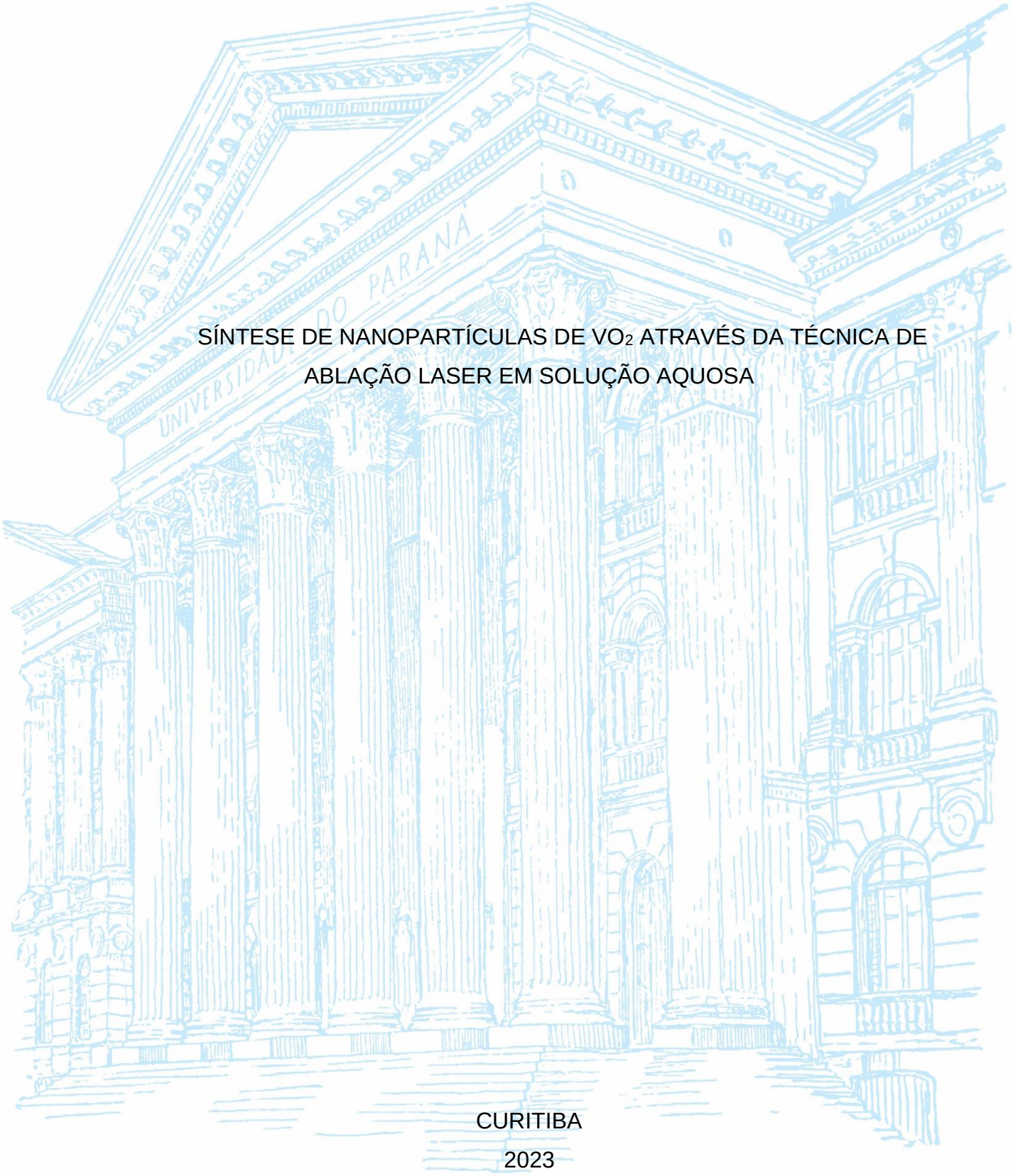
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO DE SÁ BECKERLE



SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE VO_2 ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ABLAÇÃO LASER EM SOLUÇÃO AQUOSA

CURITIBA

2023

BRUNO DE SÁ BECKERLE

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE VO_2 ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ABLAÇÃO LASER EM SOLUÇÃO AQUOSA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Alex Boiarski Cezar

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Beckerle, Bruno de Sá
Síntese de nanopartículas de VO2 através da técnica de ablação laser em solução aquosa / Bruno de Sá Beckerle. – Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Dante Homero Mosca Júnior
Coorientador: Alex Boiarski Cezar

1. Vanádio. 2. Nanopartículas. 3. Irradiação. 4. Lasers. 5. Transições metal-isolante. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III. Mosca Júnior, Dante Homero. IV. Cezar, Alex Boiarski. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **BRUNO DE SÁ BECKERLE** intitulada: **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE VO 2 ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ABLAÇÃO LASER EM SOLUÇÃO AQUOSA**, sob orientação do Prof. Dr. DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica
20/12/2023 15:17:26.0
DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
19/12/2023 12:30:54.0
ANDRÉ GUNDEL
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

Assinatura Eletrônica
22/12/2023 09:59:28.0
ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica
19/12/2023 10:18:19.0
EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
20/12/2023 14:30:31.0
FABIANO YOKAICHIYA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
28/12/2023 11:09:56.0
ALEX BOIARSKI CEZAR
Coorientador(a) (INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PARANÁ -IFPR)

À Bella, minha filha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha família pelo apoio e incentivo e, em especial, a minha esposa Bárbara e a minha filha Bella, pelos momentos em que foram minha base e motivação para a continuidade do programa bem como pela compreensão nos diferentes momentos em que precisei ficar mais afastado.

De forma especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., por ter aceitado o pedido de orientação, como também agradeço de forma especial ao meu coorientador e amigo Prof. Dr. Alex Boiarski Cezar, por ter sido um dos primeiros a me incentivar a realizar o doutorado e a proporcionar os primeiros contatos com o tema da pesquisa.

Gostaria de agradecer também os professores Dr. José Varalda e Dr. Ismael Leandro Graff, pelas conversas e discussões enriquecedoras e pelo auxílio na realização das simulações computacionais. Agradeço também ao Prof. Dr. Arandi Ginani Bezerra Jr., da UTFPR, por ter cedido o laboratório para a realização das primeiras amostras.

Não poderia deixar de agradecer ao pesquisador Dr. Itamar Tomio Neckel, do LNLS, pelo apoio sempre rápido na preparação das amostras durante o doutorado. Aos colegas de laboratório Ravel, John e Andréia pelas conversar e troca de informações.

Aos professores que participaram enriquecendo esta pesquisa com suas contribuições, Prof. Dr. César Augusto Dartora, Prof. Dr. Guinther Kellermann, Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, Prof. Dr. Fernando Wypych, Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya, Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira e Prof. Dr. André Gündel.

Ao IFPR por ter concedido o afastamento integral durante quase dois anos para a realização deste estudo bem como aos colegas professores do Campus Paranaguá pela compreensão, apoio e incentivo. À UFPR e ao PIPE por terem aberto a possibilidade para a realização do doutorado bem como aos diferentes espaços e laboratórios disponibilizados para o andamento da pesquisa.

"A tragédia não é quando um homem morre. A tragédia é o que morre dentro de um homem quando ele está vivo."

Mário Sérgio Cortella

RESUMO

O dióxido de vanádio (VO_2) é altamente atrativo para aplicações tecnológicas por apresentar uma transição metal-isolante (MIT) acompanhada por uma mudança de sua transmissividade óptica (termocromismo) na região do espectro da luz visível próximo à temperatura ambiente. Estas mudanças de comportamento físico ocorrem mediante a transformação da fase isolante monoclínica para a fase rutilo metálica. Neste trabalho, apresentamos a síntese de nanopartículas de VO_2 juntamente com estudos teórico-experimentais detalhados das suas propriedades eletrônicas, vibracionais, elétricas e óticas nas fases monoclínica e rutilo em torno da temperatura MIT. As nanopartículas de VO_2 são produzidas em 3 etapas: a primeira, por uma técnica de preparação simples e eficiente baseada na irradiação por pulsos de laser em dispersões de pó comercial de V_2O_5 em água bidestilada; a segunda etapa consiste em secar em mufla a 60 ºC o material produzido sobre substratos; posteriormente, as amostras são submetidas a um tratamento térmico à vácuo, por 4 horas, em temperatura superior a 770 K, produzindo as nanopartículas de VO_2. As nanopartículas obtidas são cristalinas com contornos facetados, obedecendo uma distribuição estatística tipo log-normal de tamanhos com diâmetros médios de 20 nm, 36 nm e 62 nm, conforme condições específicas de irradiação a laser e tratamento térmico. As nanopartículas exibem uma transição de fase estrutural da fase monoclínica para a fase rutilo em torno de 323 K, que é cerca de 17 K menor do que o valor observado para amostras de VO_2 macroscópicas. Revestimentos de substratos por agregados densos de nanopartículas de VO_2 exibem a transição de fase estrutural antecipada acompanhada da MIT, com variações de seis ordens de magnitude, juntamente com o efeito termocrômico na região da luz visível. Nessas medidas, os agregados de nanopartículas com diferentes diâmetros não apresentam evidências da formação de fases intermediárias, comumente relatadas para este material quando em volume macroscópico. Resultados experimentais revelam ainda que o diâmetro das nanopartículas de VO_2 pode ser controlado usando diferentes comprimentos de onda do laser e diferentes tempos de irradiação. Análises de resultados experimentais apoiadas por cálculos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade revelam a importância dos principais modos vibracionais na transformação da fase monoclínica-rutilo reversível. A combinação de informações extraídas de difração de raios X e de elétrons, espectroscopia Raman e medições de absorção de raios X na borda de absorção do vanádio indicam que orbitais moleculares presentes nas estruturas cristalinas de VO_2 exibem uma quase-unidimensionalidade intrínseca associada às cadeias de V que são determinantes na manifestação das propriedades físicas do VO_2. Em especial, as transições estrutural e eletrônica observadas são essencialmente determinadas pelo comprimento das cadeias de vanádio paralelas e pelos modos vibracionais em oposição de fase nas fases monoclínica e rutilo. Os resultados revelam desempenhos promissores das nanopartículas produzidas que preservam as principais propriedades do material para aplicações nas áreas de sensores termoelétricos e revestimentos ativos termossensíveis às variações térmicas ao redor da temperatura ambiente. Finalmente, experimentos mostram também que estas nanopartículas são potenciais candidatas ao uso em dispositivos de chaveamento térmico, bem como microantenas de recepção e transmissão na faixa de frequência de gigahertz.

