície do material. Para se padronizar a sua estrutura cristalina, é necessário fazer incidir um o feixe de raios-X em diferentes orientações e registar os comprimentos de onda das respetivas difrações [37].

4.2.2 Resistividade elétrica

Para a medição da resistividade elétrica dos filmes finos utilizou-se a técnica *Van der Pauw*. Esta é uma técnica que se baseia num princípio simples mas eficaz, que permite medir a resistividade elétrica de filmes condutores com uma espessura uniforme [39]. Para tal, são utilizados quatro pontos do filme fino dispostos como se se tratasse dos vértices de um quadrado, tal como está exemplificado na figura seguinte.

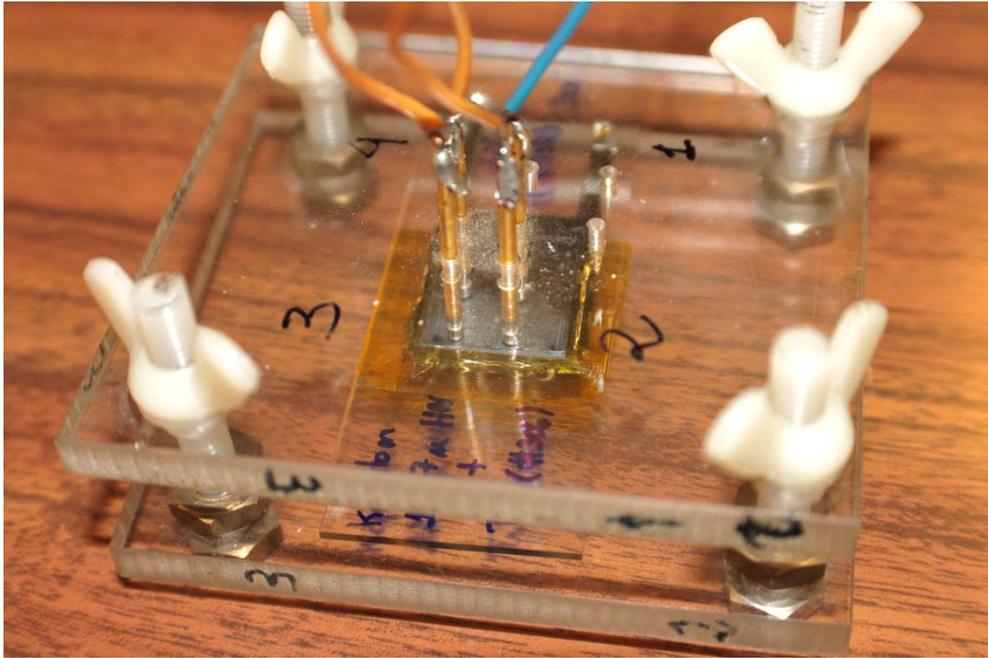


Figura 4.6 – Aplicação da técnica *Van der Pauw* numa amostra.

Seguidamente aplica-se uma diferença de potencial entre dois dos pontos e mede-se a corrente nos outros dois pontos, paralelamente. Este processo é aplicado com quatro configurações diferentes [7], como no exemplo da figura 4.7. No entanto, a técnica pode ser aplicada com recurso a apenas duas medidas [39], mas a necessidade das quatro tem o objetivo corrigir possíveis problemas de assimetria entre os pontos, de geometria dos contactos ou a anisotropia dos próprios filmes finos [7]. Um dos elementos (tensão ou corrente) tem de ser igual nas quatro medições. Portanto, ou se fixa a tensão e regista-se a corrente, ou se ajusta a tensão até atingir uma corrente predefinida.

Realizadas as medidas, aplica-se o teorema de *Van der Pauw* através das seguintes equações [7]:

$$R_A = 0.5 \left(\frac{V_{12}}{I_{43}} + \frac{V_{43}}{I_{12}} \right), \quad R_B = 0.5 \left(\frac{V_{14}}{I_{23}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right)$$

$$e^{\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right)} + e^{\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right)} = 1, \quad \rho = R_S h$$

Onde h representa a espessura filme fino e o ρ representa a resistividade. O objetivo é determinar R_A e R_B com recurso às medições para depois chegar ao R_S . Seguidamente, por substituição direta, chega-se ao ρ .

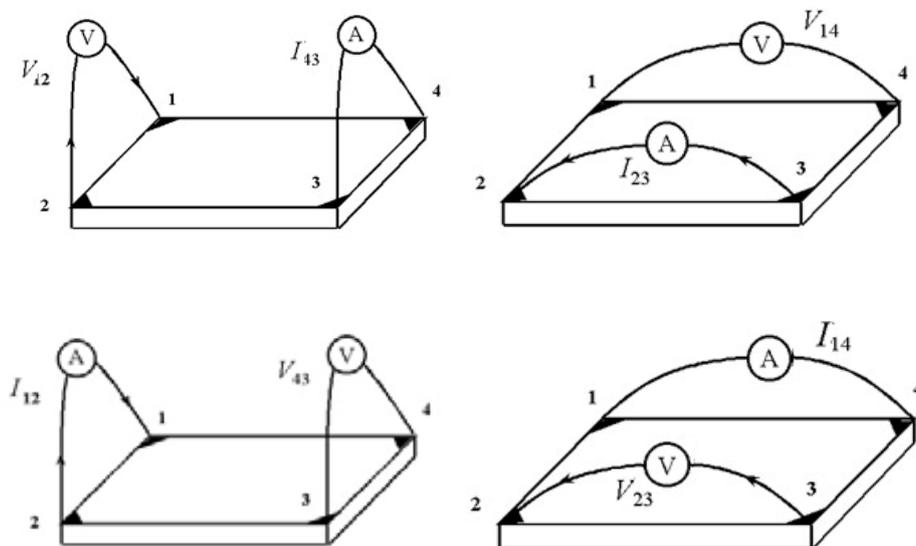


Figura 4.7 – Realização de quatro medidas numa amostra [7].

5 – Fabrico dos filmes finos

5.1 Introdução

Foram realizadas múltiplas deposições a diferentes temperaturas, de forma a poder avaliar a evolução do LiCoO_2 a funcionar como cátodo, perante diferentes substratos e diferentes coletores de corrente.

Depositou-se três tipos de coletores de corrente em seis substratos diferentes. Seguidamente foi depositado o cátodo (LiCoO_2) a três temperaturas diferentes, em cada par de *substrato - coletor de corrente* previamente obtido.

Para controlar as temperaturas das deposições, foi necessário criar um dispositivo, *aquecedor de substratos*, que aquecesse o substrato a temperaturas contantes de até 300 °C.

Foram utilizados como substratos os seguintes materiais:

- Silício – ***Si***
- Dióxido de Silício – ***SiO₂***
- Dióxido de Silício (obtido no forno, por oxidação térmica do silício) – ***SiO₂***
- Poliimida - ***Kapton® de 50 µm, tipo HN***
- Poliimida - ***Kapton® de 127 µm, tipo HN***
- Poliimida - ***Kapton® de 50 µm, tipo PV***

Os três materiais utilizados como coletores de corrente foram os seguintes:

- Titânio – ***Ti***
- Platina - ***Pt***
- Molibdénio – ***Mo***

As três temperaturas utilizadas para o aquecimento do substrato nas deposições do LiCoO_2 , foram:

- **Sem aquecimento extra** – entre 68 e 105°C (substrato sujeito apenas ao aquecimento proveniente da própria deposição via *RF-Sputtering*)
- **200°C**
- **300°C**

A tabela 5.1 mostra as respectivas combinações resultantes das deposições do LiCoO_2 , a diferentes temperaturas, nos pares de *substrato - coletor de corrente*. No total, resultaram 54 amostras diferentes. Na tabela seguinte é também atribuído um número, que servirá de identificação das amostras no resto deste documento.

Tabela 5.1 – Atribuição numérica a todas as amostras utilizadas.

Número da amostra	Substrato	Coletor de Corrente	Temperatura de deposição do LiCoO_2
#01	Si	Ti	Sem aquecimento
#02			200 °C
#03			300 °C
#04		Pt	Sem aquecimento
#05			200 °C
#06			300 °C
#07		Mo	Sem aquecimento
#08			200 °C
#09			300 °C
#10	SiO_2	Ti	Sem aquecimento
#11			200 °C
#12			300 °C
#13		Pt	Sem aquecimento
#14			200 °C
#15			300 °C
#16		Mo	Sem aquecimento
#17			200 °C
#18			300 °C
#19	SiO_2 (Oxidação Térmica)	Ti	Sem aquecimento
#20			200 °C
#21			300 °C
#22		Pt	Sem aquecimento
#23			200 °C
#24			300 °C

#25		Mo	Sem aquecimento
#26			200 °C
#27			300 °C
#28	<i>Kapton</i> ® de 50 µm, tipo HN	Ti	Sem aquecimento
#29			200 °C
#30			300 °C
#31		Pt	Sem aquecimento
#32			200 °C
#33			300 °C
#34		Mo	Sem aquecimento
#35			200 °C
#36			300 °C
#37	<i>Kapton</i> ® de 127 µm, tipo HN	Ti	Sem aquecimento
#38			200 °C
#39			300 °C
#40		Pt	Sem aquecimento
#41			200 °C
#42			300 °C
#43		Mo	Sem aquecimento
#44			200 °C
#45			300 °C
#46	<i>Kapton</i> ® de 50 µm, tipo PV	Ti	Sem aquecimento
#47			200 °C
#48			300 °C
#49		Pt	Sem aquecimento
#50			200 °C
#51			300 °C
#52		Mo	Sem aquecimento
#53			200 °C
#54			300 °C

Perante um elevado número de amostras, e para evitar deposições desnecessárias, foi necessário fazer um planeamento preciso das deposições a realizar. Dessa forma, resolveu-se construir um novo porta-substratos que permitisse suportar um maior número de amostras dentro do raio de cada técnica de deposição existente. Criou-se um porta-substratos simétrico com a forma aproximada a um retângulo, que permitiu suportar amostras nas duas extremidades em simultâneo. O porta-substratos está representado na figura 5.1. Utilizando um veio rotativo que está colocado no centro da câmara de vácuo e que pode ser controlado (rodado) através do exterior, foi possível realizar duas deposições consecutivas sem que fosse necessário abrir e preparar novamente a câmara de vácuo, sendo apenas rodado o porta-substratos para a nova posição de deposição. Esta otimização foi realizada, devido ao elevado tempo que a

câmara demora a chegar a pressões onde se pode iniciar as deposições (superior a quatro horas).

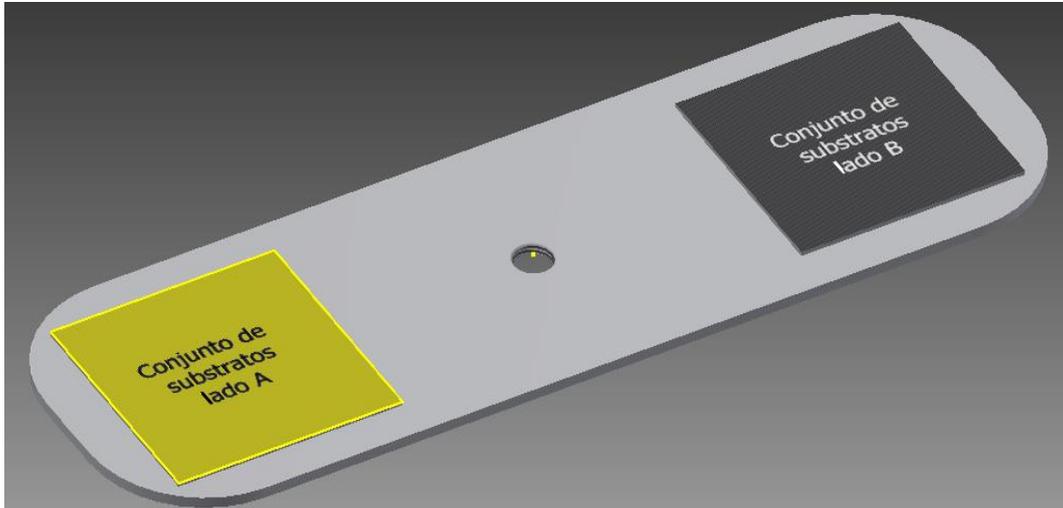


Figura 5.1 – Porta-substratos.

O tamanho dos substratos foi outro fator a ter em conta. No final das deposições as amostras tiveram de ser caracterizadas através de diferentes técnicas. Como é possível verificar na figura 5.2, uma dessas técnicas - Método de *Van der Pauw*, requer que as amostras sejam suficientemente grandes para que, em simultâneo, sejam utilizados 4 pontos diferentes, dispostos como os vértices de um quadrado de 6 mm de lado. Foi também tido em conta o tamanho máximo da amostra, para não se perder precisão no método *Van der Pauw*.

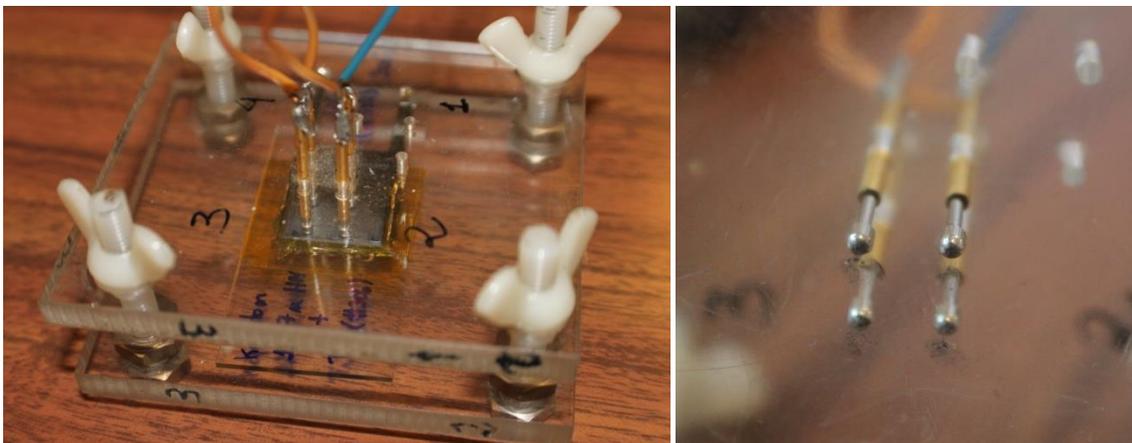


Figura 5.2 – Exemplo da aplicação do método *Van der Pauw*.

Os substratos foram cortados com medidas superiores às necessárias de modo a garantir uma margem para a fixação dos mesmos ao porta-substratos.

5.2 Aquecedor de substratos

Um dos componentes principais deste trabalho foi o desenvolvimento e construção de um equipamento, que permitisse elevar e controlar a temperatura dos substratos no momento das deposições. A construção deste equipamento teve condicionantes inerentes ao facto de estar dentro de uma câmara de vácuo. A solução existente no mercado tem o nome de *aquecedor de substratos*, e é constituído por três blocos principais:

- **Aquecedor**
- **Controlador de temperatura**
- **Atuador de potência**

Nos subcapítulos seguintes será explicado o funcionamento de cada um dos blocos e será apresentado o aquecedor de substrato desenvolvido.

5.2.1 Aquecedor

O aquecedor tem a função de fornecer energia calorífica para o substrato. Existem alguns fabricantes que se dedicam ao desenvolvimento destes equipamentos, e as tecnologias de fabrico variam conforme a exigência do problema. Por exemplo, os mais conhecidos baseiam-se em lâmpadas de aquecimento (lâmpadas de quartzo e de infravermelhos), em aquecimento através da incidência de lasers, ou em aquecedores resistivos [8]–[10]. Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 podem ser visualizados alguns exemplos.



Figura 5.3 – Lâmpadas de quartzo desenvolvidas pela *Kurt J. Lesker Company* [8].



Figura 5.4 – Aquecer resistivo desenvolvido pela *PVD Products, Inc* [9].

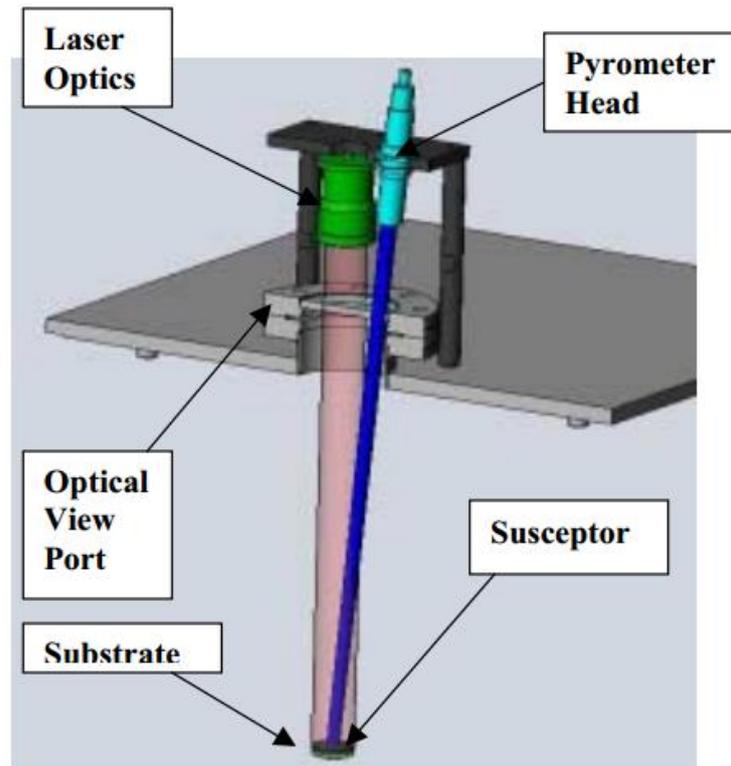


Figura 5.5 – Aquecedor a laser desenvolvido pela *PVD Products, Inc* [10].

Para este trabalho, optou-se pela tecnologia de aquecimento através de lâmpadas de quartzo. Para tal, foram adquiridas lâmpadas iguais às da figura 5.3, fornecidas pela *Kurt J. Lesker Company*. Cada lâmpada tem 500W de potência (quando alimentada a 230V), dos quais 90% são transformados em energia calorífica. A temperatura de saída ronda os 200°C. Como o aquecedor de substratos tem de garantir temperaturas de, no mínimo, 300°C, foram necessárias duas lâmpadas. Desta forma podem ser atingidas temperaturas até 400°C. O consumo de potência total das duas lâmpadas quando alimentadas a 230V é de 1000W.