Palavras-chave: dióxido de vanádio, nanopartículas, irradiação à laser, transição metal-isolante

ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO_2) is a highly attractive material for technological applications due to its metal-insulator transition accompanied by a change in its optical transmissivity (thermochromism) in the region of the visible light spectrum close to room temperature. These changes in physical behaviour occur with the transformation of the insulating monoclinic phase to the metallic rutile phase. In this work, we present the synthesis of VO_2 nanoparticles together with detailed theoretical-experimental studies of their electronic, vibrational, electrical, and optical properties in the monoclinic and rutile phases around the metal-insulator transition temperature. VO_2 nanoparticles are produced through 3 steps: the first, by a simple and efficient preparation technique based on laser pulse irradiation of dispersions of commercial V_2O_5 powder dispersed in double-distilled water contained in a quartz cuvette; the second stage consists of drying the material produced in the previous stage in a muffle furnace at 60 ºC, so that it can be deposited on a substrate embedded in the bottom of a beaker; In the last stage, the samples are subjected to vacuum heat treatment for 4 hours at a temperature above 770 K, producing VO_2 nanoparticles. The VO_2 nanoparticles produced are crystalline with faceted contours, obeying a log-normal statistical distribution of sizes with average diameters of 20 nm, 36 nm and 62 nm, according to specific laser irradiation and heat treatment conditions. VO_2 nanoparticles exhibit a reversible structural phase transition from the monoclinic to rutile structure at around 323 K, which is about 17 K lower than the value observed for bulk VO_2 samples. Dense aggregates of VO_2 nanoparticles with variable size when covering substrates exhibit anticipated structural phase transition accompanied by metal-insulator transition with variations of more than six orders of magnitude in electric resistance. Such electrical response occurs along with thermochromic effect in the visible light region. In these measurements using nanoparticle aggregates with different sizes, there are no evidence of the formation of intermediate phases, which are commonly reported in bulk. Our results also reveal that the average size of VO_2 nanoparticles can be controlled using different wavelengths and irradiation times. Experimental analyses supported by computational calculations based on density functional theory reveal the importance of the predominant vibrational modes in the reversible monocyclic-rutile phase transformation. The combination of information extracted from X-ray and electron diffraction, Raman spectroscopy and X-ray absorption measurements at the vanadium absorption edge indicates that molecular orbitals present in the VO_2 crystalline structures exhibit an intrinsic quasi-one-dimensionality associated with the V chains. which are decisive in the manifestation of the physical properties of VO_2. In particular, the observed structural and electronic transitions are essentially determined by the length of the parallel vanadium chains and their vibrational modes in phase opposition in the monoclinic and rutile phases. The present results reveal a very promising performance of the produced nanoparticles that preserve the main properties of bulk for applications in the areas of thermoelectrical sensors and smart windows activated by thermal variations around ambient temperature. Finally, experiments show that these nanoparticles are also potential candidates for thermal switching devices as well as receiving and transmitting microantennas in the gigahertz frequency range.

Keywords: vanadium dioxide, nanoparticles, laser irradiation, metal-insulator transition

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produtores Mundiais de Vanádio 20
Figura 2 – Diagrama de fase do V_xO_y 21
Figura 3 – Diagrama de transformação de fase entre os polimorfos.....29
Figura 4 – Células unitárias do VO_2(M1) e VO_2(M2) 30
Figura 5 – Células unitárias do VO_2(M1) e VO_2(M2) 30
Figura 6 – Células unitárias do VO_2(A) e VO_2(B). 31
Figura 7 – Células unitárias das fases VO_2(D) e VO_2(P).....32
Figura 8 – (a) diagrama de circuito de uma chave eletrônica de VO_2 e (b) MIT induzido por uma tensão contínua no filme de VO_2 38
Figura 9 – Comparação da histerese óptica a 2000 nm em filme fino puro de VO_2 (linha sólida preta) e com dopagem de W (linhas sólidas vermelha, verde e azul) 39
Figura 10 – Representação esquemática da ablação laser em solução aquosa.....41
Figura 11 – Representação esquemática do confinamento do plasma.....42
Figura 12 – Representação esquemática de um difratômetro de raios X na configuração de Bragg-Brentano utilizada para varreduras θ-2θ 44
Figura 13 – Ilustração de arranjo regular de centros espalhados com espaçamentos que incluem a distância d_{hkl} dada em termos dos chamados índices de Muller denotados por números inteiros *h k* e *l*.....45
Figura 14 – *Composição* geral de um microscópio eletrônico de varredura.....46
Figura 15 – Composição geral de um microscópio eletrônico de transmissão.....47
Figura 16 – Espalhamento Rayleigh e Raman tipo Stokes e tipo anti-Stokes.....49
Figura 17 – Regiões de pré-borda, XANES e EXAFS.....50
Figura 18 – Ilustração esquemática da configuração experimental utilizada para produzir nanopartículas utilizando o método de irradiação à laser pulsado a partir da solução aquosa de V_2O_5 precursora. São mostradas fotografias dos frascos contendo pó comercial V_2O_5 dissolvido em soluções aquosas e a solução em cinza metálico resultante após a exposição ao laser por 10 min.....57
Figura 19 – Amostras precursoras pré secagem em substratos de vidro e silício.....58
Figura 20 – Representação da estabilidade da amostra após o tratamento térmico com a reimersão em água bidestilada.....59

Figura 21 – EDS das amostras pré-tratamento térmico 60
Figura 22 – EDS das amostras após tratamento térmico.....60
Figura 23 – Padrões XRD obtidos de depósitos extraídos da solução precursora V_2O_5 e das suspensões de nanopartículas após seu recozimento em vácuo.....62
Figura 24 – Padrões XRD obtidos de depósitos extraídos dos lotes 2 (linha sólida preta), 3 (linha sólida vermelha) e lote 4 (linha sólida verde) após recozimento.....63
Figura 25 – Coexistência de fases em função da temperatura e pressão de oxigênio. 64
Figura 26 – Representação poliedral da rede cristalina das fases monoclínica (M1) e rutila (R) do VO_2. O mecanismo de transição de fase estrutural é baseado na aproximação em que predominam as relações cristalográficas dadas por a(M1) ↔ 2c(R), b(M1) ↔ a(R) e c(M1) ↔ b(R) − c(R). 65
Figura 27 – Padrão SAED obtido por aglomerados de nanoestruturas para (a) a solução precursora V_2O_5 e (b) os depósitos de nanopartículas extraídas da solução irradiada do lote 1 após o tratamento térmico em vácuo. As imagens de campo claro da MET mostradas em (c) e (d) correspondem às regiões contendo aglomerados de nanoestruturas que geram os padrões SAED mostrados em (a) e (b), respectivamente. Duas imagens estão inseridas na micrografia mostrada em (d), uma com um zoom mostrando a morfologia facetada das nanopartículas de VO_2 (inserção superior) e um histograma da distribuição de diâmetro das nanopartículas da região analisada (inserção inferior).....67
Figura 28 – (a) Padrão SAED obtido a partir dos aglomerados de nanoestruturas obtidas no lote 2 após o tratamento térmico em vácuo. A imagem de campo claro da MET mostrada em (b) corresponde à região contendo aglomerados de nanoestruturas que geram os padrões SAED mostrados em (a). A imagem inserida na micrografia mostrada em (b) apresenta o histograma da distribuição de diâmetro das nanopartículas contidas na região analisada.....68
Figura 29 – (a) Padrão SAED obtido a partir de aglomerados de nanopartículas extraídas da solução irradiada do lote 3 após o tratamento térmico em

vácuo. A imagem de campo claro da MET mostrada em (b) corresponde à região contendo aglomerados de nanoestruturas que geram o padrão SAED mostrado em (a). A inserção na micrografia mostrada em (b) apresenta o histograma da distribuição normal de diâmetro das nanopartículas da região analisada.....69
Figura 30 – (a) Padrão SAED obtido a partir de aglomerados de nanoestruturas extraídas da solução irradiada do lote 4 após o tratamento térmico em vácuo. A imagem de campo claro da MET mostrada em (b) corresponde à região contendo aglomerados de nanoestruturas que geram o padrão SAED mostrado em (a). A inserção na micrografia mostrada em (b) apresenta o histograma da distribuição log-normal de diâmetro das nanopartículas da região analisada.....70
Figura 31 – Espectro Raman da solução precursora (linha sólida laranja) e das nanopartículas do Lote 01 produzidas após a irradiação à laser e tratamento térmico (linha sólida azul).....71
Figura 32 – Dependência da temperatura dos espectros Raman de aglomerados de nanopartículas de VO_2 produzidas e estabilizadas por recozimento térmico em alto vácuo. Os espectros são mostrados arbitrariamente espaçados para uma melhor visualização comparativa. Na parte inferior do conjunto de espectros são mostrados os modos vibracionais Raman-ativos cálculos usando o Quantum Espresso para as fases M1 e R como barras cinzentas e triângulos sólidos cinzas, respectivamente. 75
Figura 33 – Dependência da amplitude do sinal Raman com a temperatura referente aos três modos vibracionais específicos dos pares atômicos V-V paralelos e perpendiculares às cadeias lineares que se estendem ao longo do eixo cristalográfico *c* e pares V-O. São mostradas as células unitárias das fases M1 e R. A temperatura de transição é indicada por uma linha vertical tracejada.....77
Figura 34 – Representação esquemática de instantes correspondentes aos máximos deslocamentos (setas verdes) coletivos de átomos posicionados em planos cristalinos em modos vibracionais Raman ativos quando visualizados ao longo dos três principais eixos cristalográficos da fase M1. A análise dos modos vibracionais foi feita com a ajuda do software *Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer*. 78

Figura 35 – Representação esquemática de instantes correspondentes aos máximos deslocamentos (setas verdes) coletivos de átomos posicionados em planos cristalinos em modos vibracionais Raman ativos quando visualizados ao longo dos três principais eixos cristalográficos da fase R. A análise dos modos vibracionais foi feita com a ajuda do software *Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer*[1]. 79
Figura 36 – Instantâneo dos movimentos longitudinal e transversal em zigue-zague dos pares V-V conforme visualizadas ao longo do eixo *b* na fase M1. O movimento coletivo dos átomos ao longo dos retângulos pontilhados e das linhas azuis são detalhados no texto. A análise dos modos vibracionais foi feita com a ajuda do *Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer*.....79
Figura 37 – Resistência elétrica entre os contatos em lados opostos de um quadrado de 1x1 mm² de nanopartículas de (a) V_2O_5, (b) VO_2(B) e (c) VO_2(M1) ..81
Figura 38 – Transmissividade óptica de lâmina de vidro revestida com nanopartículas de VO_2(M1). Em (a) é mostrada a intensidade relativa em função do comprimento de onda e com variação da temperatura, enquanto em (b) é apresentada a intensidade relativa à lâmina de vidro sem revestimento em função da temperatura para o comprimento de onda fixo de 900 nm. 82
Figura 39 – (a) Espectros XANES para os aglomerados de nanopartículas sem tratamento térmico denominadas As-dep (linhas sólidas laranja e verde) e amostras de nanopartículas de VO_2 estabilizadas por tratamento térmico em vácuo (linhas sólidas vermelha e azul) medidos em 300 K e 360 K. Os espectros para amostras padrões dos compostos V_2O_5 (linha preta sólida) e VO_2 (linha magenta sólida) também são mostrados para efeitos de comparação. (b) Curvas sobrepostas para as amostras de aglomerados de nanopartículas de VO_2 estabilizadas mediante tratamento térmico em vácuo e as simulações obtidas para as fases metálica (linha verde sólida) e isolante (linha vinho sólida) de VO_2. A inserção mostra um zoom em torno da região de pré-borda.....83
Figura 40 – Magnitude da Transformada de Fourier (FT) dos sinais EXAFS extraídos dos espectros EXAFS medidos em 300 K e 360 K das amostras de nanopartículas de VO_2 tratadas termicamente em vácuo. As linhas

sólidas vermelhas apresentam os melhores ajustes obtidos. As linhas tracejadas verticais delimitam a janela de encaixe dos caminhos de espalhamentos, ou seja, para além destas linhas, os dados não são considerados. 85
Figura 41 – Energia por pulso do laser (λ = 1064 nm) em função da distância para diferentes delays 105
Figura 42 – Energia por pulso do laser (λ = 1064 nm) em função do delay para diferentes distâncias....106
Figura 43 – Diâmetro dos *spots* para λ = 1064 nm 106
Figura 44 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função da distância para diferentes delays 107
Figura 45 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função do delay para diferentes distâncias....107
Figura 46 – Diâmetro dos *spots* para λ = 532 nm 108
Figura 47 – Energia por pulso do laser (λ = 355 nm) em função da distância para diferentes delays 108
Figura 48 – Energia por pulso do laser (λ = 355 nm) em função do delay para diferentes distâncias....109
Figura 49 – Diâmetro dos *spots* para λ = 355 nm 109
Figura 50 – Energia por pulso do laser (λ = 1064 nm) em função do delay com lente focalizadora....110
Figura 51 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função do delay com lente focalizadora....110
Figura 52 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função do delay com lente focalizadora....111
Figura 53 – Diâmetro dos *spots* para os três comprimentos de onda com lente focalizadora....111
Figura 54 – Gráfico do ganho de tensão direta em função do campo magnético DC para as nanopartículas de VO_2 em temperatura de 20 ºC. 112
Figura 55 – Gráfico do ganho de tensão direta em função do campo magnético DC para as nanopartículas de VO_2 em temperatura de 70 ºC. 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados cristalográficos dos polimorfos 29
Tabela 2 – Identificação dos lotes de amostras de nanopartículas produzidas e dos tempos de irradiação (t_{IRR}) e temperatura e de tratamento térmico (T_{TT}).....58
Tabela 3 – Estimativa de tamanho de cristalitos através da Equação de Scherrer…64
Tabela 4 – Comparação entre os modos vibracionais Raman observados para VO_2(M1) e obtidos por cálculos vibracionais *ab initio* com o código Quantum Espresso. 74
Tabela 5 – Número de vizinhos (N), distâncias ($R_{V\text{-}O/V}$) e fatores Debye-Waller (σ^2). As duas últimas colunas são as distâncias da estrutura nominal utilizada nos cálculos da DFT. 87
Tabela 6 – Dados comparativos do diâmetro das nanopartículas e o efeito na MIT. 89

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

CVD – deposição por vapor químico, do inglês *Chemical Vapor Deposition*

CME – centro de microscopia eletrônica

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DFT – teoria do funcional de densidade, do inglês *Density Functional Theory*

EDS – espectroscopia por dispersão de energia, do inglês *Energy Dispersion Spectroscopy*

EXAFS – estrutura fina de absorção de raios X ampliada, do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

FT – transformadas de Fourier, do inglês *Fourier Transform*

IR – infravermelho, do inglês *infrared*

LASiS – síntese por ablação laser em meio líquido, do inglês *Laser Ablation Synthesis in Solution*

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

M1 – fase monoclínica 1

M2 – fase monoclínica 2

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIT – transição metal-isolante, do inglês *Metal Insulator-Transition*

PLD – deposição por laser pulsado, do inglês *Pulsed Laser Deposition*

R – fase rutila do dióxido de vanádio

SAED – difração de elétrons de área selecionada, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*

SPT – transição de fase estrutural, do inglês *Structural Phase Transition*

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UV – ultravioleta

XAFS – estrutura fina de absorção de raios X, do inglês *X-Ray Absorption Fine Structure*

XANES – espectroscopia de absorção pós-borda de raios X, do inglês X-*ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*

XAS – absorção de raios X, do inglês *X ray Absorption Spectroscopy*

XRD – difração de raios X, do inglês *X-ray Diffraction*

LISTA DE SÍMBOLOS

a – parâmetro de rede cristalina *a*

b – parâmetro de rede cristalina *b*

c – parâmetro de rede cristalina *c*

C – carbono

Ca – cálcio

c_R – parâmetro de rede cristalina *c* da fase rutila

c/a – razão entre os parâmetros de rede cristalina *c* e *a*

d – distância interplanar

H_2O – molécula de água

K – potássio ou temperatura Kelvin ou constante atrelada à geometria

Mn – manganês

Na – Sódio

n – número da ordem de difração

Nd:YAG – granada de ítrio e alumínio dopado com neodímio

O – oxigênio

Si – silício

T_C – temperatura crítica

t_{IRR} – tempo de irradiação

T_{TT} – tempo de tratamento térmico

V – vanádio

VO_2 – dióxido de vanádio

V_2O_3 – trióxido de vanádio

V_2O_5 – pentóxido de vanádio

W – tungstênio

β – ângulo beta ou largura à meia altura

λ – comprimento de onda

θ – ângulo theta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20
1.1 JUSTIFICATIVA 22
1.2 METODOLOGIA 23
2 REVISÃO DE LITERATURA 26
2.1 ÓXIDO DE VANÁDIO 26
2.1.1 Polimorfos 28
2.1.2 Processos de Produção de Nanopartículas e Nanoestruturas 32
2.1.2.1 Pulverização Catódica (Sputtering) 33
2.1.2.2 Deposição por Laser Pulsado (PLD) 34
2.1.2.3 Sol-gel 35
2.1.2.4 Deposição por Vapor Químico (CVD) 36
2.1.2.5 Síntese Hidrotérmica e Termólise 37
2.1.3 Aplicações do VO_2 37
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 40
2.2.1 Ablação Laser em Meio Líquido 40
2.2.2 Difração de Raios X 43
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura 45
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão 47
2.2.5 Espectroscopia Raman 48
2.2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X 49
2.2.7 Simulação por Teoria do Funcional de Densidade 50
3 MATERIAL E MÉTODOS 50
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS 51
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 51
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 52
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO 52
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN 52
3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X 53
3.7 MEDIDAS ELÉTRICAS 53
3.8 MEDIDAS ÓPTICAS 54
3.9 MEDIDAS DE TRASMISSIVIDADE DE LUZ 54

3.10 TRATAMENTOS DE DADOS, AJUSTES E SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS 54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 56
4.1 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE VO_2 56
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 59
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 61
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO 66
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL 70
4.6 MEDIDAS ELÉTRICAS 80
4.7 MEDIDAS ÓPTICAS 82
4.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X 83
5 CONCLUSÕES 88
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 90
5.2 ARTIGOS PUBLICADOS 91
5.3 APRESENTAÇÕES 91
REFERÊNCIAS 92
APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO LASER 105
APÊNDICE B – RESULTADOS PRÉVIOS DO VNA 112

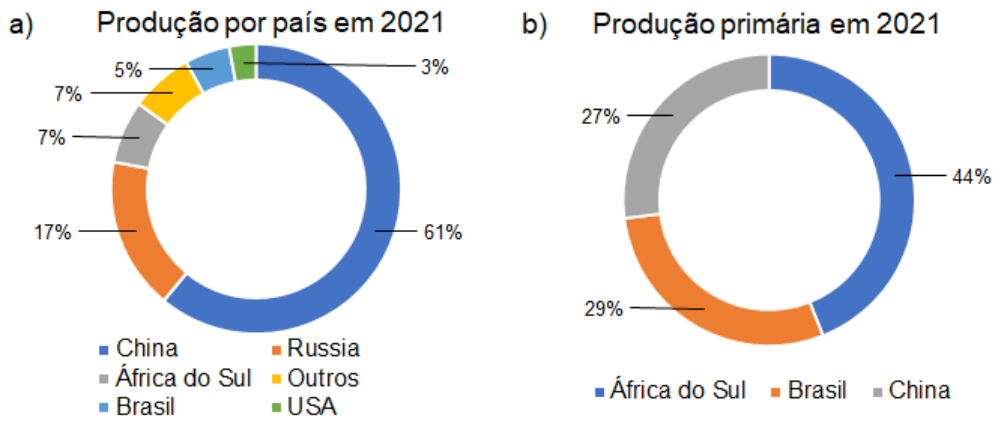
1 INTRODUÇÃO

Na busca por materiais multifuncionais versáteis, os óxidos de vanádio se destacam devido às suas propriedades e sensibilidade a estímulos externos, como pressão, temperatura ou dopagem, que possibitam aplicações em diversas áreas da indústria. Vários óxidos de vanádio sofrem transição de fase isolante-metal acompanhada por mudança estrutural. Em especial, o dióxido de vanádio (VO_2) passa por uma transição de fase estrutural que muda também suas propriedades de material isolante para condutor em uma temperatura imediatamente acima (~67 ºC ou 340 K) da temperatura ambiente. Este fenômeno foi descoberto em 1959 por Morin (MORIN, 1959) e, desde então, vários estudos foram realizados para controlar a temperatura de transição bem como estender suas funcionalidades para uso em dispositivos e processos nanotecnológicos.

O vanádio possui uma abundância comparável ao cobre na crosta terrestre, mas não é encontrado isolado, apenas integrando à composição de diversos minerais nos estados de oxidação 2+, 3+, 4+ e 5+.

Desde 2014, o Brasil passou a ser produtor de pentóxido de vanádio (V_2O_5), com sua principal mina na cidade de Maracás, no estado da Bahia. Conforme dados da Bushveld Minerals (Figura 1), o Brasil atualmente figura como segundo maior produtor em fonte primária (Figura 1b) e quarto maior produtor mundial do mineral considerando fontes secundárias (Figura 1a), como cinzas volantes, resíduos de catalisadores e escória de alumina, por exemplo.

Figura 1 – Produtores Mundiais de Vanádio

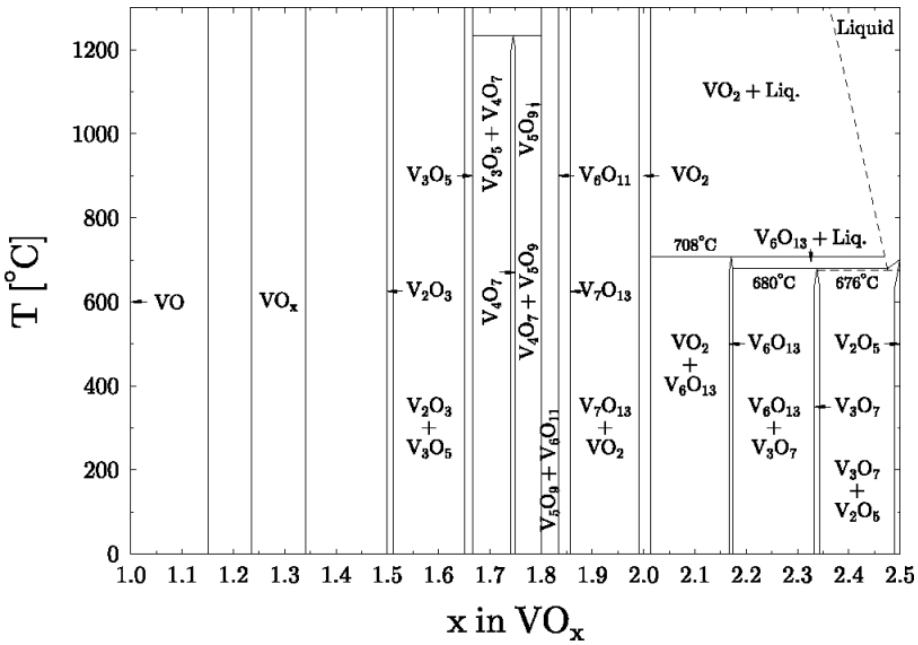


Fonte: Adaptado de Busheld Minerals 2022. Disponível em https://www.bushveldminerals.com/about-vanadium/ Acesso em 06/01/23

O baixo custo do pentóxido de vanádio torna a sua utilização viável do ponto de vista tecnológico. A conversão do pentóxido de vanádio em dióxido de vanádio (VO_2), que apresenta mudanças ópticas, elétricas e estruturais que acompanham a transição metal-isolante, tornam este material interessante para a utilização em sensores, interruptores ópticos, janelas termocrômicas inteligentes, antenas reconfiguráveis, detectores, entre outros (CAO *et al.*, 2020; CESTAROLLI e GUERRA, 2021; ZHANG *et al.*, 2021)

Uma das dificuldades de utilização do dióxido de vanádio está atrelada à dificuldade de produção de filmes finos monofásicos, pois ao ligar-se com o oxigênio (O), temos uma família com mais de 15 estequiometrias distintas, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama de fase do V_xO_y



Fonte: KATZKE *et al* (2003).