5.2.2 Controlador de temperatura

Um fator muito importante no desempenho do aquecedor de substratos, é o facto de ter de garantir que a temperatura selecionada pelo utilizador permanecerá inalterada até que este a queira alterar. Para o caso das deposições é muito importante que a temperatura não oscile, garantindo as mesmas condições durante toda a deposição. Dado a própria deposição já aquecer o substrato, o controlador tem de ter a capacidade

de se adaptar durante a deposição e em tempo real. Dessa forma, foi necessário utilizar um controlador que garantisse este facto. A solução passou por utilizar o controlador *T16 – Temperature Controller*, da *Red Lion Controls Inc* [40], que aparece representado na figura 5.6.



Figura 5.6 – Controlador de temperatura *T16 – Temperature Controller*, da *Red Lion Controls Inc*.

Este controlador foi desenvolvido precisamente para ser utilizado em controlos de temperatura. Permite a leitura de temperatura através de um termopar tipo K ou através de um *RTD - resistance temperature detector*. O controlador permite realizar um controlo PID, garantindo que não ocorrerão mudanças abruptas sempre que se pretenda alterar a temperatura. Em todo o caso, os parâmetros PID são configuráveis, permitindo um ajustamento de acordo com a aplicação. A saída do controlador é analógica e varia entre 0 e 5 VDC.

5.2.3 Atuador de potência

O atuador de potência tem o objetivo de alimentar o aquecedor (lâmpadas) com uma tensão de saída proporcional a uma tensão de entrada fornecida pelo controlador de temperatura. O atuador é necessário, pois o controlador de temperatura apenas disponibiliza saídas em relé, o que poderia danificar rapidamente as lâmpadas. O atuador tem de ter a capacidade de alimentar as lâmpadas adquiridas, ou seja, uma potência de 1000 W. Para além disso, a tensão de entrada tem de corresponder à tensão de saída do controlador de temperatura. Juntando estes fatores, a tensão de saída tem de variar dos 0 aos 230 VAC (0 VAC – lâmpadas desligadas; 230 VAC – lâmpadas ligadas à potência máxima), correspondendo proporcionalmente a uma tensão de entrada dos 0 aos 5 VDC.

O atuador adquirido, por cumprir todos os requisitos, foi o *okpac*® *SO842074* da *Celduc*® *Relais* [11]. Pode ser visualizado através da figura 5.7.



Figura 5.7 – Atuador de potência *okpac*® *SO842074* da *Celduc*® *Relais* [11].

5.2.4 Desenvolvimento

Para além da montagem de todos os constituintes do aquecedor de substratos, também foi necessário integrá-lo na câmara de vácuo. Para tal, foi necessário idealizar um conjunto que garantisse a segurança da câmara de vácuo (e os seus constituintes), dos próprios módulos e do utilizador, e cuja sua utilização fosse o mais intuitiva possível. A figura 5.8 representa um esquema dos módulos do aquecedor de substratos desenvolvido.

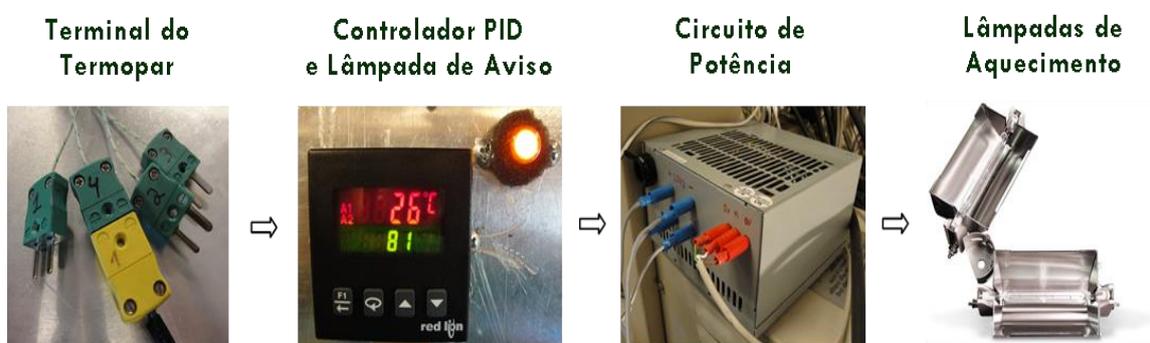


Figura 5.8 – Esquema dos módulos básicos do *aquecedor de substratos* desenvolvido.

- ***Terminal do termopar***

A câmara de vácuo não continha termopares internos ligados ao exterior, para tal, foi necessário fazer uma adaptação. Fez-se furação num flange da câmara de forma a passar quatro termopares para o seu interior, e fixou-se os termopares no mesmo. Para selar o furo, foi utilizada *epoxi*, de maneira a garantir a capacidade da câmara em fazer vácuo. A figura 5.9 representa essa mesma alteração.

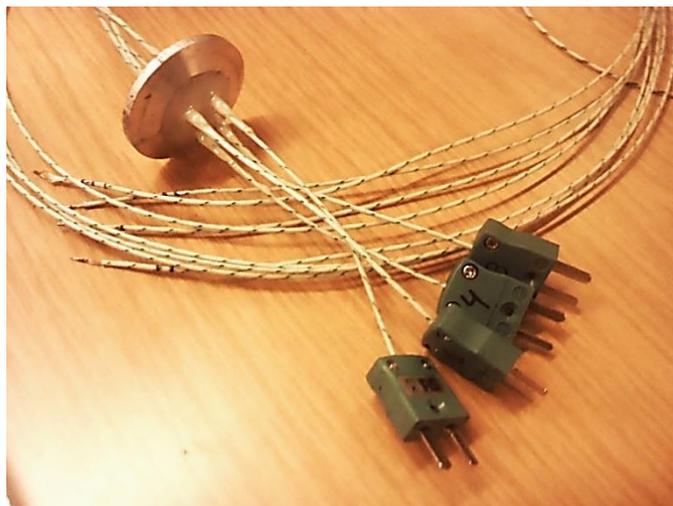


Figura 5.9 – Flange com termopares tipo *K*.

O controlador de temperatura contém um terminal fêmea que se encaixa no terminal do termopar a ser utilizado, como se pode verificar na figura 5.10.

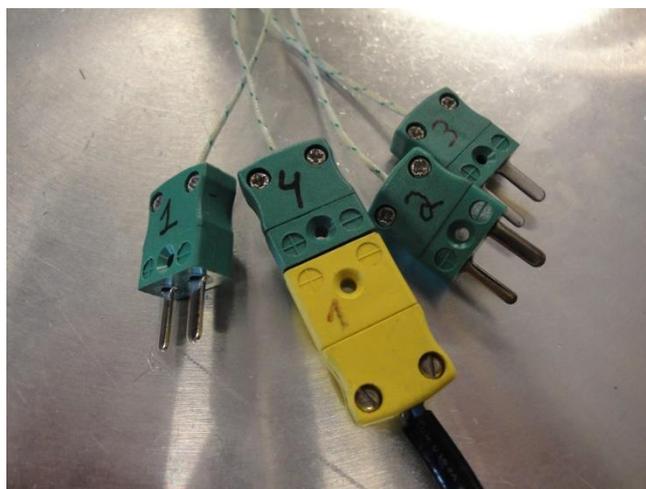


Figura 5.10 – Ligação de um termopar tipo *K* ao controlador de temperatura.

- ***Controlador PID e lâmpada de aviso***

O controlador de temperatura (controlador PID) tem de ser manuseado pelo utilizador, onde este controla a temperatura do aquecedor de substratos. Dessa forma, o controlador teve de ficar posicionado na parte frontal, junto da maioria dos aparelhos, de forma a facilitar a interação simultânea dos mesmos. Uma vez que a visibilidade para o interior da câmara de vácuo se torna difícil pelos reduzidos acessos, colocou-se uma

lâmpada de aviso próxima do controlador, que mostra o estado das lâmpadas de aquecimento. Ou seja, quando estão acesas, a lâmpada de aviso também se encontra acesa. Quando estão desligadas, a lâmpada de aviso fica desligada. Na figura 5.11 é possível ver uma foto tirada ao controlador de temperatura e à lâmpada de aviso, num momento em que as lâmpadas de aquecimento se encontram ligadas.



Figura 5.11 – Controlador PID e lâmpada de aviso, com as lâmpadas de aquecimento ligadas.

- ***Circuito de potência***

O desenvolvimento do aquecedor de substrato prende-se com a necessidade de aquecer o substrato durante as deposições via *sputtering*. Dessa forma, as lâmpadas de aquecimento poderão ser submetidas a um ambiente ionizado. Este facto leva a que, no caso de as referências de *massa* do *magnetron* e do aquecedor de substratos serem a mesma, origine curtos-circuitos. Para evitar este tipo de problemas, resolveu-se isolar toda a alimentação do aquecedor de substratos com um transformador de isolamento (1:1). Adquiriu-se um transformador de uma fase, 1:1, 230V, 1650 VA [12]. Pode ser visualizado através da figura 5.12.



Figura 5.12 – Transformador *CM3000/230* da *Carroll & Meynell* [12].

O módulo de atuação tem de ser comandado por um sinal analógico (0 a 5V) que é enviado pelo controlador de temperatura. De forma a isolar os dois dispositivos, adicionou-se um circuito *seguidor de tensão* entre ambos. O módulo de atuação tem uma saída de 5 VDC que foi utilizada para alimentar o circuito. Como a saída do circuito tem de variar entre 0 e 5 VDC, e os amplificadores normais não garantem uma saída igual à de alimentação, o amplificador utilizado para o seguidor de tensão teve de ser um *rail-to-rail*. Este tipo de amplificadores garante saídas que podem chegar aos valores de alimentação, ou seja, caso seja alimentado com $V_{--} = 0\text{ V}$ e $V_{++} = 5\text{ V}$, garante uma saída entre 0 e 5 V. O amplificador *rail-to-rail* utilizado foi o *OPA347PA* da *Burr-Brown Corporation* [41]. A figura 5.13 representa a *PCB* com o circuito seguidor de tensão desenvolvida.

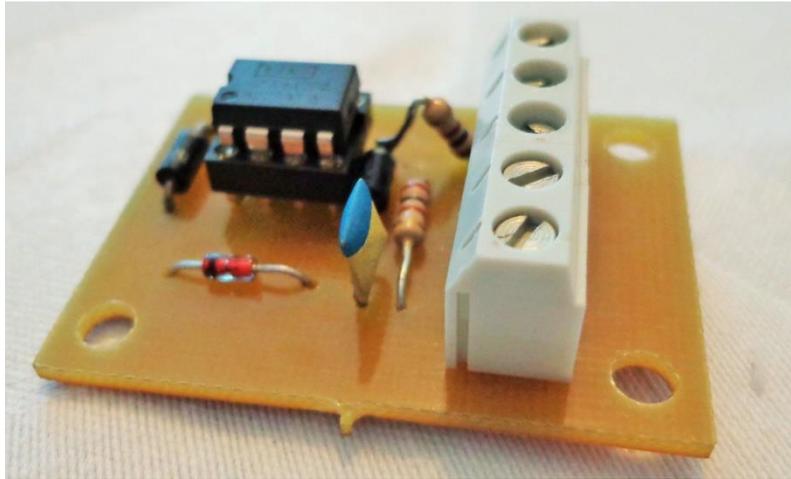


Figura 5.13 – PCB com o circuito *seguidor de tensão*.

O atuador de potência e o seguidor de tensão foram embebidos numa caixa (antiga caixa de fonte de alimentação ATX) com as devidas proteções: botão *on-off*, ficha fêmea com terra de 230 VAC, fusível, e *fan* (ventoinha de refrigeração). A caixa aparece representada na figura 5.14.

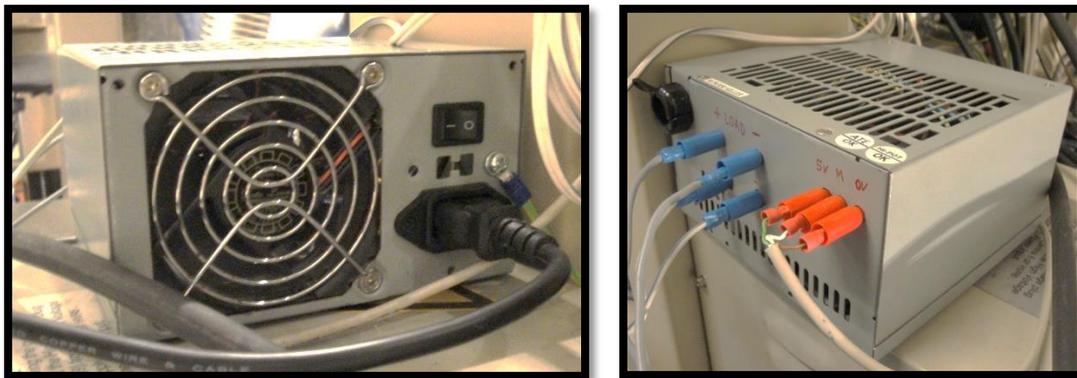


Figura 5.14 – Caixa com o circuito de potência. A foto da esquerda representa a parte traseira e a da direita a frente.

- ***Lâmpadas de aquecimento***

As duas lâmpadas de aquecimento são ligadas em paralelo à caixa de potência (atuador de potência). O posicionamento das lâmpadas no interior da câmara de vácuo foi desenvolvido para garantir que as lâmpadas fiquem direcionadas para o substrato, e a uma distância (altura) para com o substrato que pode variar de deposição para

deposição. Dessa forma, foi necessário criar um suporte ajustável, para as mesmas, que permitisse o ajustamento destes dois elementos. A figura 5.15 apresenta o suporte em causa. A figura 5.16 mostra as lâmpadas devidamente posicionadas dentro da câmara de vácuo, preparadas para uma deposição de LiCoO_2 com substrato aquecido.

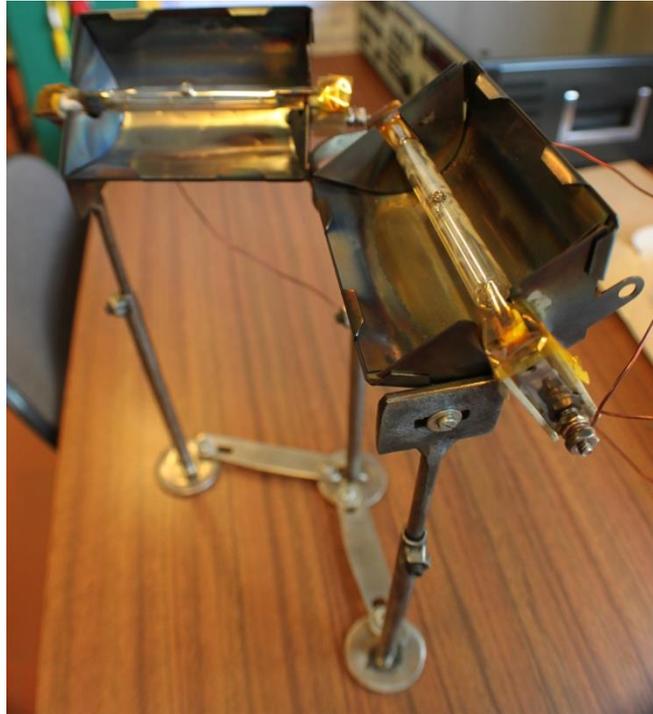


Figura 5.15 – Suporte das lâmpadas de aquecimento.



Figura 5.16 – Lâmpadas de aquecimento posicionadas no interior da câmara de vácuo.

- *Teste funcional*

Foi realizado um teste *on-off* com o aquecedor de substratos no sentido de avaliar o seu efeito, em termos de tempo de aquecimento e arrefecimento, em quatro pontos da câmara de vácuo. Ligou-se o aquecedor até que um dos pontos ultrapassasse os 300 °C e desligou-se de seguida. Foram registadas as temperaturas desde o início até ao arrefecimento total (temperatura ambiente).

Para tal, colocou-se um porta-substratos na posição natural de deposição, com uma amostra de silício e uma amostra de *Kapton*®. Seguidamente, colocou-se quatro termopares tipo *K* nas seguintes posições: no porta-substratos, no silício, no *Kapton*® e no *magnetron*, tal como está representado nas figuras 5.17 e 5.18.

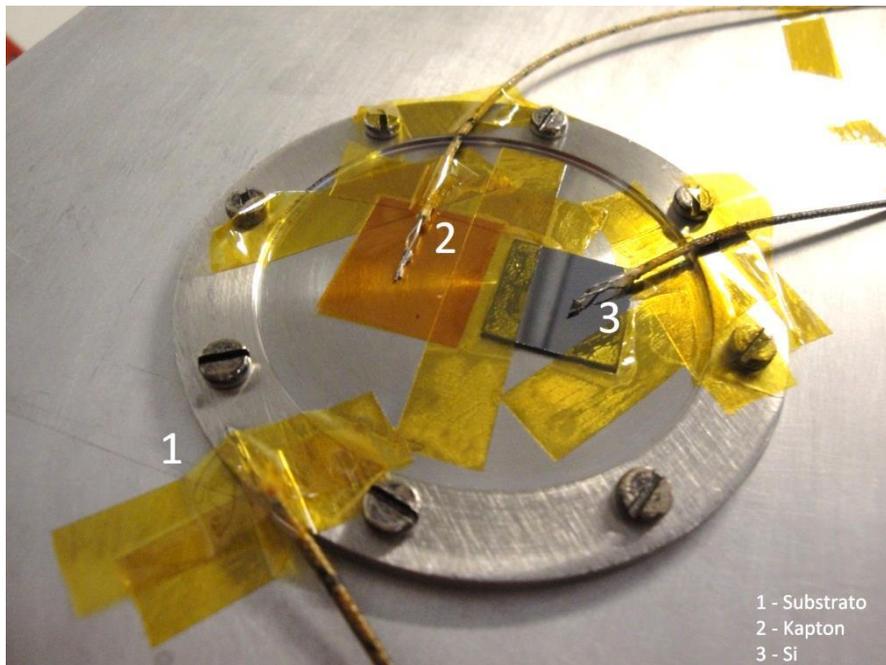


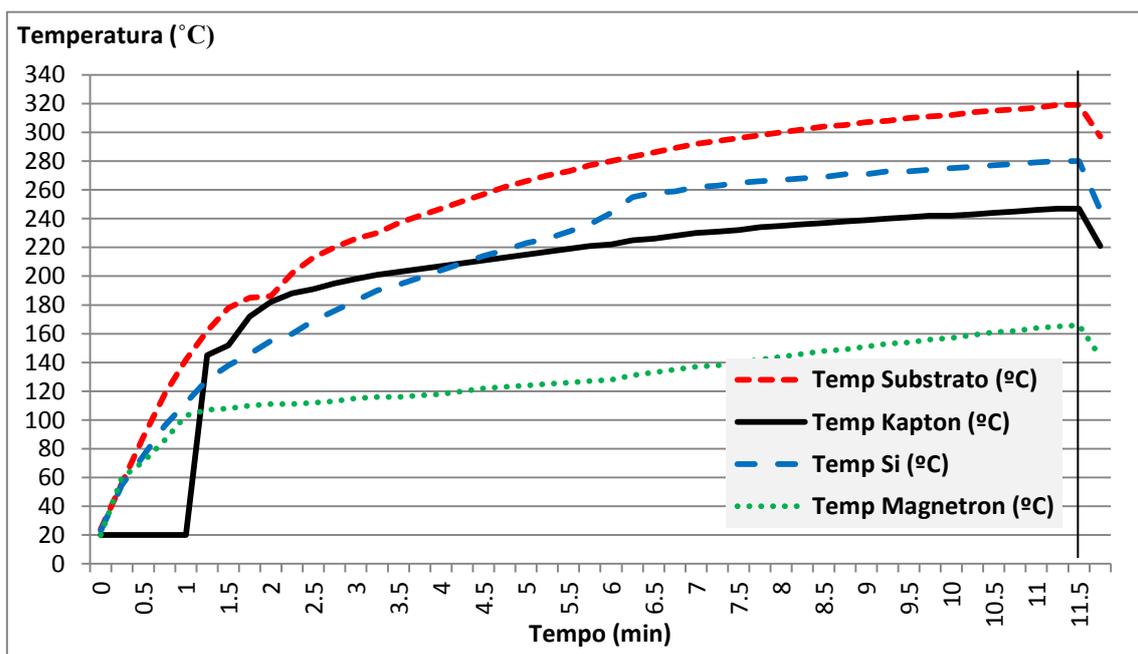
Figura 5.17 – Termopares tipo *K* colocados no porta-substratos, silício e *Kapton*®.



Figura 5.18 – Termopar tipo *K* colocado no *magnetron*.

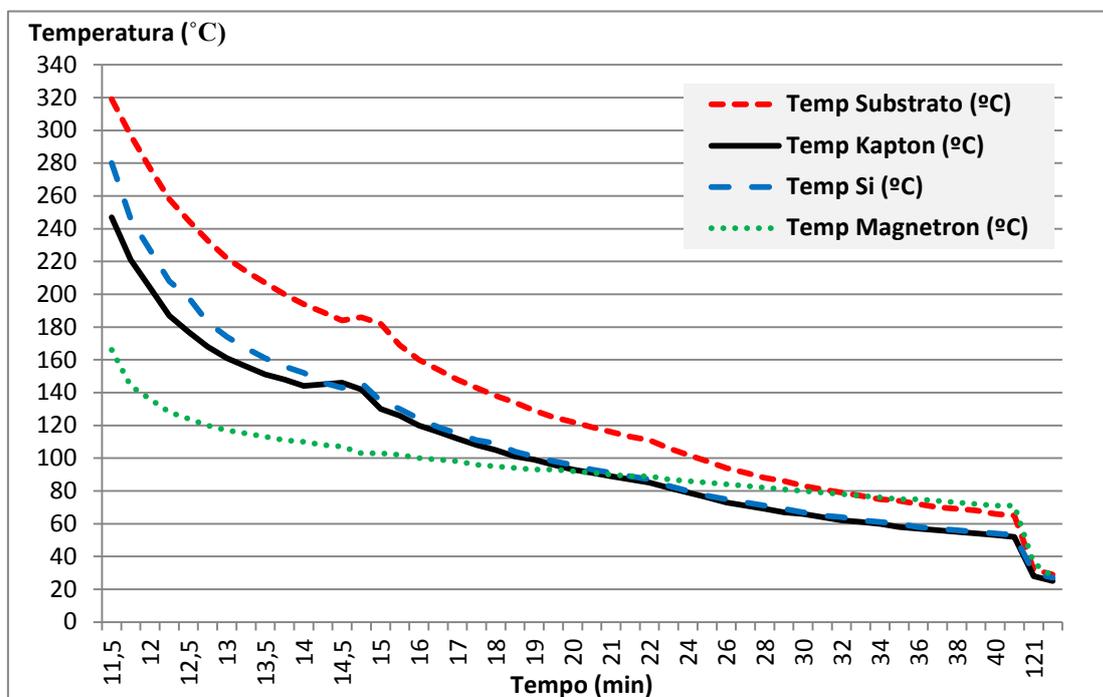
Os termopares foram ligados a quatro leitores de temperatura para que fosse possível efetuar os registos. Seguidamente realizou-se o teste do qual resultaram os gráficos 5.1 e 5.2. O aquecedor de substratos ficou ligado até aos 11 minutos e 30 segundos.

Gráfico 5.1 – Gráfico das temperaturas com o aquecedor de substratos ligado.



Após o aquecedor de substratos ter sido desligado, demorou cerca de duas horas e meia até que as temperaturas baixassem à temperatura ambiente.

Gráfico 5.2 – Gráfico das temperaturas com o aquecedor de substratos desligado.



Com este teste, foi possível concluir que o porta-substratos atinge temperaturas superiores aos substratos, que *Kapton*® demora mais tempo que o silício a atingir temperaturas superiores a 200 °C, e que o *magnetron* é afetado pela temperatura emitida pelo aquecedor de substratos, chegando a atingir metade da temperatura registada no porta-substratos.

5.3 Cuidados pré-deposições

Antes de realizar as deposições foi necessário garantir que todos os substratos estavam perfeitamente limpos, alinhados, nivelados e fixados, para garantir uma deposição uniforme em toda a área de deposição.

5.3.1 Limpeza dos substratos

A limpeza prévia das amostras é essencial antes da deposição de algum material em filmes finos. Pretende-se que as amostras estejam, o máximo possível, isentas de qualquer tipo de sujidade. As amostras devem ser manuseadas usando luvas, segurando-a, através de pinças, na menor área possível. Procedeu-se, assim, à limpeza de todos os substratos antes das deposições dos coletores de corrente. A limpeza começa por esfregar o substrato para eliminar as gorduras e sujidades principais. De seguida, foram banhados com água desionizada e sujeitos a um banho ultrassónico de 10 minutos a 80°C. No final os substratos foram limpos com IPA – isopropanol, seguidos de secagem através de sopros de azoto *N*.

5.3.2 Fixação dos substratos ao porta-substratos

É essencial que todos os filmes finos depositados tenham, no final de cada deposição, uma espessura idêntica e uniforme. Dessa forma, é vital que todos os substratos estejam bem apoiados no porta-substratos, perpendiculares ao alvo e sem desníveis na sua estrutura. Além disso, a região de deposição está sujeita a temperaturas elevadas que podem ultrapassar os 300 °C. Perante isto, optou-se por utilizar fita adesiva de *Kapton*® para fixar os substratos, visto oferecer uma boa aderência até temperaturas na ordem dos 400 °C. Na figura 5.3 estão representados dois casos de fixação de substratos.

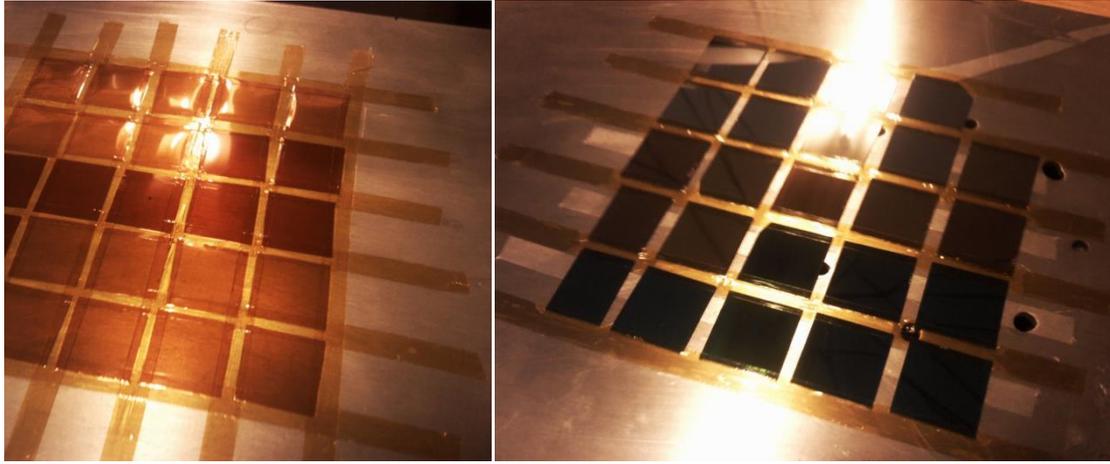


Figura 5.19 – Dois exemplos de fixação dos substratos em *Kapton*® (esquerda) e silício (direita).

A figura 5.19 representa duas diferentes fixações de substratos antes das respectivas deposições de filmes finos, com recurso a fita adesiva de *Kapton*®. Os substratos em *Kapton* foram fixos nos 4 lados para garantir que ficam, “perfeitamente”, planos ao porta-substratos.

A figura 5.20 apresenta as amostras da figura 5.19, após as deposições de filmes finos. É possível verificar que a fita adesiva *Kapton*® se encontra em bom estado, e que as amostras se encontram devidamente fixadas, tal como estavam antes das deposições.

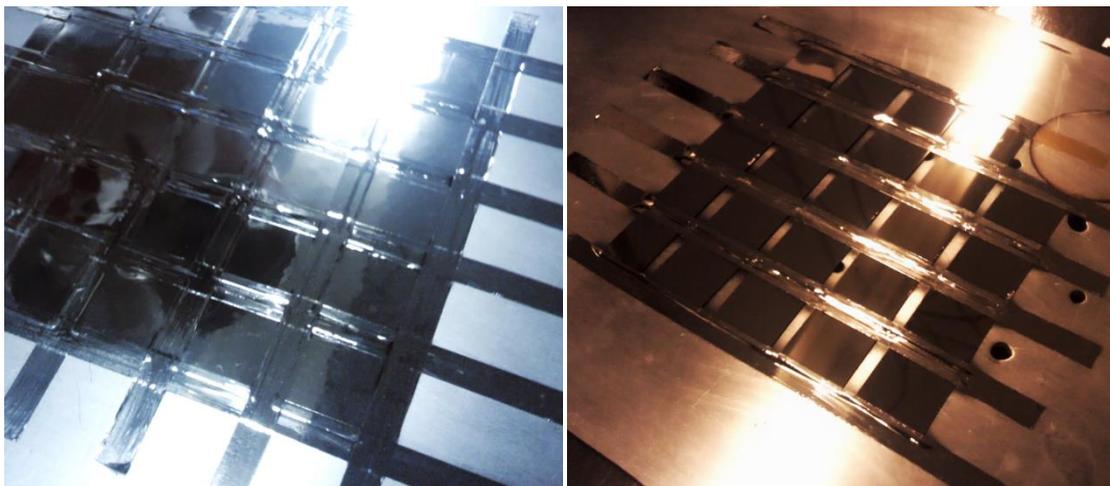


Figura 5.20 – Dois exemplos da fixação de substratos, pós deposição.

5.4 Coletores de Corrente

Cada um dos três coletores de corrente, **Ti**, **Pt** e **Mo**, foi depositado em 8 amostras de cada substrato, onde 3 foram utilizadas e 5 ficaram como reserva. Ou seja, foram necessárias 48 amostras dos vários substratos (8 amostras de cada um dos 6 substratos diferentes) para cada coletor de corrente. Dessa forma, foi necessário realizar pelo menos duas deposições para cada um dos coletores de corrente, precisamente devido ao elevado número de amostras de substratos. Todas as deposições de filmes finos dos coletores de corrente foram realizadas através da técnica de evaporação térmica, *e-Beam*.

- **Titânio**

A deposição dos filmes finos de titânio decorreu segundo os parâmetros representados na seguinte tabela.

Tabela 5.2 – Parâmetros da deposição de titânio.

Coletor de corrente	Titânio (Ti)
Técnica de Deposição	<i>e-Beam</i>
Espessura	204 nm
Taxa de Deposição	1.6 Å/s
Pressão	$7,5 * 10^{-6}$ mBar
Tempo	22 min
Tensão	10 kV
Corrente	40 mA

Foram depositados 200 nm de titânio nas amostras de substratos correspondentes. A figura 5.21 representa um exemplo da deposição de um filme fino de 200 nm de titânio num substrato.

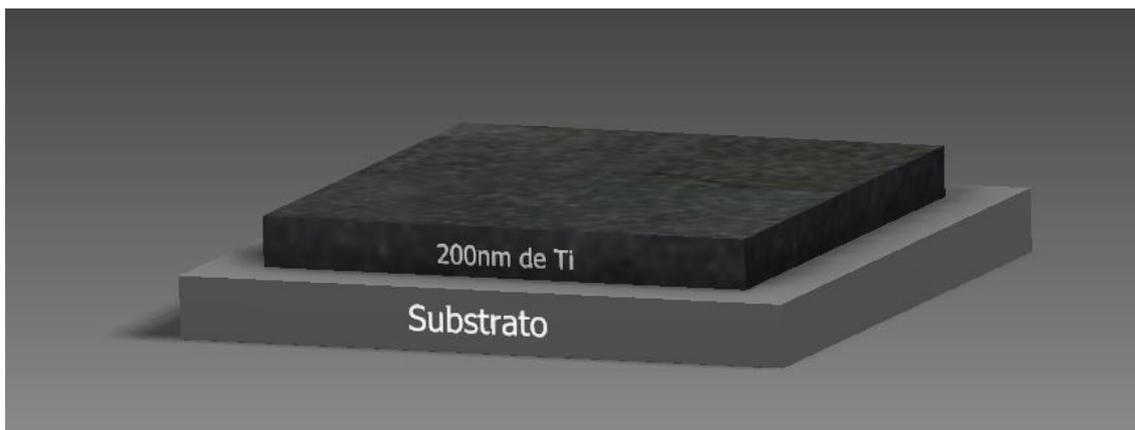


Figura 5.21 – Exemplo 3D da deposição do filme fino de titânio.

- **Platina**

Devido à fraca aderência dos filmes finos de platina quando depositados diretamente no silício [1], foi necessário recorrer a um material que garantisse a conexão entre os mesmos. Para tal, optou-se por depositar filmes finos de titânio com 30 nm de espessura nos substratos de silício antes das deposições de platina. A figura 5.22 representa um exemplo da respetiva deposição.

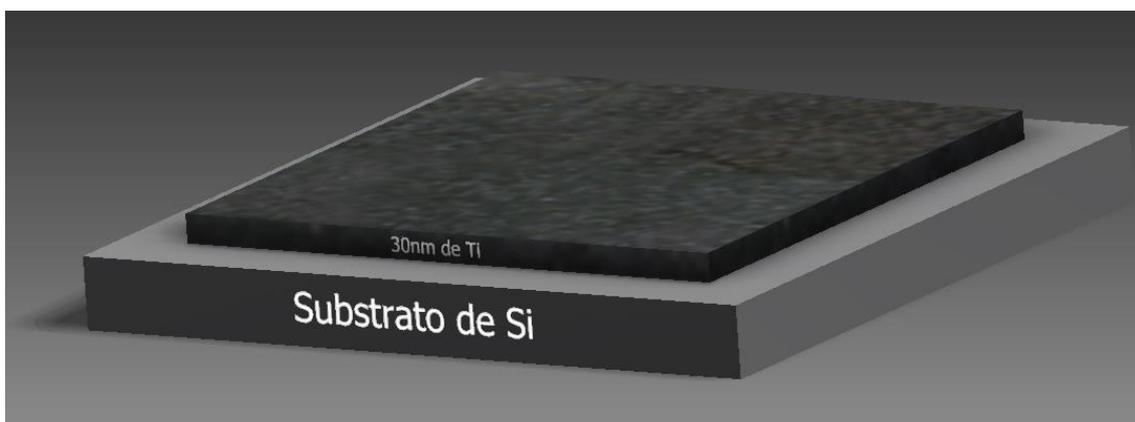


Figura 5.22 – Exemplo 3D da deposição de 30 nm de titânio.

Seguidamente foram realizadas as deposições dos filmes finos de platina em todas as amostras de substratos. A tabela 5.3 mostra os parâmetros das respetivas deposições.

Tabela 5.3 – Parâmetros da deposição de platina.

Coletor de corrente	Platina (Pt)
Técnica de Deposição	<i>e-Beam</i>
Espessura	201 <i>nm</i>
Taxa de Deposição	3 <i>Å/s</i>
Pressão	$2,7 * 10^{-6}$ <i>mBar</i>
Tempo	13 <i>min</i>
Tensão	10 <i>kV</i>
Corrente	100 <i>mA</i>

A figura 5.23 representa a estrutura dos filmes finos de 30 nm de titânio mais 200 nm de platina, depositados num substrato de silício.

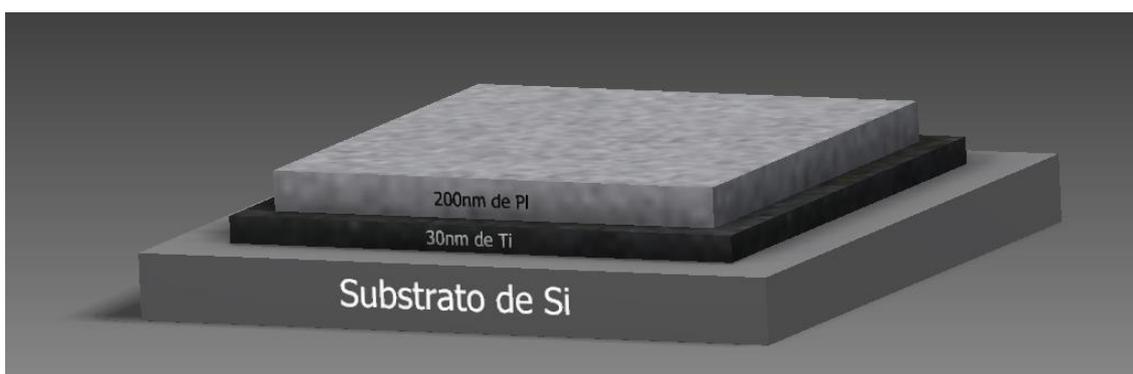


Figura 5.23 – Exemplo 3D da deposição do coletor de corrente em silício.

A figura 5.24 seguinte, representa a estrutura dos filmes de 200 nm de platina depositados nos restantes substratos.