Um tema de pesquisa atual e relevante é a investigação da evolução das propriedades físico-químicas dos óxidos de vanádio em amostras cujas dimensões são reduzidas à escala nanométrica, dando origem a nano-objetos com diferentes geometrias. Nano-objetos com multifuncionalidades reversíveis ou não-reversíveis que possam ser ativadas ou acionadas por incidência de radiação eletromagnética (infravermelho, visível ou ultravioleta, por exemplos) são indispensáveis para o desenvolvimento de metamateriais ou redes computacionais neuromórficas

baseadas em mudança da fase metal-isolante, dispositivos optoeletrônicos multiespectrais ajustáveis, revestimentos inteligentes e nanosensores.

No grupo de pesquisa registrado no CNPq Filmes e Nanoestruturas Magnéticas da Universidade Federal do Paraná (UFPR) já foram produzidas e caracterizada amostras de filmes finos de diferentes óxidos de vanádio VO_x por diversas técnicas de produção (CEZAR *et al.*, 2015; CEZAR *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2011; CEZAR *et al.*, 2011).

Nesta tese de doutorado investigamos a produção de nanopartículas de VO_2 a partir da técnica de síntese por ablação laser a partir de pó comercial de V_2O_5 disperso em água. Neste processo demonstramos a viabilidade da conversão total de V_2O_5 em VO_2 mediante irradiação a laser. Além de descrever a produção, apresentamos a discussão e análise de resultados experimentais de caracterizações composicionais, morfológicas, estruturais, eletrônicas, vibracionais, elétricas e ópticas do material resultante da irradiação à laser. Finalmente, apresentamos demonstrações de princípios de possíveis aplicações das nanopartículas de VO_2 produzidas na forma suportada sobre substratos.

1.1 JUSTIFICATIVA

O que justifica e motiva o presente trabalho é a investigação de um método original para a produção de nanopartículas de VO_2, que é a fase mais versátil do diagrama de fase V-O para aplicações tecnológicas. A escolha específica da técnica de irradiação por pulsos de laser reúne simplicidade de operação, alta eficiência e elevada pureza do material produzido, sem qualquer resíduo ou rejeito. Além disso, permite facilmente avaliar a influência de parâmetros e fatores que controlam a produção de nanopartículas.

Como objetivo geral temos a análise do processo de produção de nanopartículas de VO_2, avaliando a influência de parâmetros e fatores que temos no método de irradiação à laser do V_2O_5 comercial em solução aquosa sobre as propriedades físicas do nanomaterial produzido. A análise pertinente disso é feita mediante a comparação das propriedades do material produzido com o material em volume macroscópico. Destaca-se aqui que o efeito da baixa dimensionalidade sobre as propriedades físicas deste material, apesar de ser conhecido, não é completamente entendido.

Como objetivos específicos, destacamos os seguintes:

- avaliação da eficiência de produção e da estabilidade das nanopartículas de VO_2 produzidas;

- análise da morfologia, composição, estrutura cristalina, dispersão de diâmetros das nanopartículas de VO_2; usando técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão;

- análise das mudanças estruturais nas nanopartículas de VO_2 através da difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopias de absorção de raios X ao redor da borda de absorção do vanádio usando técnicas de luz síncrotron;

- análise da resistência elétrica e transmissividade óptica de revestimentos densos de aglomerados nanopartículas de VO_2 sobre substratos;

- interpretação da análise conjunta dos resultados experimentais obtidos visando determinar o efeito da baixa dimensionalidade nas propriedades físicas das nanopartículas de VO_2,

- explorar o potencial de aplicações das nanopartículas de VO_2 através de demonstrações de princípios de funcionamento.

1.2 METODOLOGIA

A produção de amostras utiliza um laser de potência Nd:YAG (Quantel Laser, Modelo Q-smart 450) no processo de irradiação à laser de pó comercial de V_2O_5 disperso em água mantido em cuba ou proveta sob condições ambientes. O comprimento de onda fundamental do laser e seus harmônicos foram utilizados em diferentes tempos de irradiação nos processos de produção de nanopartículas de dióxido de vanádio de modo a verificar sua influência na conversão do V_2O_5 em VO_2 e na distribuição de diâmetro das partículas.

Na metodologia de preparação também foi considerada a estabilidade das nanopartículas de VO_2 que tenderam a reverter para a fase V_2O_5 quando deixada

em água ou deixada simplesmente a secar ao ambiente. A estabilização de forma definitiva da fase VO_2, sem reversão para a fase V_2O_5 mesmo quando reidratada, foi obtida mediante o tratamento térmico em vácuo, num processo ainda não completamente entendido. Conforme discutiremos adiante na revisão bibliográfica, um fator importante na estabilização da fase VO_2 partindo de fases oxidas hidratadas é a eliminação da presença de radicais hidroxilado (PETROV e YAKOVLEV, 2002) que tende a se fixar fortemente nas extremidades livres das cadeias da estrutura cristalina do VO_2.

Dentro da metodologia de estudo desenvolvida, diversas técnicas de caracterização experimental foram utilizadas para investigar as propriedades das nanopartículas de VO_2 produzidas. As análises dos resultados experimentais buscaram extrair o máximo de informações possíveis das medidas obtidas. Sempre evitando especulações, as discussões apresentadas neste trabalho baseiam-se nos resultados das diversas análises feitas e no cruzamento das informações extraídas a partir das diferentes técnicas de caracterização utilizadas.

1.3 ESTRUTURA DE CAPÍTULOS DA TESE

Além deste capítulo de introdução, a tese de doutorado contém um capítulo de revisão bibliográfica. Nele são apresentados os principais trabalhos publicados sobre a produção e propriedades de nanopartículas de óxido de vanádio, bem como o relato de suas aplicações e prospecções de possíveis aplicações em diferentes áreas tecnológicas.

No capítulo 3 são apresentados detalhes referentes ao material e métodos específicos empregados para a produção, caracterização e análise das amostras,

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões embasadas nos tratamentos de dados e análises realizadas. Este capítulo que se constitui no núcleo original da tese de doutorado demonstra a viabilidade e sucesso do método de produção proposto juntamente com o descritivo das principais propriedades físicas das nanopartículas de VO_2 investigadas nos intervalos de temperatura imediatamente acima e abaixo das temperaturas de transformação estrutural e transição metal-isolante.

No capítulo 5 são reunidas as principais conclusões obtidas a partir do conjunto de caracterizações dos materiais e das análises realizadas nos tratamentos de dados e modelagens.

Finalizando a tese, são apresentados as referências bibliográficas e um apêndice com resultados experimentais que demonstram concretamente possíveis aplicações do nanomaterial produzido que, após o término de análises ainda em andamento, serão utilizados em publicações.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ÓXIDO DE VANÁDIO

O Vanádio é um metal de transição que pode formar muitas fases de óxidos estequiométricos (VO, V_2O_3, VO_2 e V_2O_5) que exibem muitos polimorfos. Além disso, a energia favorável à formação de vacâncias de oxigênio permite a estabilização de óxidos de vanádio não estequiométricos classificados como óxidos de vanádio do tipo Magneli, com uma fórmula geral de fases V_nO_{2n-1}, e Wadsley com composições estruturais de V_nO_{2n+1} (AMIRI *et al.,* 2020 e PENG *et al.* 2023). Todos os óxidos de vanádio do tipo Magneli, com uma fórmula geral de V_nO_{2n-1}, também exibem fase de transição metal-isolante (MIT), mas as fases de Wadsley, com composições estruturais de V_nO_{2n+1}, não exibem MIT, exceto a fase V_6O_{13} (VASEEM *et al.*, 2019). A vasta gama de aplicações do VO_2 inclui janelas termocrômicas inteligentes, dispositivos termocrômicos, armazenamento de hidrogênio, bolômetro, transístores eletrolíticos, atuadores termoelétricos, interruptores de radiofrequência, antenas reconfiguráveis, nanoantenas em terahertz, memórias, entre outros (DEVTHADE e LEE, 2020; MORIN, 1959).

Esta grande família de óxidos de vanádio exibe comportamentos com elevado potencial de utilização nas chamadas janelas inteligentes, onde um revestimento funcionalizado de VO_2 funciona como um escudo infravermelho (IR) acima de uma certa temperatura crítica. No entanto, apenas o V_2O_5 é altamente abundante na natureza, com um baixo preço comercial. Desta forma, o V_2O_5 é o material precursor mais utilizado em muitas aplicações, como supercapacitores, detectores IR, sensores ultravioleta (UV), sensores de gás ampromètricos, sensores potenciométricos, sensores eletroquímicos, sensores de catodoluminescência, sensores de gás de resistência, sensores de humidade, entre outros (AMIRI *et al.,* 2020). O VO_2 apresenta um MIT único totalmente reversível a 340 K e à pressão ambiente (TORIYAMA *et al*., 2014), correspondendo a quatro ordens de variação de magnitude na resistividade e propriedades ópticas com grande deformação de rede estrutural (DEVTHADE e LEE, 2020). A MIT é geralmente acompanhada por uma transição de fase estrutural (SPT). Na fase rutilo metálica (R) a alta temperatura, átomos de vanádio equidistantes formam cadeias ao longo do eixo cristalográfico c_R, enquanto a baixa temperatura, a fase monoclínica isolante (M1) tem uma célula

unitária que pode ser considerada como a fase R duplicada ao longo do eixo c_R com dimerização e inclinação dos átomos de vanádio. A maioria dos resultados computacionais de primeiro princípio mostram a importância das correlações espaciais intradiméricas para a fase de baixa temperatura M1 (BELOZEROV *et al.*, 2012) e estabilidade de fase (YUAN *et al*., 2012; ZHU e SCHWINGENSCHLOGL, 2012). Trabalhos teóricos mostram a correlação da ocupação das órbitas *d* na estrutura do VO_2, mostrando que pequenas variações neste orbital podem alterar grandemente as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do VO_2, exibindo uma variedade de fases metaestáveis durante a transição de fase, que são observadas experimentalmente (ZHANG *et al.*, 2021).