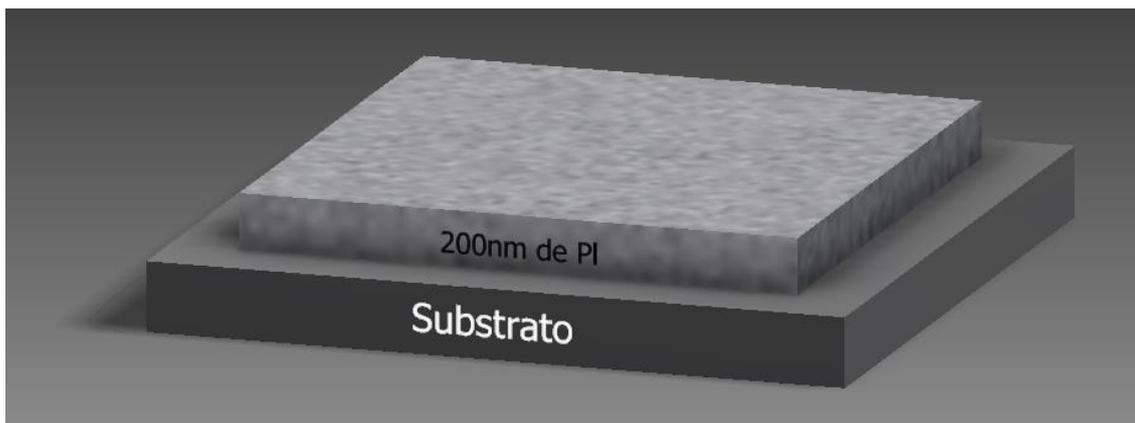


Figura 5.24 – Exemplo 3D da deposição dos filmes finos de platina nos outros substratos.

- **Molibdênio**

As deposições de filmes finos de molibdênio foram realizadas conforme os parâmetros da tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Parâmetros da deposição de molibdênio.

Coletor de corrente	Molibdênio (Mo)
Técnica de Deposição	<i>e-Beam</i>
Espessura	200 <i>nm</i>
Taxa de Deposição	2 <i>Å/s</i>
Pressão	$3,2 * 10^{-6}$ <i>mBar</i>
Tempo	23 <i>min</i>
Tensão	10 <i>kV</i>
Corrente	150 <i>mA</i>

Através da figura 5.25 é possível visualizar a representação de uma estrutura de um filme fino de 200 nm de molibdênio depositado num substrato.

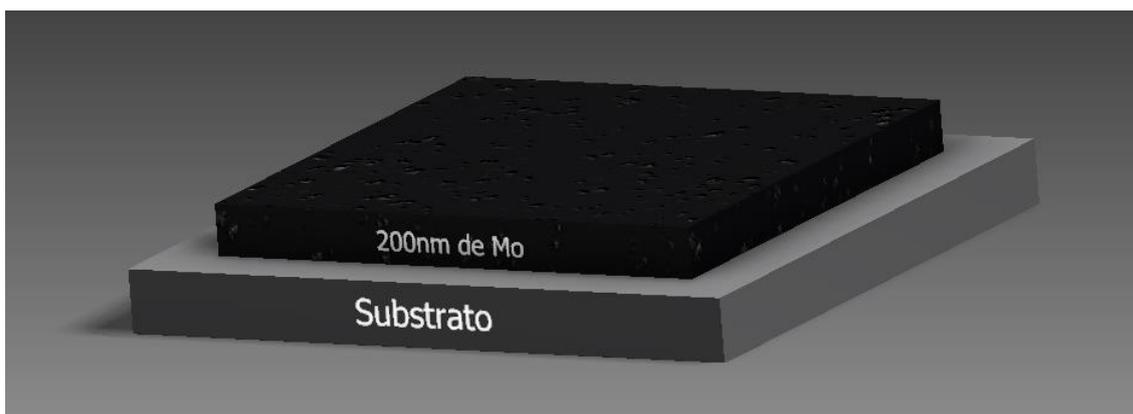


Figura 5.25 – Exemplo 3D da deposição dos filmes finos de molibdênio.

5.5 Cátodo - LiCoO_2

O material escolhido para ser utilizado como cátodo foi o óxido de lítio cobalto - LiCoO_2 . Após a deposição dos filmes finos de coletores de corrente, foram realizadas 3 deposições diferentes de filmes finos de LiCoO_2 . Estas deposições decorreram com parâmetros diferentes. Ou seja, foram utilizadas 3 amostras de cada diferente par de *substrato - coletor de corrente*, onde foram depositados filmes finos de LiCoO_2 a três temperaturas diferentes.



Figura 5.26 – Exemplo 3D da deposição dos filmes finos de LiCoO_2 .

A figura 5.26 representa a estrutura das deposições do cátodo sobre os pares *substrato – coletor de corrente*.

- **Filmes finos de $LiCoO_2$ sem aquecimento**

As deposições destes filmes finos de $LiCoO_2$ decorreram em dois momentos diferentes e sem qualquer aquecimento extra. Isto é, a temperatura do substrato foi unicamente influenciada pelo próprio aquecimento do *magnetron* no momento das deposições. Na primeira deposição foram depositados filmes finos nas amostras de pares *substrato – coletor de corrente*, cujos substratos eram de **Si**, **SiO₂** e **SiO₂** obtido por oxidação térmica. A temperatura dos substratos atingiu o máximo de 68 °C. A tabela 5.5 apresenta os parâmetros da respetiva deposição.

Tabela 5.5 – Parâmetros da deposição de $LiCoO_2$ sem aquecimento, nos substratos de **Si**, **SiO₂** e **SiO₂**.

Número da Deposição	#1
Cátodo	Óxido de Lítio Cobalto - $LiCoO_2$
Técnica de Deposição	<i>RF-sputtering</i>
Espessura	704 nm
Taxa de Deposição	3,0 Å/s
Pressão	$3 * 10^{-3}$ mBar
Tempo	42 min
Potência	150 W
Árgon	40 sccm
Temperatura	68 °C
Amostras ⁷	#01; #04; #07; #10; #13; #16; #19; #22; #25

Os filmes finos de $LiCoO_2$ relativos aos restantes pares de *substrato – coletor de corrente* (com substratos de *Kapton*®), foram depositados de seguida. A temperatura máxima dos substratos foi 106 °C. Os parâmetros da deposição podem ser consultados na tabela 5.6.

⁷ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

Tabela 5.6 – Parâmetros da deposição de LiCoO_2 sem aquecimento, nos substratos de *Kapton*®.

Número da Deposição	#2
Cátodo	Óxido de Lítio Cobalto - LiCoO_2
Técnica de Deposição	<i>RF-sputtering</i>
Espessura	705 nm
Taxa de Deposição	3,0 Å/s
Pressão	$3 * 10^{-3}$ mBar
Tempo	40 min
Potência	150 W
Árgon	40 sccm
Temperatura	106 °C
Amostras ⁸	#28; #31; #34; #37; #40; #43; #46; #49; #52

- Filmes finos de LiCoO_2 a 200 °C

Para as deposições destes filmes finos de LiCoO_2 foi necessário recorrer ao aquecedor de substratos previamente desenvolvido. Este foi responsável por manter a temperatura dos substratos a 200 °C durante as respetivas deposições. Tal como nas deposições do subcapítulo anterior, optou-se por realizar duas deposições organizadas por tipos de substratos. Na primeira deposição foram depositados filmes finos de LiCoO_2 nas amostras de pares *substrato – coletor de corrente*, cujos substratos eram de Si , SiO_2 e SiO_2 obtido por oxidação térmica. Os parâmetros da deposição estão apresentados na seguinte tabela.

⁸ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

Tabela 5.7 – Parâmetros da deposição de $LiCoO_2$ a 200°C, nos substratos de Si , SiO_2 e SiO_2 .

Número da Deposição	#3
Cátodo	Óxido de Lítio Cobalto - $LiCoO_2$
Técnica de Deposição	<i>RF-sputtering</i>
Espessura	709 nm
Taxa de Deposição	3,6 Å/s
Pressão	$3 * 10^{-3}$ mBar
Tempo	34 min
Potência	150 W
Árgon	40 sccm
Temperatura	200 °C
Amostras ²	#02; #05; #08; #11; #14; #17; #20; #23; #26

Seguidamente foram depositados os filmes finos nas restantes amostras de pares *substrato – coletor de corrente*, precisamente com substratos de *Kapton®*. Os parâmetros da respetiva deposição seguem na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Parâmetros da deposição de $LiCoO_2$ a 200 °C, nos substratos de *Kapton®*.

Número da Deposição	#4
Cátodo	Óxido de Lítio Cobalto - $LiCoO_2$
Técnica de Deposição	<i>RF-sputtering</i>
Espessura	710 nm
Taxa de Deposição	3,8 Å/s
Pressão	$3 * 10^{-3}$ mBar
Tempo	33 min
Potência	150 W
Árgon	40 sccm
Temperatura	200 °C
Amostras ⁹	#29; #32; #35; #38; #41; #44; #47; #50; #53

⁹ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

- Filmes finos de LiCoO_2 a 300 °C

O processo das deposições dos filmes finos de LiCoO_2 a 300 °C foi praticamente idêntico ao anterior, com a exceção do valor da temperatura do substrato, que teve um acréscimo de 100 °C. O aquecedor de substratos foi responsável por manter a temperatura dos substratos a 300 °C durante as deposições. Foi igualmente necessário realizar duas deposições, as quais também foram separadas por tipos de substratos. Na primeira deposição foram depositados filmes finos de LiCoO_2 nas amostras dos pares *substrato – coletor de corrente* cujos substratos eram de Si , SiO_2 e SiO_2 obtido por oxidação térmica. A tabela 5.9 apresenta os parâmetros da respectiva deposição.

Tabela 5.9 – Parâmetros da deposição de LiCoO_2 a 300 °C, nos substratos de Si , SiO_2 e SiO_2 .

Número da Deposição	#5
Cátodo	Óxido de Lítio Cobalto - LiCoO_2
Técnica de Deposição	RF-sputtering
Espessura	710 nm
Taxa de Deposição	3,0 Å/s
Pressão	2.9×10^{-3} mBar
Tempo	42 min
Potência	150 W
Árgon	40 sccm
Temperatura	300 °C
Amostras ¹⁰	#03; #06; #09; #12; #15; #18; #21; #24; #27

A deposição de filmes finos de LiCoO_2 nos pares *substrato – coletor de corrente* com substrato de Kapton® decorreu de seguida, nas mesmas condições. Os parâmetros da deposição podem ser consultados na tabela seguinte.

¹⁰ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

Tabela 5.10 – Parâmetros da deposição de ***LiCoO₂*** a 300 °C, nos substratos de *Kapton*®.

Número da Deposição	#6
Cátodo	Óxido de Lítio Cobalto - <i>LiCoO₂</i>
Técnica de Deposição	<i>RF-sputtering</i>
Espessura	712 <i>nm</i>
Taxa de Deposição	3,2 <i>A/s</i>
Pressão	3 * 10 ⁻³ mBar
Tempo	39 <i>min</i>
Potência	150 <i>W</i>
Árgon	40 <i>sccm</i>
Temperatura	300°C
Amostras ⁴	#30; #33; #36; #39; #42; #45; #48; #51; #54

6 – Caracterização

Depois de efetuadas as deposições de todos os filmes finos, foi necessário realizar a caracterização dos mesmos. Primeiro realizou-se uma observação visual às amostras, no sentido de avaliar o estado de conservação das mesmas. Este primeiro passo serviu para selecionar as possíveis amostras que resistiram ao processo de fabrico, cujos substratos e filmes finos se mantiveram em bom estado. Seguidamente foram utilizadas as duas técnicas de caracterização, XRD e *Van der Pauw*, para avaliar, respetivamente, a cristalização e resistividade dos filmes finos.

A conjugação destes 3 processos de caracterização permitiu definir, por exclusão, a melhor solução para o processo de fabrico do LiCoO_2 num respetivo par *substrato – coletor de corrente*.

6.1 Análise Visual

Existem vários fatores ao longo do processo de fabrico que podem contribuir para a degradação das amostras. Os mais preocupantes são as reações não controladas entre os diferentes materiais, e as temperaturas elevadas a que os mesmos estão sujeitos. Destes fatores podem resultar problemas na estrutura dos filmes finos e no substrato. Neste trabalho houveram diversas amostras que apresentaram estes dois problemas no final das deposições do LiCoO_2 . A maioria das amostras que aparentaram estar em mau estado continha problemas de estrutura dos filmes finos. Pareciam ter perdido grande parte da área de filme, como se os filmes finos se estivessem a descolar do substrato. A figura 6.1.a representa um exemplo de uma amostra cujos filmes finos se apresentavam em más condições, e na figura 6.1.b pode ser vista uma amostra cujos filmes finos aparentam estar em boas condições.

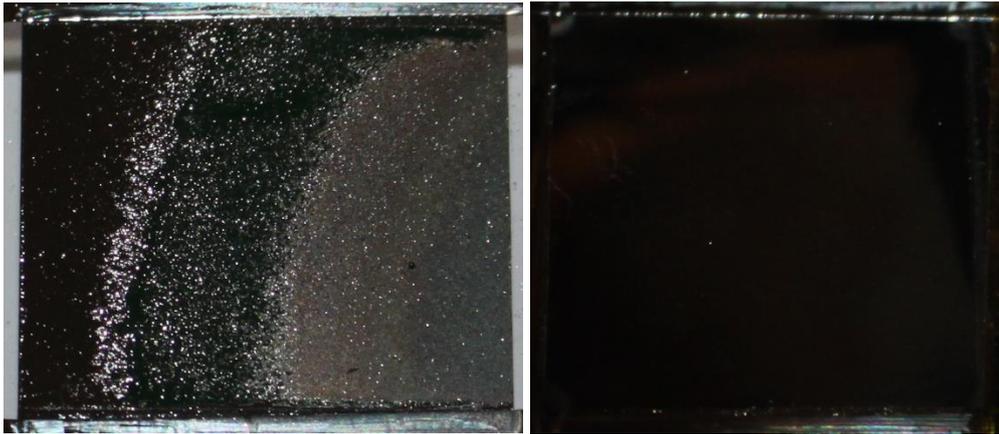


Figura 6.1: **a)** amostra¹¹ com filmes finos em mau estado; **b)** amostra¹² com filmes finos em bom estado.

Algumas amostras também apresentaram problemas com o substrato. Mais concretamente, as amostras de *Kapton*® de 50 μm . Apresentaram deformações, passando de estruturas planas uniformes, a estruturas onduladas irregulares. Como exemplo, figura 6.2.a representa uma amostra cujo substrato ficou danificado no processo de deposição dos filmes finos. Já a figura 6.2.b apresenta uma amostra cujo substrato permaneceu em boas condições.



Figura 6.2: **a)** amostra¹³ o substrato danificado; **b)** amostra¹⁴ com o substrato em bom estado.

¹¹ SiO_2 (oxidação térmica) + Mo + LiCoO_2 sem aquecimento.

¹² *Kapton*® 50 μm PV + Ti + LiCoO_2 a 200 °C.

¹³ *Kapton*® 50 μm HN + Ti + LiCoO_2 a 200 °C.

¹⁴ *Kapton*® 127 μm HN + Pt + LiCoO_2 a 300 °C.

De seguida serão apresentados os resultados da avaliação ao estado de conservação das amostras, por tipo de substrato.

As amostras das três variantes de Silício – *Si*, *SiO₂* e *SiO₂* por oxidação térmica – apenas apresentaram problemas ao nível dos filmes finos. Ou seja, os substratos mantiveram-se em boas condições. No entanto, os filmes finos da maioria das amostras apresentaram-se em mau estado.

Mais concretamente, 7 das 9 amostras com substratos de *Si* ficaram com os filmes finos em mau estado. As duas amostras que saíram em bom estado do processo de fabrico foram as amostras #03 e #04¹⁵, respetivamente:

- ✓ *Si + Ti + LiCoO₂ a 300 °C*
- ✓ *Si + Pt + LiCoO₂ sem aquecimento*

Na imagem 6.3 podem ser visualizadas as amostras acima mencionadas.

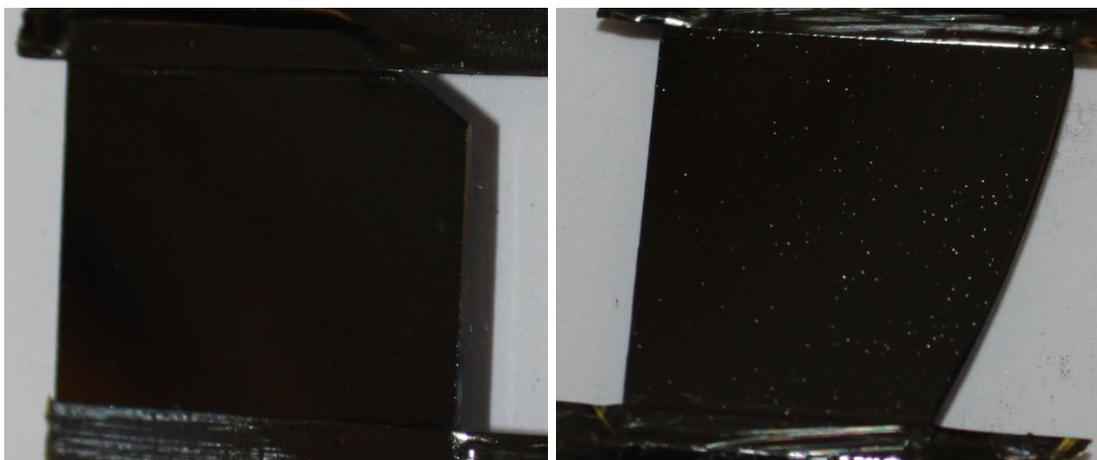


Figura 6.3: a) amostra #03; b) amostra #04.

Quanto às amostras com substratos de *SiO₂*, tal como no *Si*, também só duas indicaram estar em boas condições no final das deposições, que por sinal são

¹⁵ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

coincidentes quanto aos tipos de coletor de corrente e processos de fabrico. Trata-se das amostras #12 e #13¹⁶, precisamente:

- ✓ $SiO_2 + Ti + LiCoO_2$ a 300 °C
- ✓ $SiO_2 + Pt + LiCoO_2$ sem aquecimento

As respetivas amostras podem ser visualizadas na figura 6.4.

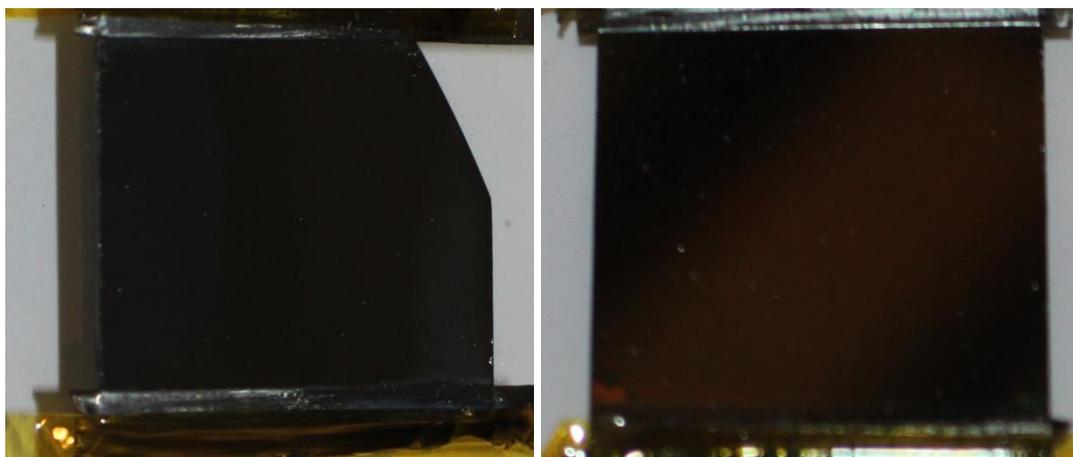


Figura 6.4: a) amostra #12; b) amostra #13.

Finalizando a análise ao estado de conservação das restantes amostras de variantes do silício, foram avaliadas as amostras de SiO_2 obtidas no laboratório através de oxidação térmica do silício. Todas ficaram com os filmes finos danificados, tendo sido avaliadas como amostras em mau estado.

Segue-se a análise ao estado de conservação das amostras de *Kapton*®.

Como já foi referido no início deste subcapítulo, a maioria das amostras de *Kapton*® apresentaram problemas a nível de substrato. Neste lote de amostras em mau estado estão todas as amostras de *Kapton*® de 50 μm . Ou seja, todas estas amostras foram avaliadas como amostras em mau estado.

As amostras de *Kapton*® HN 127 μm não sofreram danos no respetivo substrato. No entanto, foi realizada uma análise ao estado dos filmes finos correspondentes. Foi

¹⁶ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

possível verificar que apenas 3 amostras ficaram com os filmes finos em bom estado no final das deposições. Trata-se das amostras #40, #41 e #42¹⁷, mais concretamente:

- ✓ **Kapton®** HN 127 μ m + **Pt** + **LiCoO₂** *sem aquecimento*
- ✓ **Kapton®** HN 127 μ m + **Pt** + **LiCoO₂** *a 200 °C*
- ✓ **Kapton®** HN 127 μ m + **Pt** + **LiCoO₂** *a 300 °C*

As respetivas amostras podem ser que podem ser visualizadas na figura 6.5.

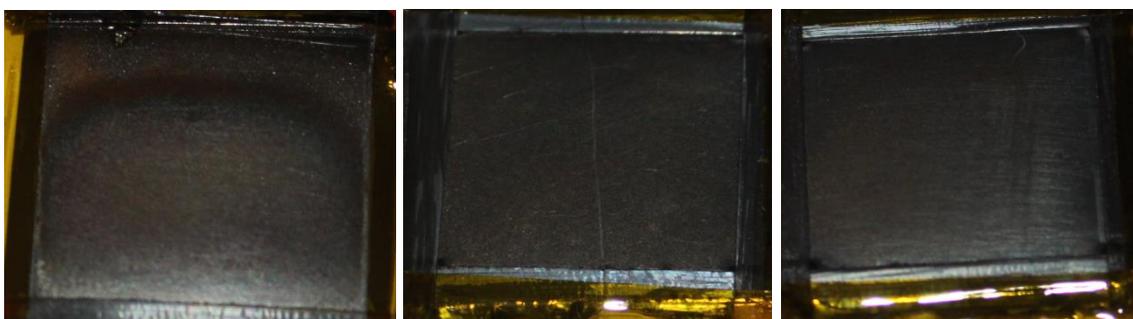


Figura 6.5: a) amostra #40; b) amostra #41; c) amostra #42

6.2 XRD dos filmes finos de **LiCoO₂**

A análise XRD às amostras foi efetuada pelo *Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM)*. Os parâmetros da análise foram os seguintes:

- Comprimento de onda, $\lambda = 1.540600$
- Intervalo $2\theta = [5 - 95]$
- Espaçamento de amostragem 2θ , **Step Size** = 0,04

¹⁷ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

Depois de recebidos os dados relativos à análise XRD das amostras, foram construídos gráficos que facilitassem a sua interpretação. Um dos objetivos deste trabalho, requer a avaliação da estrutura cristalina do LiCoO_2 perante o aumento de temperatura do substrato durante a deposição. Por isso, resolveu-se construir gráficos por *tipo de substrato – coletor de corrente*, onde cada gráfico pudesse incluir as 3 deposições de LiCoO_2 correspondentes (sem aquecimento, 200 °C e 300 °C).

Observação: as amostras que ficaram em muito mau estado (cujos filmes finos descascaram quase por completo) não seguiram para a análise XRD.

A cada gráfico foi realizada uma deteção manual de picos de intensidade de difração de raios X. Seguidamente efetuou-se a comparação desses picos obtidos, com os valores *standard*¹⁸ correspondentes aos picos XRD do LiCoO_2 cristalino. Para a identificação dos picos dos restantes materiais, foi consultada a base de dados “PDF2” do “ICDD - The International Centre for Diffraction Data”. A figura 6.6 contém, como exemplo, um gráfico com os respetivos picos de intensidade identificados. Neste exemplo também é possível verificar um pico de LiCoO_2 identificado.

¹⁸ Valores relativos à “Pattern: 00-050-0653”, obtidos no Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM).

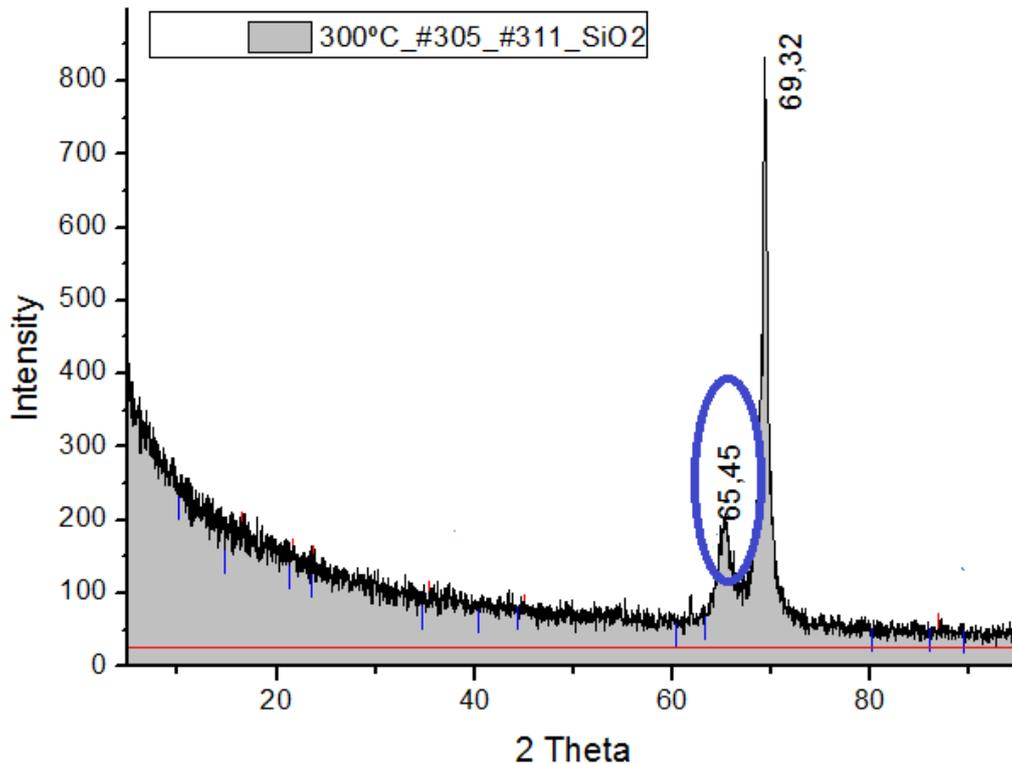


Figura 6.6: amostra #12 ¹⁹, exemplo de um gráfico após a detecção manual de picos de intensidade de difração de raios-X, com um pico de LiCoO_2 identificado.

De seguida serão apresentados os gráficos da análise XRD das amostras que seguiram para avaliação. Serão apresentados por tipo de substrato *versus* coletor de corrente.

- Silício – *Si*

Não foi encontrado qualquer pico de intensidade de difração de raios-X correspondentes ao LiCoO_2 , nas amostras com substrato de silício que seguiram para a análise XRD. A amostra #15¹³, $\text{Si} + \text{Pt} + \text{LiCoO}_2$ a 300 °C, não seguiu para a análise XRD por se encontrar em muito más condições.

¹⁹ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

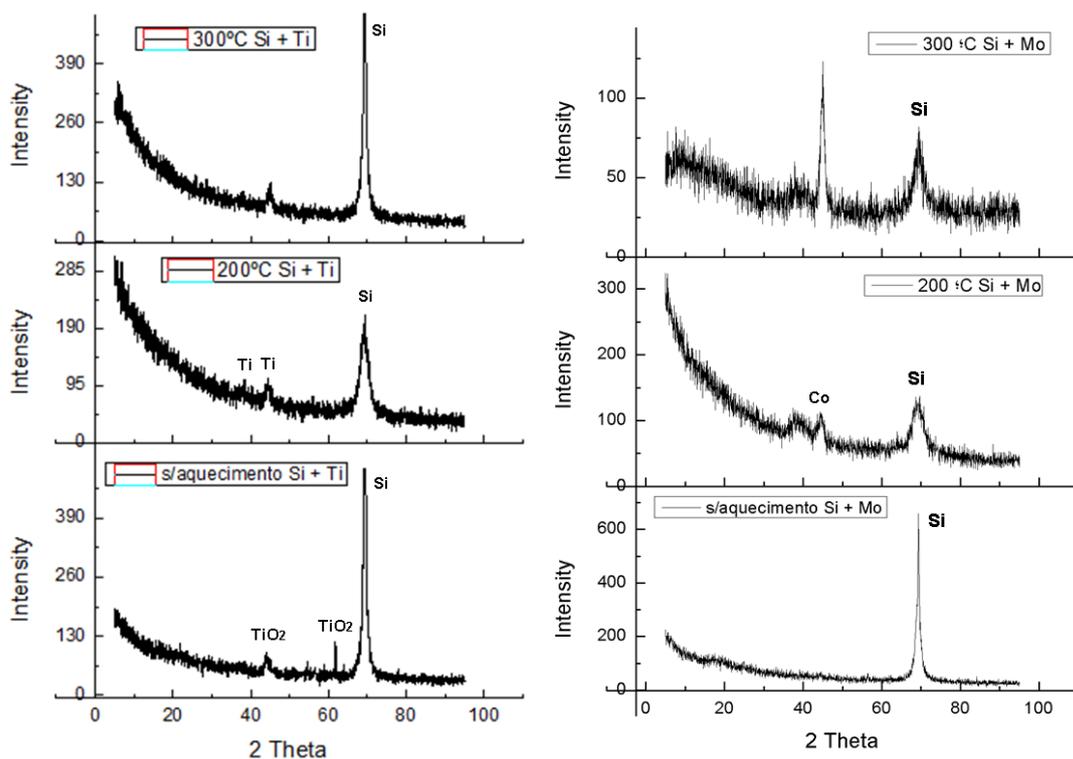


Figura 6.7: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de silício. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras de *Si* + *Ti*, e à direita os das amostras de *Si* + *Mo*.

Através dos gráficos das figuras 6.7 e 6.8 pode-se verificar um acentuar de intensidade em 2θ próximo de 5, que vai diminuindo com o aumento de 2θ . Este facto é revelador de amorfismo. Ou seja, pode-se concluir que os filmes finos permanecem amorfos. Para além disso, é possível verificar que não houve evolução significativa da estrutura dos filmes finos das amostras de *Ti* e *Pt*. A presença de *TiO₂* em algumas das amostras, demonstra que o *Ti* permanece oxidado, e que os respetivos filmes finos podem estar danificados. Nas amostras de *Mo*, verificou-se uma melhoria da estrutura cristalina dos filmes finos com o aumento da temperatura. Foi identificado um pico de *Co* na deposição a 200 °C que aumentou de intensidade na deposição a 300 °C, sofrendo também um desvio em 2θ . Este pico não foi identificado, mas presume-se que representa um material que evoluiu do *Co*. No entanto, não é possível concluir se houve ou não uma melhoria na estrutura cristalina do filme fino.

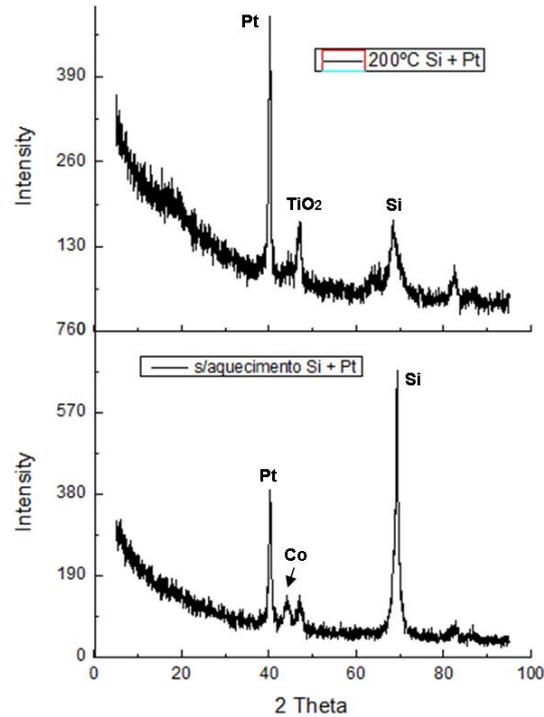


Figura 6.8: gráfico da análise XRD das amostras de $Si + Pt$ + $LiCoO_2$ sem aquecimento e $Si + Pt + LiCoO_2$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

- Dióxido de Silício – SiO_2

De todas as amostras analisadas, apenas numa foi encontrado um pico de intensidade de difração de raios-X correspondente ao $LiCoO_2$. Trata-se precisamente da amostra #12²⁰, $SiO_2 + Ti + LiCoO_2$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$. O pico foi identificado com o índice de Miller 018, em $2\theta = 65.460$. Na figura 6.9 é possível visualizar o gráfico da análise XRD da respetiva amostra com a devida identificação do pico de $LiCoO_2$.

²⁰ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

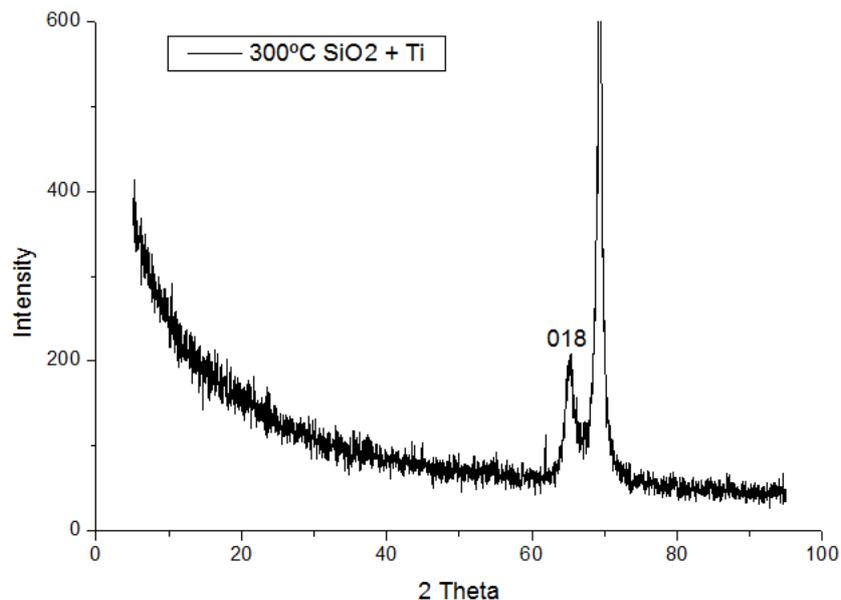


Figura 6.9: gráfico da análise XRD da amostra #12 ²¹, com a identificação de um pico de difração de raios-X correspondente ao ***LiCoO₂***.

Para além disto, através dos gráficos da análise XRD das outras duas amostras de titânio, figura 6.10, também foi possível verificar que não houve uma evolução gradual com o aumento da temperatura. Se a este facto também juntarmos o facto de ter sido identificado um pico correspondente ao ***LiCoO₂*** apenas na amostra com ***Ti*** + ***LiCoO₂*** a 300 °C, pode ser retirada uma conclusão. A estrutura dos filmes finos de ***LiCoO₂*** em substrato de ***SiO₂*** e coletor de corrente de ***Ti***, obtém melhorias quando estes são depositados a temperaturas superiores a 300 °C. No entanto, os filmes finos de ***LiCoO₂*** permanecem amorfos.

²¹ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

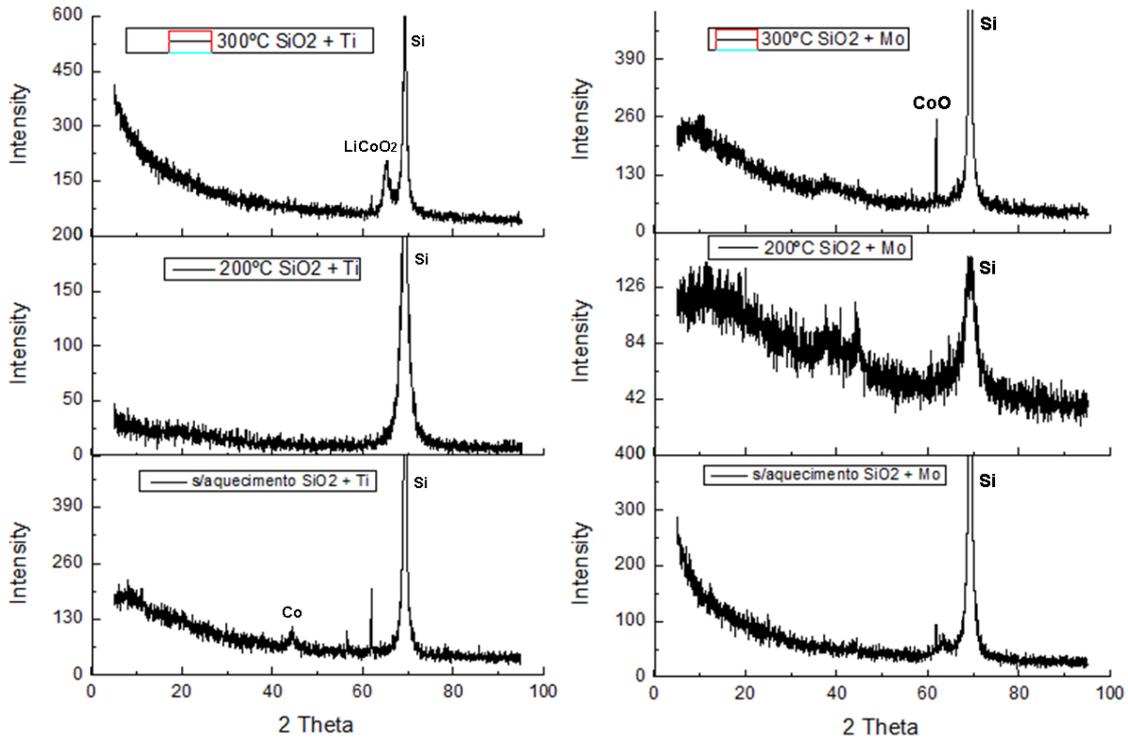


Figura 6.10: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de dióxido de silício. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras de $\text{SiO}_2 + \text{Ti}$, e à direita os das amostras de $\text{SiO}_2 + \text{Mo}$.