O VO_2 massivo sofre uma importante transição cristalográfica da fase monoclínica de baixa temperatura (M1 com grupo espacial $P2_1/c$) para a fase rutila tetragonal de alta temperatura (R com grupo espacial $P4_2/mnm$) acompanhada de uma transição metal-isolante que ocorre em $T_C \approx 340$ K (MORIN, 1959; BASU *et al.*, 2020). Esta transição estrutural causa mudanças drásticas nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, que são promissoras para aplicações em sensores de calor, revestimentos termocrômicos e janelas termocrômicas inteligentes (ZHANG *et al.*, 2021; CAO *et al.*, 2020). Existem duas cadeias paralelas de vanádio, com cada átomo de vanádio rodeado por seis oxigênios, formando um octaedro distorcido, seja na fase isolante ou na fase metálica do VO_2. No entanto, enquanto na fase R de alta temperatura as cadeias de V são periódicas e igualmente espaçadas com separação V–V de 2,86 Å, na fase de baixa temperatura ocorrem diferenças significativas na disposição dos átomos de V que podem levar às fases monoclínicas (M1 e M2) e triclínicas (T) (BASU *et al.*, 2020).

A MIT no VO_2 é ajustável não só com a temperatura, mas também com a aplicação do campo elétrico externo (KIM *et al.*, 2005), utilização de pressão hidrostática (MARINI *et al.*, 2008), deformação aplicada (KIKUZUKI e LIPPMAA, 2010; HONG *et al.*, 2015) e irradiância de luz branca (CAVALLERI *et al.*, 2004). Em todos os casos, a estrutura cristalográfica distorcida à baixa temperatura pode ser derivada da fase rutila através do emparelhamento e inclinação dos átomos de V ao longo do eixo *c*.

Estas características atrativas da MIT do VO_2 para aplicações tecnológicas migraram recentemente para nanoestruturas monocristalinas (monodomínio) devido à geometria única e ao tamanho de domínio ser favorável a proporcionar um sistema

homogêneo para exploração de propriedades intrínsecas de fases individuais e fenômenos de domínio único que tendem a ser mais rápidos (HONG *et al.*, 2015). Em particular, orbitais moleculares presentes nas estruturas cristalinas de VO_2 exibem uma quase-unidimensionalidade intrínseca com cadeias de V que são determinantes na manifestação das propriedades físicas associadas à MIT e aplicações em novos dispositivos funcionais.

As nanoestruturas de VO_2 de baixa dimensão tem sido intensamente estudadas nos últimos anos (ZHANG *et al.*, 2011; SOHN *et al.*, 2009; GU *et al.*, 2007; HOLSTEEN *et al.*, 2014; HU *et al.*, 1999; VOIT, 1995). Um exemplo concreto disto é o VO_2 unidimensional que mostra alterações invulgarmente grandes e controláveis na frequência do ressonador, que são atraentes para dispositivos e sensores eletromecânicos (HOLSTEEN *et al.*, 2014).

Apesar de mais de sessenta anos de descoberta da MIT (MORIM, 1959), os estados de oxidação flexível do vanádio complicam a estabilização de uma fase única e específica do VO_x. Em particular, continua a ser uma tarefa desafiante a produção de filmes finos e nanopartículas (DEVTHADE e LEE, 2020), lembrando que a qualidade do cristal desempenha um papel fundamental para o desempenho destes nanomateriais em dispositivos.

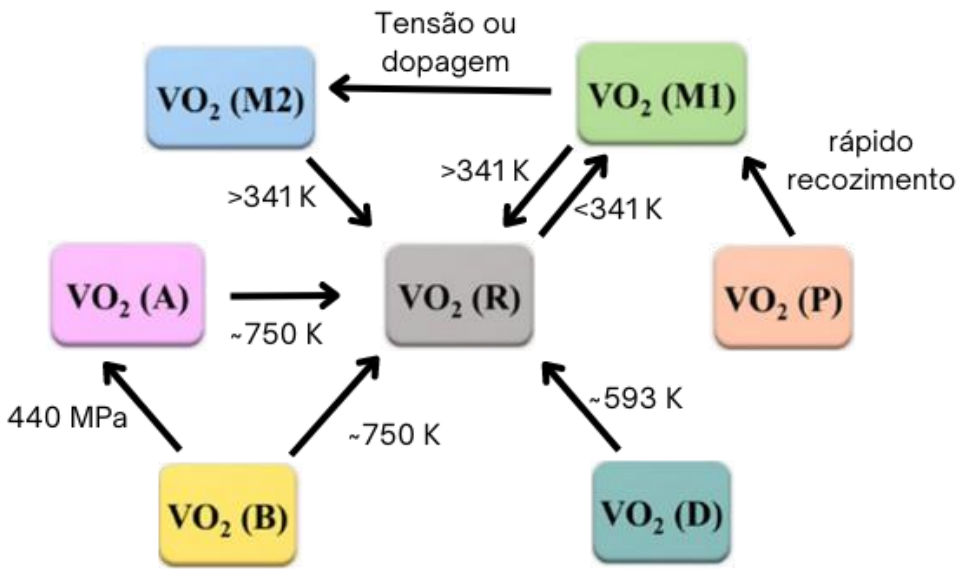
2.1.1 Polimorfos

Diversas fases do VO_2 foram identificadas até o momento, sendo elas VO_2(M1), VO_2(M2), VO_2(R), VO_2(A), VO_2(B), VO_2(C), VO_2(D) e VO_2(P), sendo que algumas destas fases podem ser transformadas em outras, conforme mostra a Figura 3. De uma forma geral, todos os polimorfos podem passar pela MIT, porém o processo reversível é observado apenas entre VO_2(M1) e VO_2(R).

Dentre estas fases, as mais comuns são VO_2(M1), VO_2(M2), VO_2(R), VO_2(A) e VO_2(B), e apresentam estruturas similares, composta por um átomo de V no centro de um octaedro com um átomo de O em cada extremidade. O que varia entre estas fases são os grupos espaciais e os parâmetros de rede das células unitárias, conforme demonstrado na Tabela 1. Comparando as fases M e R, os parâmetros de rede *a* e *b* sofrem, respectivamente, um incremento de ~0,6% e ~0,4%, enquanto o parâmetro de rede *c* decresce ~1%, resultando em uma variação no volume de

~0,044 %. Essa variação estrutural relativamente pequena resulta em mudanças significativas nas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas.

Figura 3 – Diagrama de transformação de fase entre os polimorfos



Fonte: O autor (2023)

Tabela 1 – Dados cristalográficos dos polimorfos

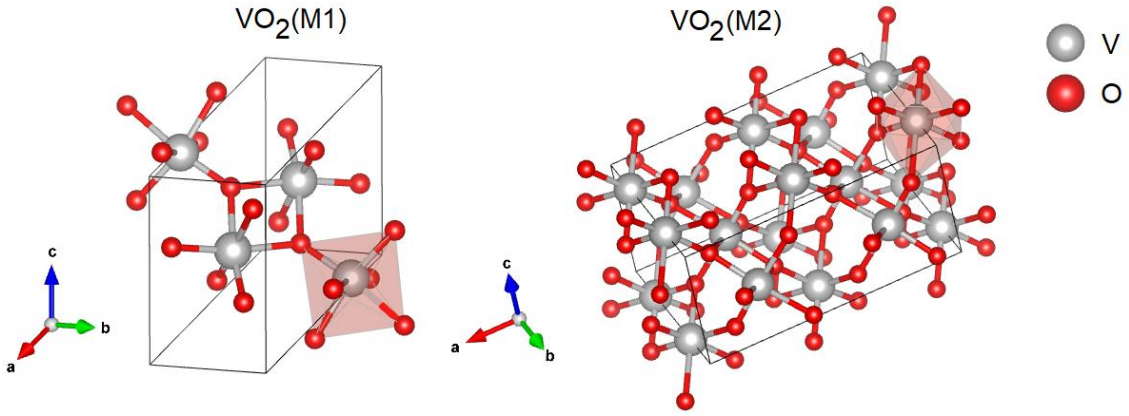
Polimorfo	Grupo Espacial	Parâmetro da célula unitária				Referência
		a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*αβγ*	
VO_2(M1)	P 2_1/c	5,715	4,554	5,385	*β* = 122,6º	LI *et al.*, 2014
VO_2(M2)	C 2/m	9,067	5,797	4,526	*β* = 91,88º	LI *et al.*, 2014
VO_2(R)	P 4_2/mnm	4,554	4,554	2,85	*α* = *β* = *γ* = 90º	CAO *et al.*, 2008
VO_2(A)	P 4_2/nmc	8,434	8,434	7,678	*α* = *β* = *γ* = 90º	OKA *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2014
VO_2(B)	C 2/m	12,03	3,693	6,42	*β* = 106,6º	POPURI *et al.*, 2013; PARK *et al.,* 2018
VO_2(C)	I 4/mmm	3,721	15,42	N/A	N/A	HAGRMAN *et al.*, 1998
VO_2(D)	P 2/c	4,597	5,684	4,913	*β* = 89,39º	LIU *et al.,* 2012
VO_2(P)	P bnm	4,956	9,332	2,896	*β* = 90º	WU *et al.*, 2008

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al*, 2021.

As fases M1 e M2 do dióxido de vanádio são monoclínicas e isolantes, porém existe diferença entre as cadeias de vanádio ao longo do eixo *c*. Na fase M1 os átomos de vanádio formam cadeias em zigue-zague, enquanto na fase M2 temos

duas cadeias de vanádio bem definidas. Em uma dessas cadeias os átomos de vanádio estão emparelhados e sem inclinação em relação ao eixo *c*, e na outra, os átomos possuem inclinação em relação ao eixo *c* mas não estão emparelhados. A Figura 4 ilustra as células unitárias das fases M1 e M2 com a representação dos octaedros contendo o átomo de vanádio no centro e um oxigênio em cada extremidade.

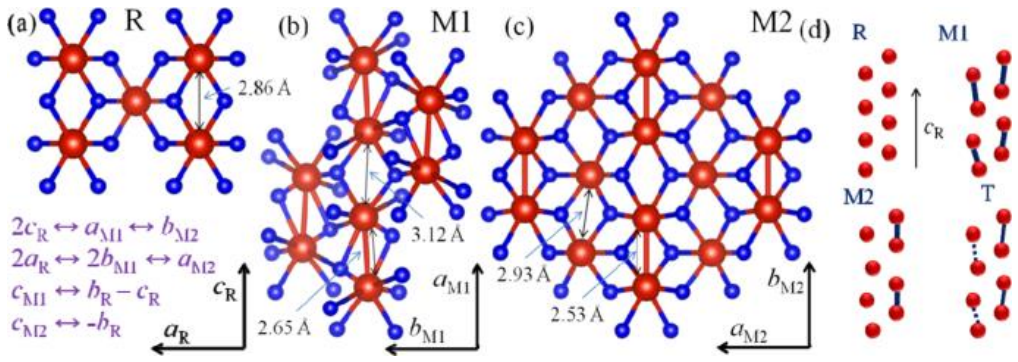
Figura 4 – Células unitárias do VO_2(M1) e VO_2(M2)



Fonte: O autor (2023)

A fase M2 é identificada como uma fase intermediária entre as fases M1 e R, conforme ilustrado na Figura 5. Na Fig. 5a), temos a representação da estrutura da fase rutila, e nas Fig. 5b) e 5c) temos as fases monoclínicas M1 e M2, respectivamente. Na Fig. 5d), temos uma representação dos átomos de vanádio nas diferentes fases e uma figura indicando uma transição (T) entre as fases M1 e M2.