Na análise XRD às amostras de molibdénio, figura 6.10, concluiu-se que os filmes finos de LiCoO_2 com Mo se encontram amorfos. Duas amostras de SiO_2 com coletor de corrente de platina encontravam-se em muito mau estado, tendo apenas uma seguida para a análise XRD. Trata-se da amostra #13²², $\text{SiO}_2 + \text{Pt} + \text{LiCoO}_2$ *sem aquecimento*. O gráfico da análise XRD da respetiva amostra pode ser visualizado na figura 6.11. Também não foram identificados picos de difração de raios-X referentes ao LiCoO_2 . Desta forma, conclui-se que os filmes finos de LiCoO_2 com platina permanecem amorfos.

²² A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

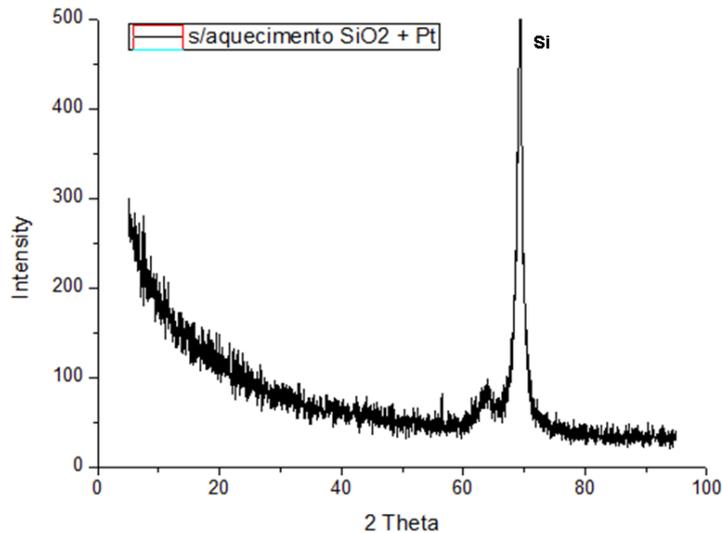


Figura 6.11: gráfico da análise XRD da amostra de $\text{SiO}_2 + \text{Pt} + \text{LiCoO}_2$ sem aquecimento.

- Dióxido de Silício - SiO_2 (obtido no forno através da oxidação térmica do silício)

A análise XRD realizada a este grupo de amostras revelou que nenhuma delas continha LiCoO_2 cristalizado. Ou seja, os filmes finos de LiCoO_2 permanecem amorfos. No entanto, houve factos a ter em conta. Os filmes finos de Ti revelaram uma evolução com o aumento da temperatura. Foi encontrado um pico de TiCo_2 nas amostras com deposição de LiCoO_2 a 200 e 300 °C, que aumentou de intensidade com o respetivo aumento de temperatura. Os filmes finos das amostras de Mo com deposições de LiCoO_2 sem aquecimento extra e a 300 °C, contêm um pico de $\text{Li}_6\text{Co}_9\text{O}$, que aumentou de intensidade com o aumento de temperatura. Através das figuras 6.12 e 6.13, podem ser visualizados os gráficos da análise XRD das amostras com este tipo de substrato. Apenas as amostras #23 e #24²³ não seguiram para a análise, devido ao seu mau estado de conservação, $\text{SiO}_2 + \text{Pt} + \text{LiCoO}_2$ a 200 °C e $\text{SiO}_2 + \text{Pt} + \text{LiCoO}_2$ a 300 °C. Por este motivo, não foi possível retirar informações relevantes sobre a evolução cristalina dos filmes finos de LiCoO_2 com coletor de corrente de platina.

²³ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

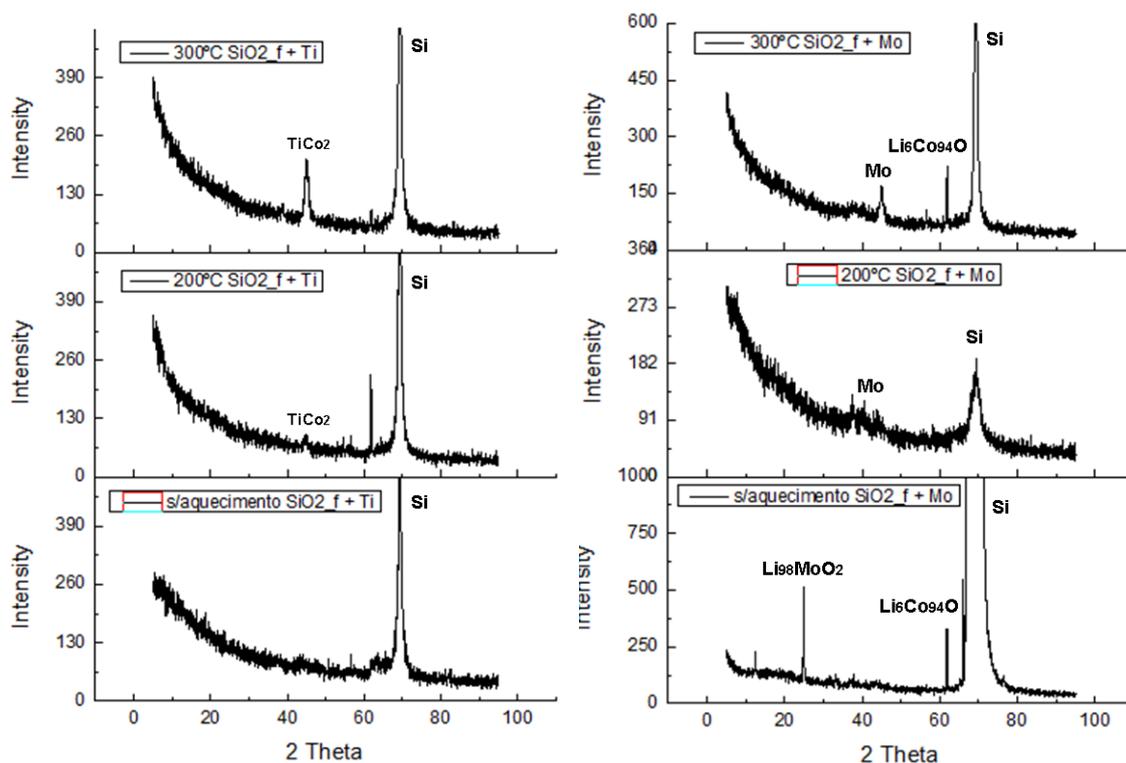


Figura 6.12: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de dióxido de silício obtido no forno através da oxidação térmica do silício. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras de $SiO_2 + Ti$, e à direita os das amostras de $SiO_2 + Mo$.

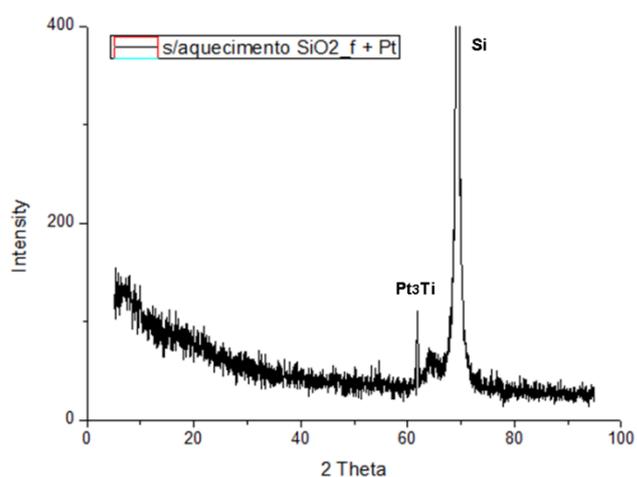


Figura 6.13: gráfico da análise XRD da amostra de $SiO_2 + Pt + LiCoO_2$ sem aquecimento.

- *Kapton*® HN de 50 μm

Neste grupo de amostras não foram encontrados picos de intensidade de raios-X correspondentes ao LiCoO_2 . O que presume que os filmes finos de LiCoO_2 se encontram amorfos. No entanto, os filmes finos com coletor de corrente de *Ti* revelaram uma melhoria da sua estrutura cristalina, com o aumento da temperatura. Isto é, a amostra com deposição de LiCoO_2 a 300 °C contém um pico de intensidade de difração raios-X pertencente ao *Li*, que não aparece nas deposições de LiCoO_2 sem aquecimento extra e a 200 °C.

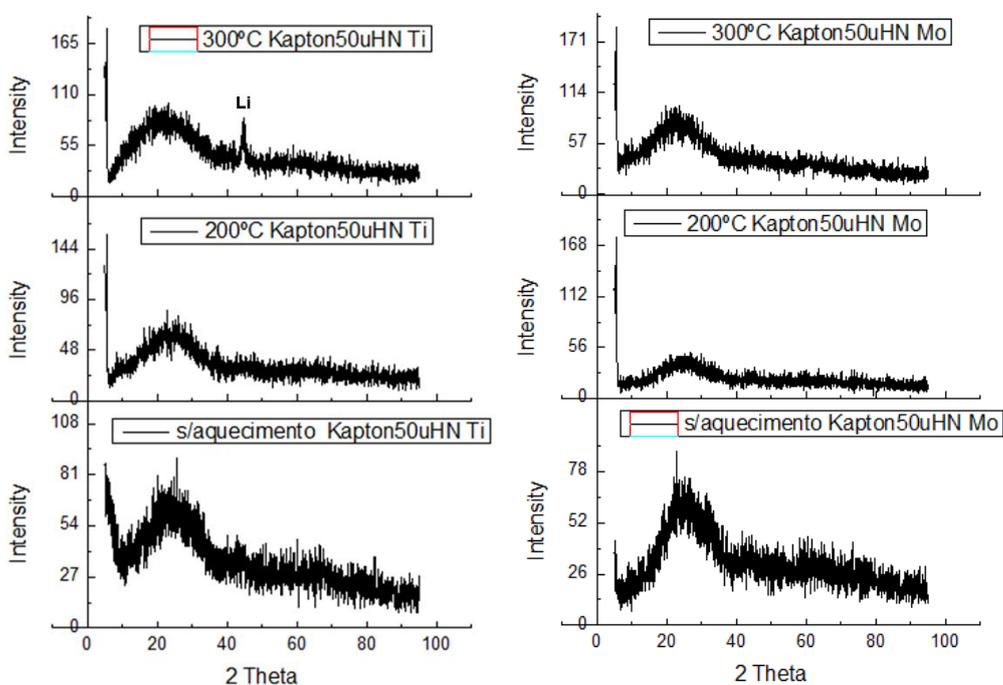


Figura 6.14: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de *Kapton*® HN de 50 μm . À esquerda encontram-se os gráficos das amostras com coletor de corrente de *Ti*, e à direita os das amostras de *Mo*.

Para contrastar, a análise às amostras com coletor de corrente de *Pt* revelou uma degradação da estrutura cristalina dos respetivos filmes finos perante o aumento da

temperatura de deposição do LiCoO_2 . Pormenorizando, amostras com as deposições sem aquecimento extra e a 200 °C contêm picos, coincidentes, de Pt , que não aparecem na deposição a 300 °C. Nas amostras de Mo , a análise revelou que não houve alterações significativas na estrutura cristalina dos filmes finos, perante o aumento de temperatura. Nas figuras 6.14 e 6.15 podem ser visualizados os gráficos das respectivas análises XRD.

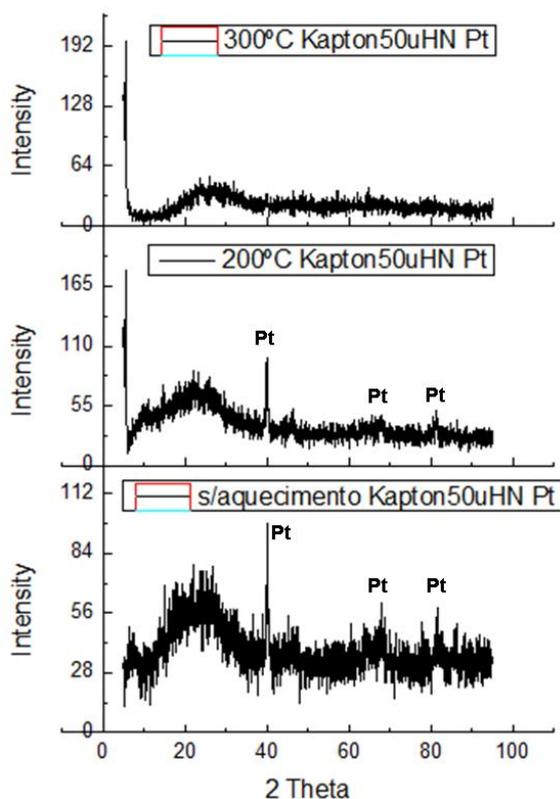


Figura 6.15: gráficos da análise XRD das amostras de *Kapton*® HN de 50 μm com coletor de corrente de Pt .

- *Kapton*® HN de 127 μm

Embora não tenham sido encontrados picos de intensidade de difração de raios-X referentes ao LiCoO_2 , e ao contrário do caso anterior, as amostras com este tipo de substrato revelaram alguns factos interessantes. A seguinte análise teve como base os gráficos da figura 6.16, que representam a análise XRD deste grupo de amostras. A estrutura dos filmes finos das amostras com coletores de corrente de titânio e

molibdénio não demonstraram alterações significativas perante o aumento de temperatura.

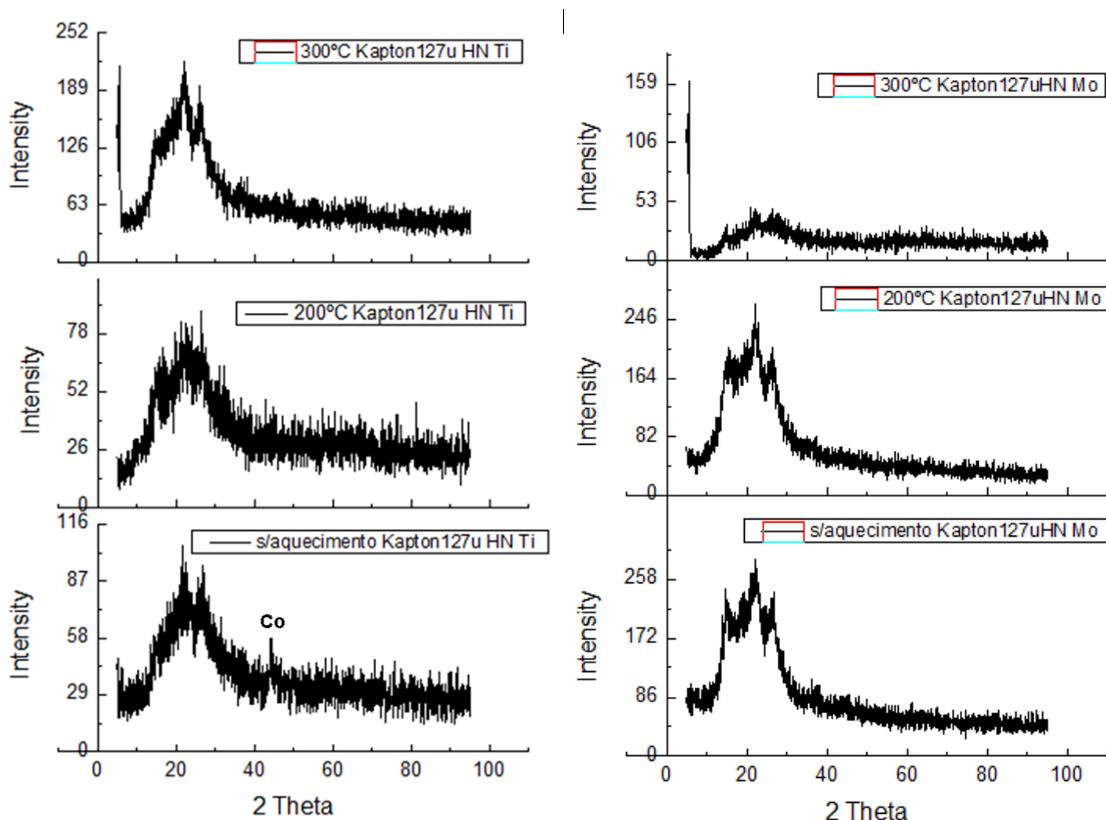


Figura 6.16: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de *Kapton*® HN de 127 μm . À esquerda encontram-se os gráficos das amostras com coletor de corrente de *Ti*, e à direita os das amostras de *Mo*.

Já as amostras com coletor de corrente de platina parecem ter evoluído consideravelmente (gráficos da figura 6.17). A amostra #40²⁴, cujo filme fino de LiCoO_2 foi depositado sem aquecimento, apresentou-se sem quaisquer picos de intensidade de raios-X definidos. No entanto, as amostras #41 e #42, cuja deposição de LiCoO_2 foi realizada a 200 °C e 300 °C, apresentaram-se com planos definidos na sua estrutura. Foram detetados alguns picos de *Pt*, coincidentes nas duas amostras, que

²⁴ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

evoluíram com o aumento da temperatura. Ou seja, a estrutura cristalina da **Pt** melhorou.

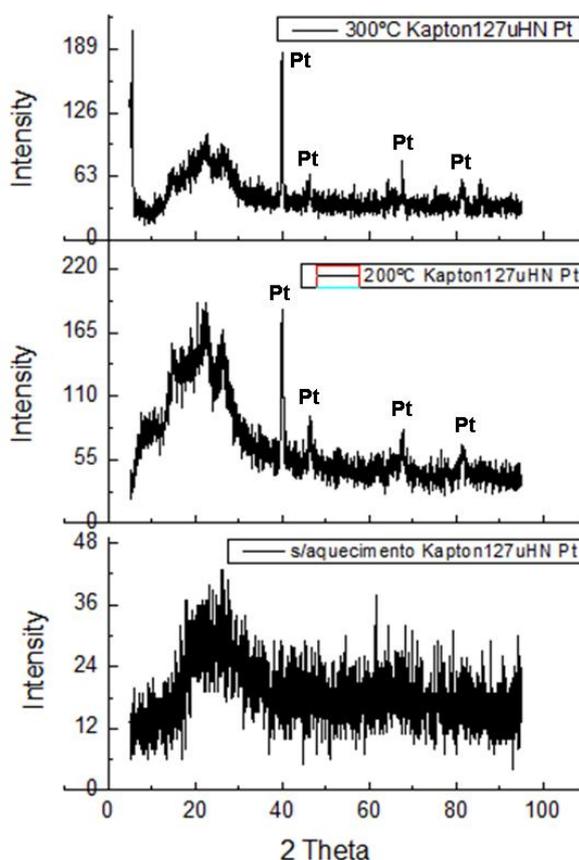


Figura 6.17: gráficos da análise XRD das amostras de *Kapton*® HN de 127 μm com coletor de corrente de **Pt**.

- *Kapton*® PV de 50 μm

Para finalizar a análise XRD, serão avaliados os gráficos XRD das amostras com substrato de *Kapton*® PV de 50 μm . Tal como na análise anterior, todas as amostras com este tipo de substrato seguiram para análise XRD. Também não foram encontrados picos de intensidade de difração de raios-X coincidentes com planos de **LiCoO₂**. Ou seja, os filmes finos de **LiCoO₂** encontram-se amorfos. No entanto, foi possível retirar algumas conclusões. Do lado direito da figura 6.18 estão representados os gráficos XRD das 3 amostras com coletor de corrente de molibdénio. É perceptível que as estruturas dos respetivos filmes finos não apresentaram melhorias relativamente ao aumento de temperatura, não tendo sido detetados quaisquer picos de intensidade de difração de

raios-X. Facilmente se conclui que todos os materiais constituintes permanecem amorfos. Para o caso das amostras com coletor de corrente de titânio, cujos gráficos estão representados do lado esquerdo da figura 6.18, verificou-se que houve um pico de $TiCo_2$ que se foi definindo com o aumento da temperatura. Isto é, não aparece na amostra cujo $LiCoO_2$ foi depositado sem aquecimento, mas aparece na amostra com a deposição a 200 °C. O mesmo, surge na amostra com a deposição a 300 °C com maior intensidade. Pode-se concluir que a estrutura cristalina do $TiCo_2$ melhorou com o aumento da temperatura.

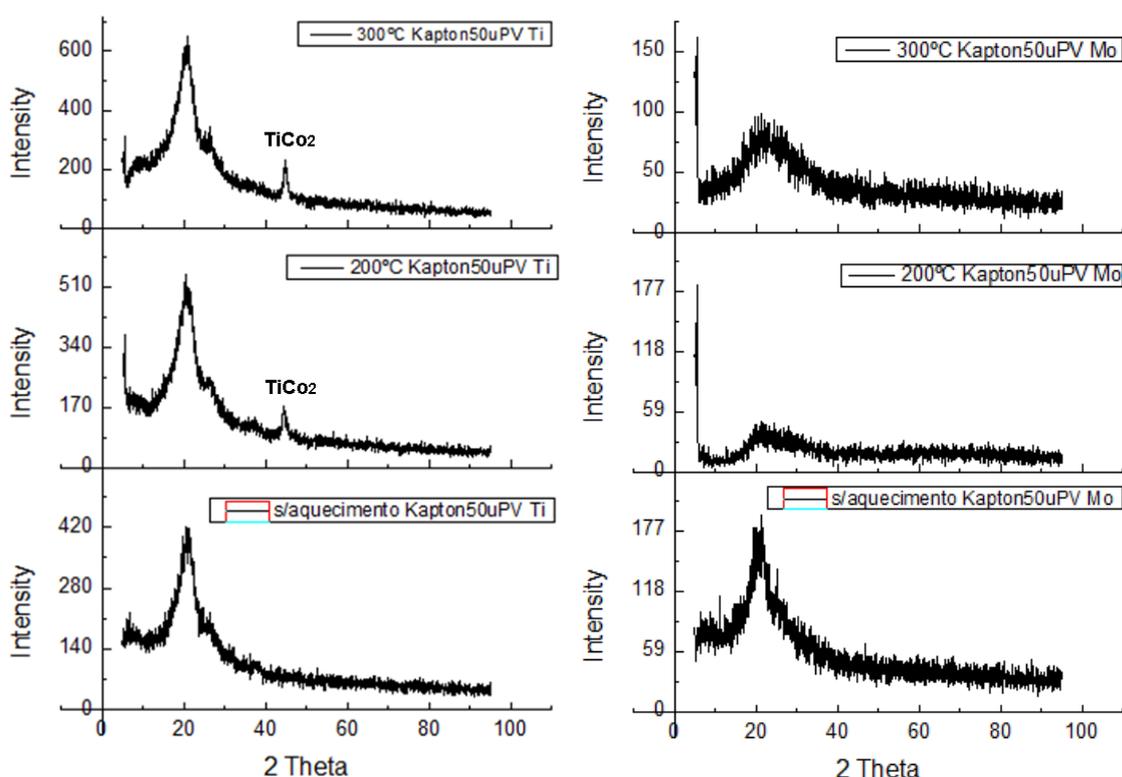


Figura 6.18: gráficos da análise XRD das amostras com substrato de Kapton® PV de 50 µm. À esquerda encontram-se os gráficos das amostras com coletor de corrente de Ti , e à direita os das amostras de Mo .

As amostras com coletor de corrente de platina, embora não tivessem demonstrado evoluções significativas perante o aumento de temperatura, revelaram que os planos da estrutura cristalina da Pt se encontram e permanecem bem estruturados

nas três deposições. Os gráficos estão representados na figura 6.19. Foram detetados diversos picos de intensidade de difração de raios-X de **Pt**, coincidentes nas 3 amostras.

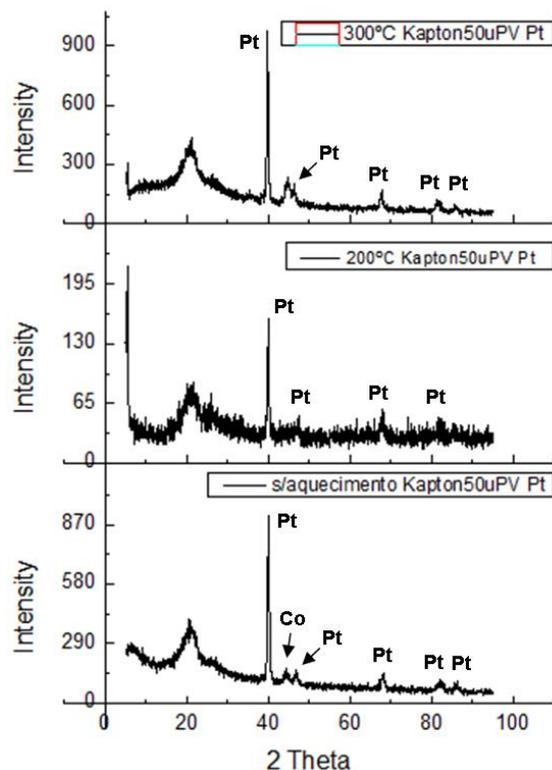


Figura 6.19: gráficos da análise XRD das amostras de *Kapton*® PV de 50 μm com coletor de corrente de **Pt**.

6.3 Resistividade elétrica

Este processo de caracterização permitiu determinar quais as amostras que cumpriam os requerimentos necessários à boa condutividade elétrica do cátodo. Quanto mais baixa for a resistividade do filme fino do cátodo, melhor condutividade elétrica garantirá [42]. Dessa forma, a baixa resistividade elétrica surge como fator determinante nas características do cátodo. A sua unidade internacional de medida é *Ohm.m* e os valores foram obtidos através da aplicação da técnica *Van der Pauw*. Seguidamente serão apresentados os gráficos resultantes dos valores obtidos, e a interpretação dos

mesmos. A cada gráfico corresponde um tipo de substrato, onde estarão representadas as respetivas amostras, orientadas por coletor de corrente e pela respetiva temperatura de deposição do LiCoO_2 .

- Silício – *Si*

Deste grupo de amostras, apenas numa não foi possível medir a resistividade elétrica devido ao mau estado do respetivo filme fino. Tratou-se da amostra #06²⁵, $\text{Si} + \text{Pt} + \text{LiCoO}_2$ a 300 °C. No gráfico da figura 6.20 estão representados os valores obtidos das restantes amostras com substrato de silício. É possível verificar que só se verificaram melhorias na resistividade, perante o aumento da temperatura, nas amostras com coletor de corrente de molibdénio. Houve uma descida brutal da resistividade elétrica perante o aumento da temperatura. A amostra #09¹⁹, $\text{Si} + \text{Mo} + \text{LiCoO}_2$ a 300 °C apresentou o valor mais baixo de resistividade elétrica.

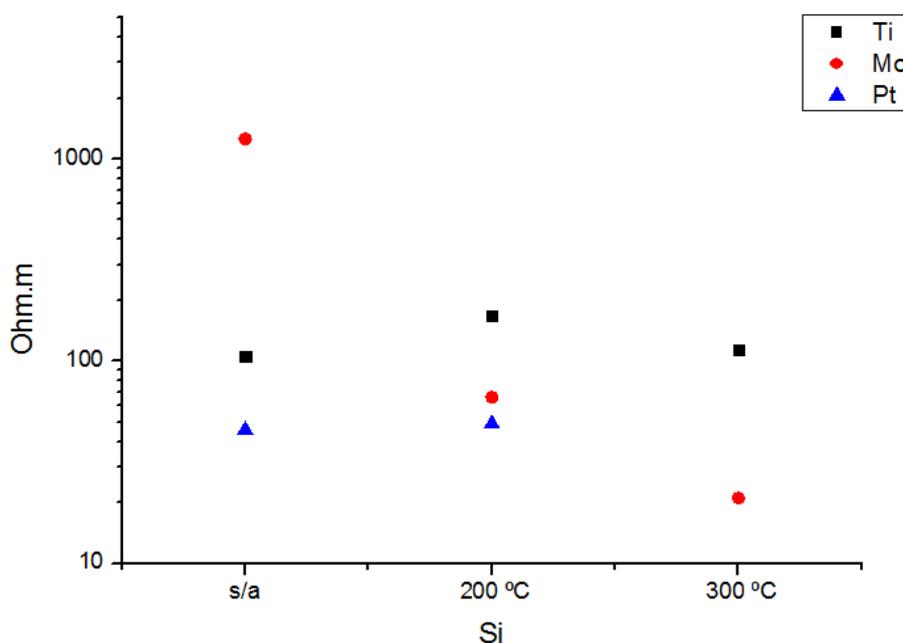


Figura 6.20: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de Silício.

²⁵ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

- Dióxido de Silício - ***SiO₂***

Deste grupo de amostras, apenas em 3 foi possível retirar valores relativos à resistividade elétrica. Desta forma, não foi possível retirar conclusões relativamente à evolução da resistividade elétrica perante o aumento da temperatura. Os valores estão apresentados no gráfico da figura 6.21. No entanto, é de salientar que, das amostras com coletor de corrente de titânio, apenas foi possível retirar valores para a amostra #12²⁶, com ***LiCoO₂*** a 300 °C. Este facto pode significar que o filme fino melhorou com o aumento da temperatura.

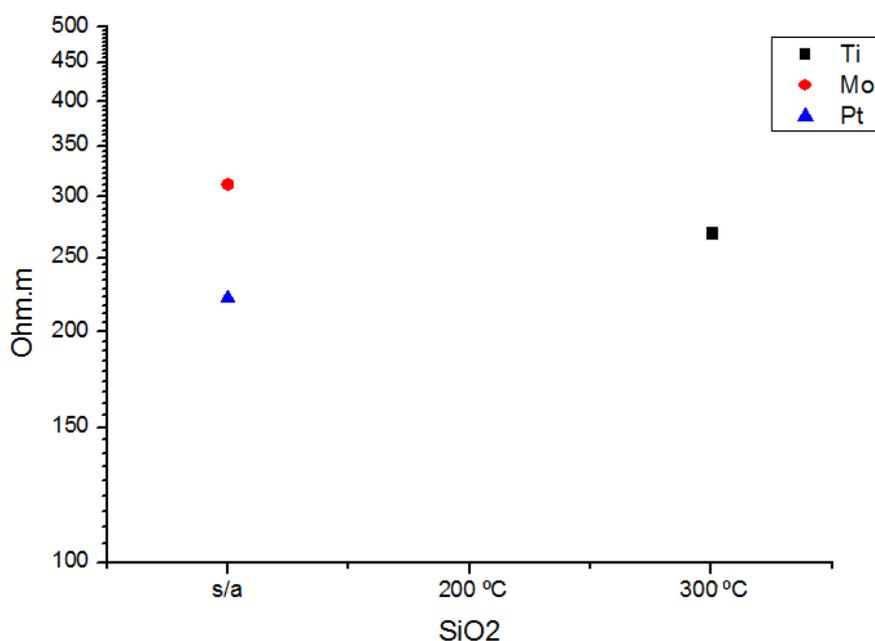


Figura 6.21: Gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de ***SiO₂***.

- Dióxido de Silício - ***SiO₂*** (obtido no forno através da oxidação térmica do silício)

As amostras com este substrato não apresentaram melhorias na resistividade elétrica dos seus filmes finos perante o aumento da temperatura. Os resultados estão

²⁶ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

presentes no gráfico da figura 6.22. Relativamente às amostras com coletor de corrente de platina, apenas foi possível retirar valores na amostra com deposição de LiCoO_2 sem aquecimento, #22²⁷. Para as amostras com coletor de corrente de titânio, embora só tivessem sido obtidos valores para duas amostras, verificou-se um aumento da resistividade elétrica perante o aumento da temperatura. O mesmo se sucedeu para as amostras de molibdénio. Mas neste caso, a amostra com deposição de LiCoO_2 sem aquecimento apresentou valores bastante inferiores, relativamente aos dos filmes finos com deposições de 200 °C e 300 °C, o que pode significar um erro na medição.

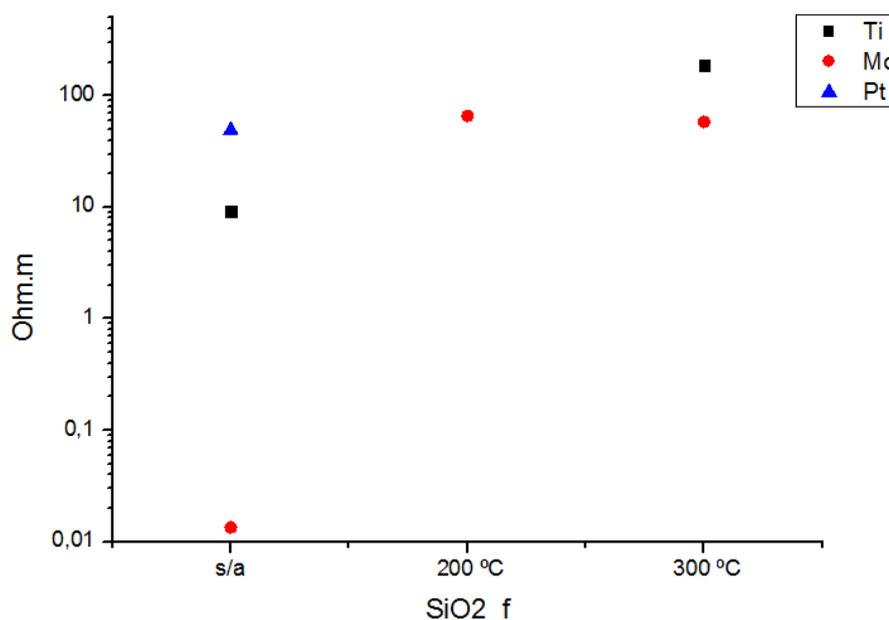


Figura 6.22: Gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de SiO_2 (obtido no forno através da oxidação térmica do silício).

- *Kapton*® HN de 50 μm

Todas as amostras com este tipo de substrato apresentaram valores de resistividade elétrica, e estão representados no gráfico da figura 6.23.

²⁷ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

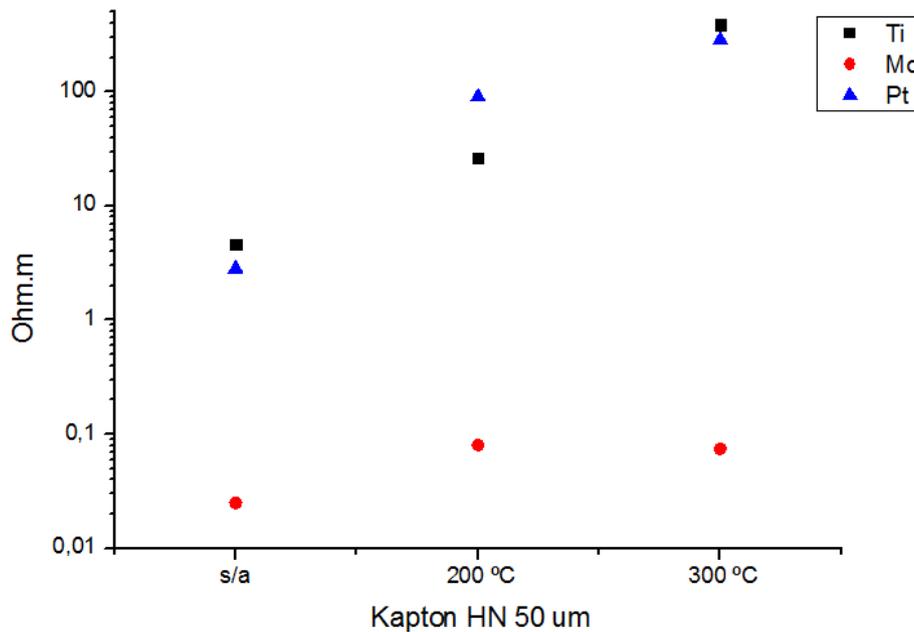


Figura 6.23: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de *Kapton*® HN de 50 μm .