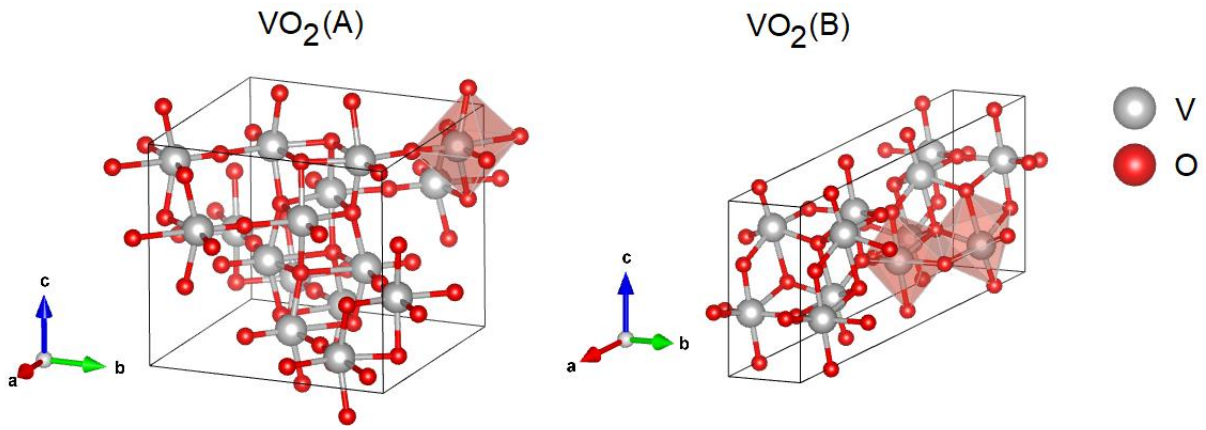
Figura 5 – Células unitárias do VO_2(M1) e VO_2(M2)



Fonte: Zhang *et al.* (2021)

Na fase VO_2(A), observa-se um suave zigue-zague nas cadeias de vanádio ao longo da direção ao eixo cristalográfico *c*, com variações nas distâncias V-V entre 0,304 nm e 0,294 nm na fase de baixa temperatura. Em alta temperatura, a distância entre os átomos de vanádio na fase VO_2(A) passa a se manter constante em 0,305 nm, que passa a apresentar características de um material condutor. A fase VO_2(B) apresenta dois sítios de coordenação octaédrica na direção do eixo *b*, que é acompanhada com uma segunda sequência de sítios de coordenação octaédrica deslocada em 1/2, 1/2, 0 em coordenadas da célula unitária. Estes sítios octaédricos mantêm suas ligações por arestas ou vértices comuns. Uma característica importante da fase VO_2(B) é a baixa variação na resistência elétrica com a variação de temperatura (cerca de -7% / K) na faixa de 293 K a 353 K. Quando submetido a uma pressão de 440 MPa, o VO_2(B) pode ser convertido para VO_2(A), e ambos podem ser convertidos para VO_2(R) após um tratamento térmico de ~750 K durante 1 h em uma atmosfera de argônio. Na Figura 6 estão representadas as fases VO_2(A) e VO_2(B) com seus octaedros.

Figura 6 – Células unitárias do VO_2(A) e VO_2(B).

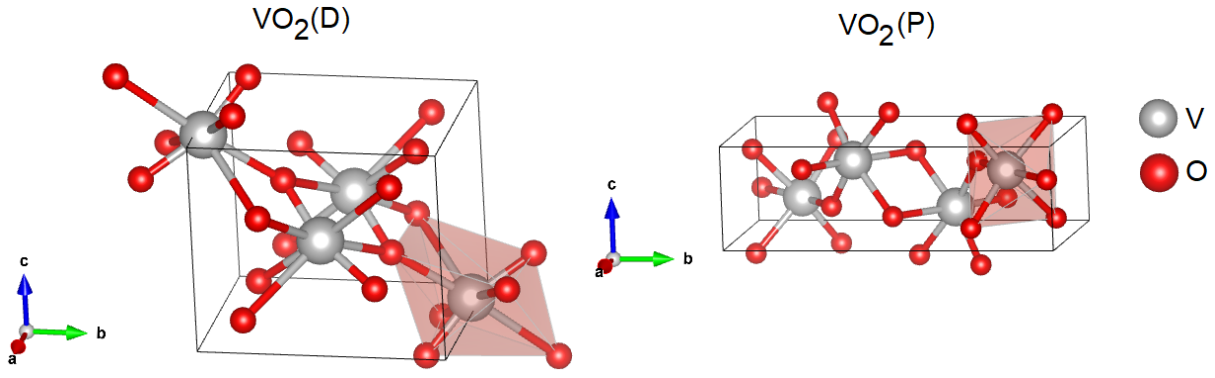


Fonte: O autor (2023)

A estrutura do VO_2(C) consiste em sítios piramidais de bases quadradas na estrutura VO_5. Até a presente data, esta fase foi sintetizada por Hagrman *et al.* (1998). Poucos estudos foram realizados desde então e as propriedades físicas e químicas desta fase ainda não estão esclarecidas. A energia de formação da fase VO_2(D) é próxima da fase rutila, o que proporciona uma rápida transformação para a fase R após um tratamento térmico a temperaturas de aproximadamente 600 K por

um tempo de 2 h em atmosfera de nitrogênio. Após um rápido resfriamento, a estrutura passa a ser monoclínica (LIU *et al*., 2012). Por fim, a fase VO_2(P) é obtida através de síntese por rota química, sendo que ela pode ser convertida para a fase monoclínica após um rápido tratamento térmico e apresenta características similares à fase rutilo, apresentando boa condutividade elétrica (WU *et al*., 2008). As células unitárias das fases VO_2(D) e VO_2(P), e seus respectivos sítios octaédricos, estão ilustradas na Figura 7. A fase VO_2(C) não possui representação em virtude de os estudos existentes sobre esta fase não contemplarem todas as informações necessárias.

Figura 7 – Células unitárias das fases VO_2(D) e VO_2(P).



Fonte: O autor (2023)

2.1.2 Processos de Produção de Nanopartículas e Nanoestruturas

Ao longo dos anos, diversas técnicas de crescimento e produção de nanomateriais foram desenvolvidas. Por ser um metal de transição, o vanádio contém vários estados de valência. O VO_2 apresenta valência 4+, o que torna fácil sua obtenção através da preparação do precursor V_2O_5, cuja valência é 5+.

Nesta seção, são apresentados os descritivos dos conceitos das técnicas de produção mais comumente utilizadas e suas principais características, sendo elas a pulverização catódica, deposição por laser pulsado, método de solução (sol-gel), deposição por vapor químico e método hidrotérmico. Nas subseções seguintes serão aprestados, de forma sucinta, cada um dos métodos citados anteriormente bem como alguns resultados de cada método em relação à produção de nanopartículas de VO_2.

2.1.2.1 Pulverização Catódica (Sputtering)

Esta técnica de deposição utiliza um plasma para fazer a ejeção de átomos de um alvo. O plasma é criado e mantido por um gás inerte mantido a uma pressão de trabalho e os íons energéticos são acelerados em direção ao alvo de interesse. Os íons de alta energia bombardeiam a superfície do alvo que, após atingido, recebem energia suficiente para ejetar átomos na forma neutra e/ou ionizada que são extraídos do alvo e passam a fazer parte do plasma, onde podem interagir com elétrons, átomos e íons constituintes do plasma enquanto são levados em direção ao outro eletrodo com o substrato. No substrato, são depositados desde que um potencial elétrico (contínuo ou alternado) suficientemente alto seja aplicado entre os eletrodos contendo o alvo e o substrato no interior de uma câmara contendo um gás inerte (ou mistura de gases, no caso *sputtering* reativo) numa determinada pressão. Efetivamente, os átomos são removidos da superfície do alvo através da transferência de momentum entre os íons incidente e os átomos da superfície. A condição de bombardeamento energético de íons acelerados nos plasma onde estão presentes elétrons, íons e espécies neutras é tal que promova a maior eficiência de desbaste com a mínima implantação de material no alvo.

Um estudo analisando o efeito do diâmetro das nanopartículas sobre a curva de histerese foi publicado em 2014 por Zhang *et al.* (2014). Neste estudo eles relatam o aumento da histerese durante a transição metal-isolante bem como diferentes diâmetros de nanopartículas de VO_2(M1) para diferentes tempos de tratamento térmico. As nanopartículas foram obtidas através da técnica de *sputtering* via radiofrequência. Os resultados revelaram um aumento no diâmetro das nanopartículas ao aumentar o tempo de ablação de 15 minutos (diâmetro médio 45 nm) para 45 minutos (diâmetro médio 80 nm) associado a uma redução na porosidade e, entre 45 minutos (diâmetro médio 80 nm) e 90 minutos (diâmetro médio 60 nm), ocorreu o processo inverso, reduzindo o diâmetro das nanopartículas e aumentando a porosidade. Nishikawa *et al*. (2017) utilizaram a técnica de *sputtering* para produzir um filme contínuo de vanádio e posterior tratamento térmico em pressão parcial de oxigênio para a obtenção de nanopartículas de VO_2, obtendo nanopartículas com diâmetro médio entre 130 nm e 350 nm, variando conforme a pressão de oxigênio utilizada.

Sputtering é uma técnica de deposição física de vapor amplamente utilizada em laboratórios de pesquisa e indústrias. Esta técnica permite obter de forma controlada revestimentos uniformes, mesmo em superfícies irregulares com protuberâncias e reentrâncias, com alta reprodutibilidade. Porém os equipamentos possuem alto custo de aquisição, operação e manutenção. Existem diversas variantes de deposição por *sputtering*, o que varia entre eles é o método utilizado para gerar o plasma, podendo ser através de potencial elétrico contínuo, rádio frequência, com ou sem assistência de campo magnético para concentração de plasmas, dentre outros (McLEOD e HARTSOUGH, 1977; KELLY e ARNELL, 2000; YU *et al.*, 2017; JIAN *et al.*, 2015).

2.1.2.2 Deposição por Laser Pulsado (PLD)

O surgimento do primeiro laser desenvolvido por Theodore Maiman em 1960 (SILVA e FREIRE, 2017) e os grandes avanços tecnológicos que se sucederam, permitiu a implementação e difusão da técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD). Nesta técnica, um feixe de luz laser pulsado de alta potência é focalizado em um alvo de determinado material dentro de uma câmara de alto vácuo. A superfície desse alvo passa por um processo de ablação, formando uma região de plasma denominada de pluma, imediatamente acima do ponto focal. O material ejetado do alvo é depositado em um substrato, formando um filme fino ou nanoestruturas diversas. Este processo de ablação é dependente de uma série de parâmetros, mas permite obter uma alta reprodutibilidade. A introdução de gás na câmara de preparação de amostras permite corrigir ou promover a produção de depósitos com diferentes estequiometrias, mesmo quando são utilizados materiais com estrutura molecular complexa. Os parâmetros de operação, apesar de relativamente fácil ajuste, são muitos e o mecanismo de ablação ainda não é completamente entendido (MARTENS *et al.*, 2014; NARAYAN e BHOSLE, 2006; NAG *et al.*, 2011; LIN, *et al.*, 2018; LAFANE *et al.*, 2017; BHARDWAJ *et al.*, 2018).

Em 2007, Pauli *et al*. (2007) produziram um filme fino de dióxido de vanádio através da técnica PLD acoplado a um sincrotron. O filme obtido foi aquecido em uma câmara em pressão parcial de oxigênio, favorecendo o crescimento de nanopartículas de VO_2 aglomeradas em ilhas com tamanho máximo de 100 nm. Em um estudo similar, Suh *et al.* (2004) obteve ilhas com tamanho médio variando entre

50 nm e 200 nm, aumentando o tamanho médio das ilhas com o aumento do tempo de tratamento térmico. Neste trabalho, os autores também relatam que nanopartículas menores resultam em histereses mais suaves, ampliando a faixa de temperatura na transição metal-isolante.

Nesta tese de doutorado utiliza-se uma variante do PLD, que é a síntese por ablação laser em soluções (denominada do inglês *Laser Ablation Synthesis in Solution – LASiS*), que será melhor detalhada adiante.

2.1.2.3 Sol-gel

Desenvolvido por Ebelmann em 1846 (DONATTI, 2003), este método somente passou a ser empregado com maior frequência a partir de 1950. Basicamente, o método sol-gel consiste em um processo químico no qual um precursor molecular é dissolvido em água ou álcool e convertido em gel por aquecimento e agitação por hidrólise/alcoólise. Ele é utilizado para sintetizar partículas em dispersão coloidal em um líquido, sol. Com a perda gradual do líquido e com o aumento do diâmetro das partículas, ocorre uma gelatinização da solução formando um gel. Na sequência, com a remoção total do líquido, é obtido o xerogel. Durante esse processo, a estrutura do gel é significativamente modificada, havendo uma enorme contração com diminuição da área superficial e do volume espaços vazios e poros.

No estudo desenvolvido por Ji *et al*. (2011), foram produzidas nanopartículas com diâmetro médio inferior a 20 nm, através de uma combinação de $V_2O_5nH_2O$ (sol) como material precursor. Utilizando uma combinação de $V_2O_5nH_2O$ com ácido oxálico, Ke *et al.* (2017) obtiveram monocamadas de nanopartículas de vanádio com diâmetro médio inferior a 100 nm.

Este processo apresenta fácil controle de espessura do material depositado e o custo é relativamente baixo quando comparado com outros processos. Em contrapartida, este método requer um tempo elevado para a conclusão do processo mediante a evaporação do líquido, quando o material sofre grande contração e aumenta sua densidade (NINGYL *et al*., 2002; SPECK *et al.*, 1988; PARTLOW *et al.*, 1991; CHAE *et al.*, 2006). As grandes vantagens deste processo são seu custo reduzido em relação a processos convencionais e a possibilidade de formação de redes tridimensionais.

2.1.2.4 Deposição por Vapor Químico (CVD)

A técnica de Deposição por Vapor Químico (CVD) passou a ser utilizada a partir de 1940 (DOBRZANSKI *et al.*, 2014). Neste método os reagentes na forma gasosa são transportados por outros gases de transporte até a superfície do substrato. Os gases reagentes podem formar filmes finos ou estruturas nanométricas sobre os substratos. Os parâmetros de deposição são variados, podendo mudar conforme os gases reagentes, tempo de reação, temperatura, curva de resfriamento necessário para a adsorção ao substrato e pressão dos gases utilizados. A temperatura tem papel essencial neste processo, pois temperaturas muito elevadas podem ocasionar núcleos de crescimento maiores, e temperaturas muito baixas podem comprometer a reação, resultando em estequiometrias indesejadas e/ou estruturas instáveis reduzindo a força de ligação entre as estruturas e o substrato (YAKOVKINA *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2018; GUITON *et al.*, 2005; STRELCOV *et al.*, 2011).

Utilizando como precursor um filme de V_2O_5 depositado através da técnica CVD, Zheng *et al*. (2019), obtiveram um método para sintetizar nanopartículas de VO_2 com alta pureza. Após a deposição do filme no substrato de silício, a amostra foi submetida a um tratamento térmico de 700 ºC durante 180 min em uma câmara de vácuo (~5 Pa). O resultado foi a nucleação de nanopartículas de VO_2, cujo diâmetro variou conforme a espessura do filme precursor e do tempo de tratamento térmico, variando o diâmetro das nanopartículas entre 200 nm e 1200 nm.

O método é versátil e rápido, possibilitando a geração de revestimentos puros com espessura uniforme e porosidade controlada, mesmo em superfícies com alta rugosidade e geometria variada. Dentre as desvantagens, destacam-se a necessidade de temperaturas altas (dependendo do material precursor) devido à falta de precursores altamente voláteis, não tóxicos e não pirofóricos, bem como a dificuldade em cobrir áreas específicas de forma direta com uma taxa constante de entrega do precursor, mesmo mantendo as temperaturas do vaporizador e do substrato. Ademais, não é evidente obter a produção em grande escala devido ao tamanho limitado à capacidade da câmara de reação.

2.1.2.5 Síntese Hidrotérmica e Termólise

Este processo consiste em promover depósitos mediante reações químicas que ocorrem em altas temperaturas e altas pressões. Óxidos, hidretos e géis são normalmente utilizados como materiais precursores. A morfologia e a cristalinidade do produto final dependem de diversos fatores, como material precursor, temperatura, pH, dopagem, entre outros fatores. Este processo é bastante utilizado em indústrias de cerâmicas, tintas, agroindústrias, sendo ainda assistido por micro-ondas. Os produtos obtidos podem apresentar alta cristalinidade, seja em processo experimental ou industrial e com rendimentos elevados. Em contrapartida, a reprodutibilidade é baixa e o intervalo de temperatura de trabalho é restrito (SONG *et al.*, 2016; PETUKHOVA *et al.*, 2018; ZHENG *et al*., 2018; WANG *et al*., 2014).

Através da síntese hidrotérmica foram produzidas nanopartículas com diferentes diâmetros médios, variando entre 70 nm (Li *et al*. 2014) e 25 nm (Chen *et al.*, 2014). No trabalho de Li *et al.* (2014), as nanopartículas foram produzidas utilizando ácido oxálico desidratado como agente redutor e álcool polivinílico como sulfactante. Após, as nanopartículas foram submetidas a tratamento térmico em vácuo (~20 Pa) em diferentes temperaturas durante 1 h. Chen *et al*. (2014) utilizaram o pentóxido de vanádio e cloridrato de diamida, aquecendo o material precursor até uma temperatura crítica para a decomposição instantânea para monômeros excessivos de alta saturação que, durante o processo de explosão e nucleação da reação, ocasionou em igual número de núcleos de aglomerados, inibindo o crescimento das nanopartículas.

Em particular, o dióxido de vanádio monoclínico pode ser sintetizado pela termólise de precursosres como vanadil etileno glicolato. Neste caso, é obtido pela precipitação do precursor de vanádio em solução de etilenoglicol em condições atmosféricas. O diâmetro e a forma das partículas foram facilmente controlados alterando a concentração molar do precursor de vanádio (KIM *et al.*, 2019).

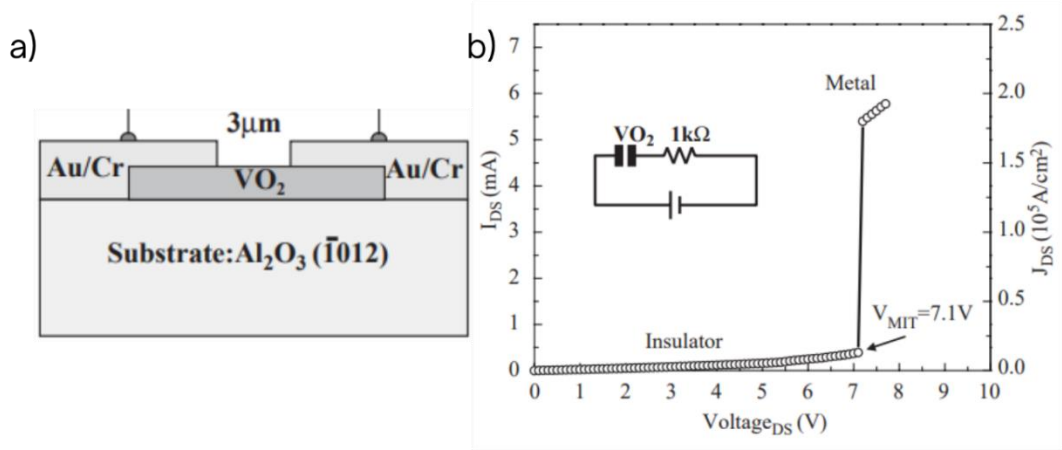
2.1.3 Aplicações do VO_2

Os óxidos de vanádio são mais frequentemente utilizados pela indústria, principalmente como aditivo na fabricação de aço, onde permite aumentar a resistência à corrosão por ácidos sulfúrico e clorídrico e águas salgadas.

Devido à manifestação do fenômeno da MIT próximo à temperatura ambiente do VO_2, diversas aplicações são possíveis e várias continuam sendo estudadas e avaliadas para este óxido em diferentes áreas da eletrônica, construção de interruptores ópticos ultrarrápidos, moduladores e elementos de memória, memristor (resistor com memória) e sensores diversos.

A mudança na condutividade elétrica durante a MIT é uma característica importante em chaves eletrônicas e seu estudo e uso vêm sendo avaliados e ampliados há décadas (CHAE *et al.*, 2005; CRUNTEANU *et al.*, 2010; STEFANOVICH *et al*, 2000; KO e RAMANATHAN, 2008). A Figura 8a ilustra o diagrama transversal de uma chave eletrônica do dispositivo representado na Figura 8b. Na Figura 8b, podemos observar que ao atingir uma tensão de 7,1 V, o VO_2 passou da fase isolante para a fase metálica, propiciando o fluxo da corrente elétrica, sendo possível ativar e desativar determinadas regiões de circuitos eletrônicos através deste dispositivo ao atingir a temperatura de transição MIT com uma pequena tensão.