Os filmes finos com coletores de corrente de molibdênio apresentaram valores de resistividade elétrica mais baixos. O melhor valor, 0,025 Ωm , foi obtido na deposição sem aquecimento extra, enquanto que nas deposições a 200 e a 300 $^{\circ}\text{C}$ obteve-se os seguintes valores: 0,080 e 0,074 Ωm , respetivamente. Nos filmes finos com coletor de corrente de titânio e platina verificou-se um aumento da resistividade elétrica com o aumento da temperatura, apresentando-se ambos com valores bastante superiores aos dos filmes finos com coletor de corrente de molibdênio.

- *Kapton*® HN de 127 μm

Deste grupo de amostras, apenas numa não foi possível retirar valores relativos à resistividade elétrica. Tratou-se da amostra #39²⁸, amostra com coletor de corrente de titânio, cuja deposição de LiCoO_2 foi realizada a 300 $^{\circ}\text{C}$. Pelas duas restantes amostras de titânio, foi perceptível que a resistividade elétrica piorou com o aumento da temperatura. Os filmes finos das amostras de molibdênio apresentaram os melhores

²⁸ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

valores deste grupo. Obteve-se os seguintes valores: 0.015, 0.02 e 0.03 Ωm , nas deposições sem aquecimento, 200 °C e 300 °C, respetivamente. Houve um aumento da resistividade elétrica perante o aumento da temperatura, embora pouco significativo. No caso das amostras com coletor de corrente de platina, verificaram-se dois factos perante o aumento de temperatura. Houve um aumento da resistividade elétrica, da amostra cuja deposição de LiCoO_2 foi realizada sem aquecimento, para a amostra com deposição a 200 °C. Já a amostra com a deposição a 300 °C demonstrou uma melhoria relativamente à anterior. Ou seja, a resistividade elétrica dos filmes finos sofreu um pico (82.5 Ωm) aos 200°C, seguindo-se uma descida (46.3 Ωm) com o aumento da temperatura. O gráfico com os valores deste grupo de amostras está representado na figura 6.24.

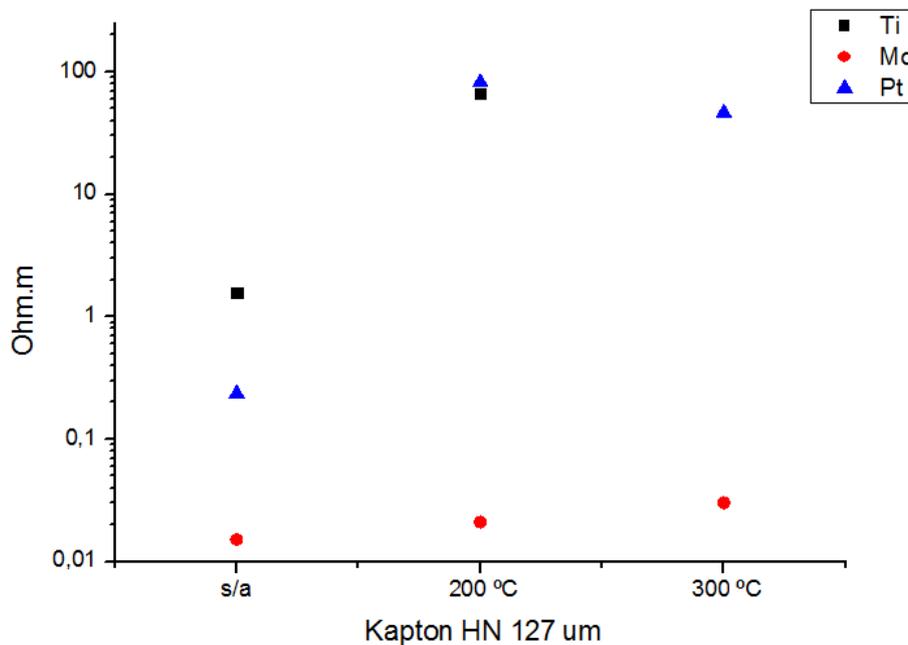


Figura 6.24: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de *Kapton*® HN de 127 μm .

- *Kapton*® PV de 50 μm

Tal como no substrato anterior, não foram retirados valores da amostra com coletor de corrente de titânio cuja deposição de LiCoO_2 foi realizada a 300 °C. No entanto, a amostra com a deposição a 200 °C apresentou um valor de resistividade elétrica inferior à amostra cuja deposição foi realizada sem aquecimento. Quanto às

amostras de platina, verificou-se um aumento de resistividade elétrica perante o aumento da temperatura. As amostras de molibdénio voltaram a obter os valores mais prometedores. As amostras cujas deposições foram realizadas sem aquecimento e a 200 °C, apresentaram os melhores resultados de todos os conjuntos de amostras, 0.0142 e 0.0135 Ωm , respetivamente. No entanto a deposição a 300 °C apresentou uma resistividade elétrica bastante superior, de 0.685 Ωm . O gráfico com os valores da resistividade elétrica correspondentes a este grupo de amostras, está representado na figura 6.25.

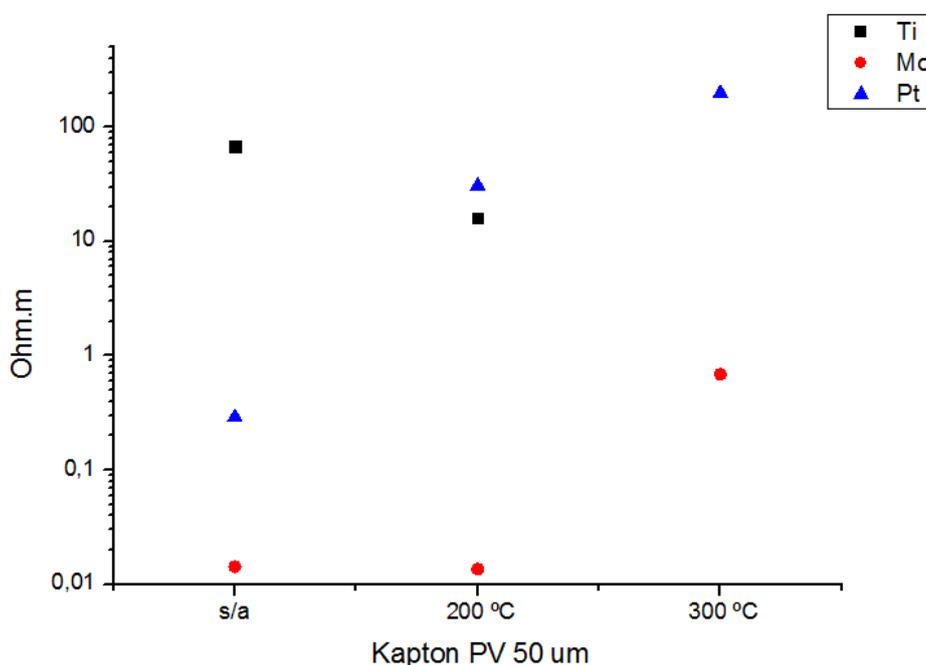


Figura 6.25: gráfico da resistividade elétrica das amostras com substrato de *Kapton*® PV de 50 μm .

6.4 Análise de Resultados

Este subcapítulo tem o objetivo de juntar a informação recolhida nos passos anteriores da caracterização dos filmes finos, para, de uma forma seletiva, determinar as duas melhores receitas de fabrico do cátodo para os substratos das variantes de silício, e para os substratos de *Kapton*®.

A amostra #12²⁹ foi a que apresentou melhores resultados de todas as amostras dos três tipos de substrato de silício. Com substrato de **SiO₂**, coletor de corrente de titânio, e **LiCoO₂** depositado a 300 °C. O seu filme fino apresentou-se em boas condições na avaliação ao estado de conservação. Através da análise XRD verificou-se que a estrutura do filme fino continha um plano de **LiCoO₂**, tendo sido a única amostra a apresentar esta característica. Terminando com a análise à resistividade elétrica do filme fino, pode dizer-se que a amostra, embora não tenha apresentado os melhores valores do grupo, enquadrou-se dentro dos valores aceitáveis.

Para o caso das amostras com substrato flexível - *Kapton*®, a escolha ficou bastante restrita pela análise ao estado de conservação. Apenas as amostras com substrato de *Kapton*® HN de 127 µm resistiram ao processo de fabrico. Deste grupo, a amostra #42²³ demonstrou os melhores resultados. Trata-se da amostra com coletor de corrente de platina, e com **LiCoO₂** depositado a 300 °C. A análise XRD revelou tratar-se da amostra com os planos cristalinos melhor definidos, contendo planos cristalinos referentes à platina perfeitamente organizados, e tendo sido a que apresentou maior número de picos de intensidade de difração de raios-X na sua estrutura. A resistividade elétrica do seu filme fino (46.3 Ωm) não revelou os melhores valores deste grupo de amostras.

²⁹ A descrição das amostras pode ser consultada na tabela 5.1.

7 – Conclusão e trabalho futuro

A realização deste trabalho prendeu-se com a necessidade de fabricar e caracterizar o cátodo de uma bateria de lítio em filmes finos, em substrato flexível. Os constituintes da bateria relevantes para o trabalho foram o substrato, coletor de corrente do cátodo, e o cátodo.

No sentido de obter e comparar diversas receitas de fabrico, foram utilizados e combinados vários materiais para o substrato e para o coletor de corrente, para a posterior deposição do cátodo. Para o substrato, foram utilizados os seguintes materiais: **Si**, **SiO₂**, **SiO₂** (obtido no forno, por oxidação térmica do silício), *Kapton*[®] de 50 µm HN, *Kapton*[®] de 127 µm HN, e *Kapton*[®] de 50 µm PV. Os materiais utilizados como coletor de corrente foram: *titânio*, *platina* e *molibdênio*. Para o cátodo, foi utilizado **LiCoO₂**. Foram realizadas deposições de cada coletor de corrente em todos os substratos, e seguidamente foram depositados filmes finos de **LiCoO₂** a três diferentes temperaturas (sem aquecimento extra, 200 °C e 300 °C), nos pares de *substrato-coletor de corrente* previamente obtidos. No total foram fabricadas 54 amostras diferentes.

Para realizar e controlar o aquecimento das deposições, foi desenvolvido um aquecedor de substratos que se mostrou bastante funcional e fiável durante todas as deposições.

A caracterização por XRD revelou que em nenhuma das amostras existe **LiCoO₂** cristalino. No entanto, juntamente com a análise da resistividade elétrica, revelou-se que a melhor receita de fabrico, para o caso dos substratos de *silício*, foi **SiO₂ + Ti + LiCoO₂** depositado a 300 °C. Foi-lhe detetado um pico de intensidade de difração de raios-X referente ao **LiCoO₂** ($2\theta = 65.46$), a resistividade elétrica esteve dentro dos valores aceitáveis, e o filme fino aparentou estar em boas condições. Para o caso das amostras com substrato de *Kapton*[®], também nenhuma das amostras continha **LiCoO₂** cristalino. Não foi detetado qualquer pico de intensidade de difração de raios-X referente ao **LiCoO₂** e as amostras de 50 µm não resistiram às temperaturas das deposições, ficando com formas onduladas irregulares. A melhor receita de fabrico com substrato de *Kapton*[®], foi a amostra com *Kapton*[®] de 127 µm HN + *Pt* + **LiCoO₂** depositado a 300 °C. A amostra continha platina com os planos estruturais bem

organizados, o valor da resistividade elétrica foi bastante aceitável, e o filme fino permaneceu em boas condições.

Por fim, os objetivos propostos foram cumpridos mas alguns resultados não foram satisfatórios, ficando ainda alguns pontos no ar para um trabalho futuro. O ideal será conseguir fabricar/experimentar uma bateria de filmes finos de lítio em substrato flexível com um cátodo perfeitamente cristalino. Para tal, terão de ser experimentados novos materiais, e/ou diferentes processos de fabrico. Para melhorar a estrutura cristalina dos filmes de **LiCoO₂**, podem ser testados outros métodos de *annealing*, como por exemplo: por magnetismo ou tratamento por plasma (temperaturas até 400 °C), ou por *rapid thermic annealing* ou *annealing* através de laser (temperaturas até 700 °C por períodos de tempo muito curtos). Outro passo seria conseguir testar o **LiCoO₂** electroquimicamente.

Bibliografia

- [1] J. F. Rodrigues Ribeiro, “Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” University of Minho, 2010.
- [2] I. Buchmann, *Batteries in a portable world*, Second Edi. 1997.
- [3] N. J. Dudney, “Thin Film Micro-Batteries,” *Electrochem. Soc. Interface*, 2008.
- [4] N. J. Dudney, “Solid-state thin-film rechargeable batteries,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, no. 3, pp. 245–249, Feb. 2004.
- [5] D. . Mattox, “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing,” in in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2010, p. 24.
- [6] M. T. Service, “Electron Beam Evaporation.” [Online]. Available: <http://www.tungsten.com/tipsbeam.pdf>.
- [7] L. M. V. Gonçalves, “Microsistema Termoelétrico Baseado em Teluretos de Bismuto e Antimónio,” 2008.
- [8] K. J. Lesker, “Substrate Quartz Lamp Heaters.” [Online]. Available: http://www.lesker.com/newweb/System_Comps/bakeoutheating_internal_quartzlamps.cfm.
- [9] I. PVD Products, “Substrate Heaters.” [Online]. Available: http://www.pvdproducts.com/products/substrate_heaters.aspx.
- [10] I. MeiVac, “Substrate Heaters.”
- [11] Okpac, “Datasheet - Okpac SO842074,” 2013. [Online]. Available: <http://www.farnell.com/datasheets/56362.pdf>.
- [12] C. & Meynell, “Transformador 1:1, 230V, 1650 VA.” [Online]. Available: <http://pt.rs-online.com/web/p/transformadores-de-seguridad/4368805/>.
- [13] M. Piccolino, “The bicentennial of the Voltaic battery (1800 – 2000): the artificial electric organ has seen Volta exclusively as a physicist , lacking interest for biological problems and opposed in,” vol. 23, no. 4, pp. 147–151, 2000.
- [14] T. o. Sistrunk, “John Frederic Daniell,” *J. Chem. Educ.*, vol. 30, no. 1826, pp. 26–28, 1949.
- [15] P. Kurzweil, “Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery - The genesis of the first,” *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 4424 – 4434, 2010.
- [16] R. Dell, “Batteries fifty years of materials development,” *Solid State Ionics*, vol. 134, no. 1–2, pp. 139–158, Oct. 2000.

- [17] V. Pop, H. J. Bergveld, P. H. L. Notten, and P. P. L. Regtien, "State-of-the-art of battery state-of-charge determination," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 12, pp. R93–R110, Dec. 2005.
- [18] K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, "An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 1501 – 1508, 2000.
- [19] N. Bomey, "TECHNOLOGY REVIEW: Sakti3's solid-state batteries named one of world's Top 10 'emerging technologies'," *AnnArbor.com*, 2011. [Online]. Available: <http://www.annarbor.com/business-review/sakti3s-solid-state-batteries-named-one-of-top-10-emerging-technologies/>. [Accessed: 28-Dec-2011].
- [20] Cymbet, "Cymbet Overview," 2011. [Online]. Available: <http://www.cymbet.com/about-us/cymbet-overview.php>. [Accessed: 28-Dec-2011].
- [21] M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries.," *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–7, Feb. 2008.
- [22] T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, and I. Tanaka, *Solid state ionics for batteries*. 2005, p. 271.
- [23] A. Patil, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, D. Wook Shin, V. Patil, and J.-W. Choi, "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 1913–1942, 2008.
- [24] I. Belharouak, "Lithium Ion Batteries - New Developments," no. 1, 2012.
- [25] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, "Thin-Film Lithium and Lithium-Ion Batteries," *Solid State Ionics*, no. June, pp. 1–20, 1999.
- [26] Cymbet, "Datasheet - EnerChip™ CBC050." [Online]. Available: <http://www.mouser.com/ds/2/99/DS-72-01-2873.pdf>.
- [27] STMicronics, "Datasheet - EnFilm™ - rechargeable solid state lithium thin film battery." [Online]. Available: <http://www.st.com/st-web-ui/static/active/en/resource/technical/document/datasheet/CD00270103.pdf>.
- [28] I. P. Solutions, "Lite Star - BATTERY POWERED RFID TAGS & SMART CARDS." [Online]. Available: http://www.mtl.mit.edu/labnetwork/archive/att-0557/01-LiTESTAR_RFID_Smart_Card_Applications.pdf.
- [29] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto, and P. H. L. Notten, "All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 10–33, Jan. 2011.

- [30] a Caballero, L. Hernán, J. Morales, E. Rodríguez Castellón, and J. Santos, “Enhancing the electrochemical properties of LT-LiCoO₂ in lithium cells by doping with Mn,” *J. Power Sources*, vol. 128, no. 2, pp. 286–291, Apr. 2004.
- [31] M. Sathiya, A. S. Prakash, K. Ramesha, and A. K. Shukla, “Nitrate-Melt Synthesized HT-LiCoO₂ as a Superior Cathode-Material for Lithium-Ion Batteries,” *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 3, pp. 857–868, Jul. 2009.
- [32] N. Ariel, “Integrated thin film batteries on silicon,” Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [33] J. F. Ribeiro, M. F. Silva, L. M. Goncalves, J. P. Carmo, J. H. Correia, M. M. Silva, F. Cerqueira, and P. Alpuim, “THIN-FILM SOLID-STATE RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY,” no. Li, pp. 1–4.
- [34] J. P. Carmo, R. P. Rocha, A. F. Silva, L. M. Goncalves, and J. H. Correia, “A thin-film rechargeable battery for integration in stand-alone microsystems,” *PROCHE*, vol. 1, no. 1, pp. 453–456, 2009.
- [35] A. J. G. Schellingerhout, *ADVANCED ELECTRON BEAM EVAPORATION*. 1988, p. 118.
- [36] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, “Sputter deposition processes,” 2010.
- [37] B. D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction,” *American Journal of Physics*, vol. 25, p. 394, 1957.
- [38] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*. 1985, p. 742.
- [39] R. Renê and S. M. Berleze, “Teorema de van der Pauw,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 29, no. 1, pp. 15–18, 2007.
- [40] I. Red Lion Controls, “T16 - Temperature Controller.” [Online]. Available: <http://www.redlion.net/Products/ProcessControl/PIDControllers/PanelMounted/T16.html>.
- [41] B.-B. Corporation, “OPA347PA Datasheet.” [Online]. Available: <http://www.farnell.com/datasheets/1762506.pdf>.
- [42] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, Dec. 2010.