Figura 8 – (a) diagrama de circuito de uma chave eletrônica de VO_2 e (b) MIT induzido por uma tensão contínua no filme de VO_2

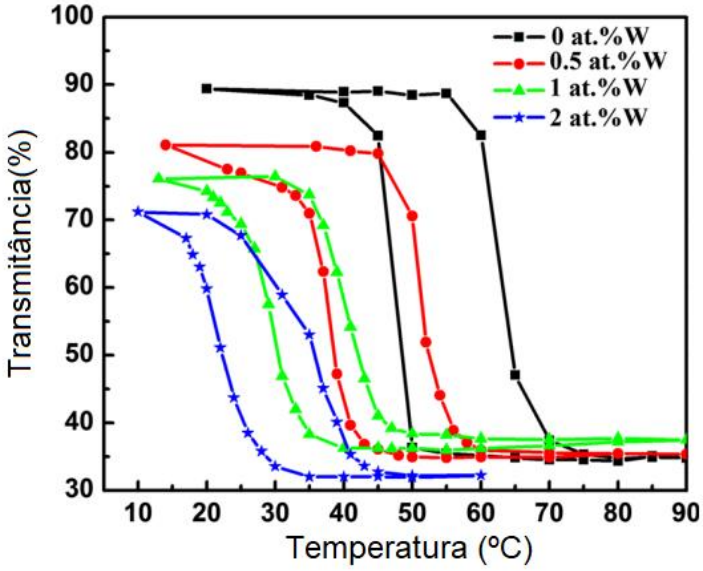


Fonte: CHAE *et al.* (2005)

A utilização do VO_2 na construção civil também está dentre as aplicações possíveis. Na fase monoclínica, o VO_2 apresenta alta transmitância, em especial, para a radiação infravermelha. Já na fase rutila, sua transmitância no infravermelho é baixa. Tal característica é apreciada para a utilização em janelas termocrômicas inteligentes, uma vez que abre a possibilidade de controlar a temperatura interna de

um ambiente através da MIT do VO_2. Um dos impasses para a utilização atual está na temperatura de transição de ~340 K (~68 ºC). Hu *et al* (2016), utilizando dopagem com tungstênio (W), conseguiram reduzir a temperatura de transição entre 20 K e 28 K para cada percentual de átomo de W dopado. Porém, a dopagem acarreta uma redução na transmitância luminosa (ZHANG *et al*., 2013). A Figura 9 ilustra a influência da dopagem de W na transmitância de filmes finos de VO_2 bem como na redução da temperatura de transição, chegando a 28 ºC com uma dopagem de 2% de W.

Figura 9 – Comparação da histerese óptica a 2000 nm em filme fino puro de VO_2 (linha sólida preta) e com dopagem de W (linhas sólidas vermelha, verde e azul)



Fonte: Adaptado de HU *et al.* (2016)

A variação nas propriedades ópticas durante a MIT do VO_2 também favorece o desenvolvimento de outras aplicações tecnológicas, como chaveamento óptico (MARKOV *et al.*, 2015) e fotodetectores (HOU *et al.*, 2018).

Outras aplicações para o VO_2 são sensores de deformação (GUO *et al.,* 2011; LEE *et al.*, 2013) e gás (YIN *et al.*, 2011; BYON *et al.*, 2012), memória térmica (XIE *et al.*, 2011), camuflagem infravermelha (KATS *et al.*, 2013), antenas reconfiguráveis na região de radiofrequências mediante pequenas excursões térmicas acima da temperatura ambiente (VASEEM *et al.*, 2019; BORA *et al.*, 2020), entre outras.

Em todas estas aplicações é feito o uso principalmente de filmes finos monofásicos de VO_2 contínuos e descontínuos. Apenas nos últimos anos são encontrados trabalhos explorando o uso nanopartículas monofásicas de VO_2 que permitem o desenvolvimento de dispositivos com dimensões submicrométricas, inclusive com elementos flexíveis e com diversas possibilidades de acionamento por ativação térmica com baixíssima dissipação de potência.

Diante deste cenário de pesquisa e desenvolvimento bastante ativo, nos capítulos seguintes são apresentados resultados experimentais, análises e discussões referentes ao estudo desenvolvido com as nanopartículas de VO_2 produzidas por irradiação à laser de pó comercial de V_2O_5 disperso em água.

2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos o método de ablação laser em meio líquido usado na preparação das amostras e as técnicas de análises empregadas: difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman e espectroscopias de absorção de raios X (XAS), medidas elétricas e de transmissividade.

2.2.1 Ablação Laser em Meio Líquido

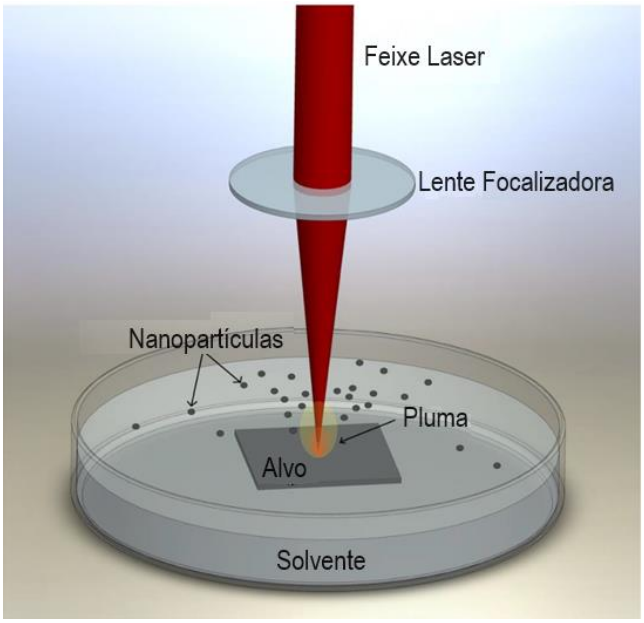
A produção de nanopartículas por ablação laser em meio líquido é realizada em condições ambientes normais.

Basicamente, ela requer pulsos de laser de alta potência e comprimento de onda (λ) específico direcionado para um recipiente contendo líquido como o material precursor, no caso, a água contendo o pó comercial de V_2O_5. As nanopartículas produzidas acabam se mantendo em suspensão no meio líquido.

No ponto focal do laser, conforme representado na Figura 10, ocorre a ablação do material presente que é ejetado para o interior de uma pluma de plasma que se forma na solução ao redor do ponto focal. Localmente, temperaturas podem atingir milhares de graus Kelvin. O material particulado removido do material sólido tende a colapsar na solução, onde também é reirradiado e atingido por ondas de choque ultrassônicas que se formam pelo efeito de cavitação, que é um fenômeno decorrente de vaporização do meio líquido com a formação de bolhas de vapor pela

redução da pressão durante movimentos rápidos de expansão e contração da solução. Durante este processo o material sólido pulverizado reage com a atmosfera extrema e estritamente rica em oxigênio no caso da água.

Figura 10 – Representação esquemática da ablação laser em solução aquosa



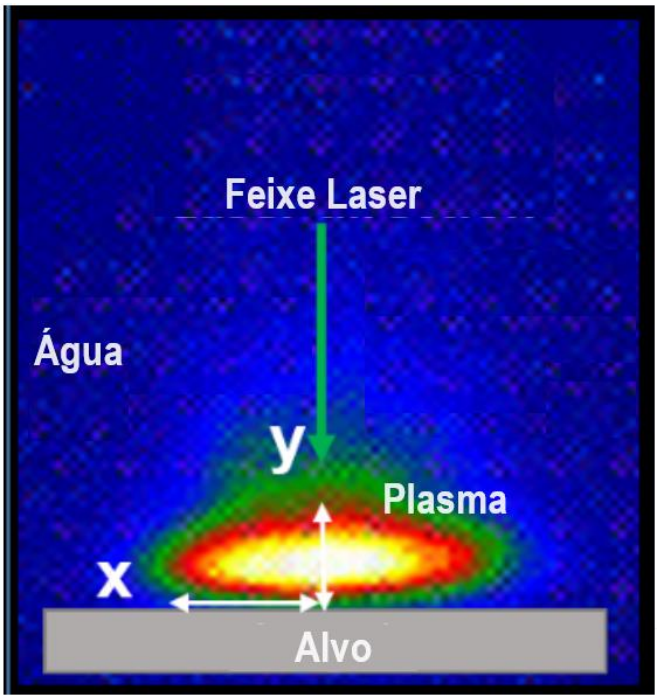
Fonte: Adaptado de Fernández-Arias *et al.* (2022)

O processo de pulverização do material sólido imerso no líquido pela incidência do pulso de luz laser inicia com a interação do laser com material. A ablação em líquido não difere notavelmente no que diz respeito à ablação laser de um alvo sólido, no caso de um pulso de laser de nanosegundo. Apenas uma porção da energia do laser atinge diretamente a superfície do alvo, pois a maior parte do pulso de laser é consumida no aquecimento de elétrons, pois o material ablado é muito rapidamente integrado ao plasma durante a irradiação. De fato, o material ablado é inicialmente fortemente confinado, atingindo uma alta densidade. Este efeito diminui a penetração do laser através do plasma durante o estágio inicial de expansão, induzindo um gradiente de temperatura no material ejetado. A evolução do material pulverizado pelo pulso laser está fortemente correlacionada com a duração do pulso de laser. Quando o pulso do laser tem a duração de nanossegundos, o material pulverizado é submetido a ionização e aquecimento.

O confinamento do plasma representado na Figura 11, que ocorre em virtude da pressão exercida pelo líquido ao seu redor, promove a redução do tempo

de extinção da pluma, resultando em nanopartículas com menor distribuição de tamanho médio e favorece o “congelamento” de fases metaestáveis antes da formação de fases estáveis (FERNANDEZ-ARIAS *et al.*, 2022; Fazio *et al.*, 2020).

Figura 11 – Representação esquemática do confinamento do plasma



Fonte: Adaptado de Fazio *et al.* (2020)

O plasma formado é fonte de material que gera a formação de nanopartículas. Considerando a alta densidade decorrente do confinamento do plasma no líquido, apenas alguns níveis de energia muito próximos da energia de ionização são disponíveis aos elétrons do material. A fotoionização em condições de alta densidade leva a uma fraca dependência do processo com o comprimento de onda na região visível; isto é, para fótons com energias entre 1,7 e 3 eV. Neste caso, o comprimento de onda do laser influencia essencialmente a taxa de ablação. No entanto, a taxa de ablação aumenta para a maioria dos metais trocando o comprimento de onda do laser da região do visível para o ultravioleta e infravermelho.

A fluência do laser é equivalente a densidade de energia do laser e controla a energia do pulso laser entregue ao ponto focal. Em soluções concentradas, a produção de nanopartículas tende a ser maior no infravermelho. Ao contrário, em

soluções diluídas a produção de nanopartículas tende a ser menor no infravermelho (FERNANDEZ-ARIAS *et al.*, 2022).

Vale destacar que a alta pressão no plasma sob confinamento no líquido permite a condensação mesmo em altas temperaturas. Nanopartículas são formadas tanto no centro como na borda da pluma de plasma criada pelo laser. A competição entre a condensação termodinâmica e as interações eletrostáticas tendem a produzir aglomerados de nanopartículas de vários diâmetros e formas. Quando uma partícula sai da região de plasma, ela ainda está com excesso de elétrons. Esta carga elétrica permite a repulsão entre as partículas, preservando as nanopartículas de uma agregação massiva. O processo envolve ainda a rápida transferência de energia do plasma para o líquido circundante com a formação de uma fina camada de vapor ao redor da borda do plasma com alta temperatura e alta pressão. Para atingir o equilíbrio com o líquido circundante, o vapor se expande, produzindo uma bolha de cavitação. A dinâmica da evolução da interação do laser com as bolhas de cavitação nas fases de expansão e colapso das bolhas é complexa e ainda pouco compreendida. Nanopartículas maiores são formadas na borda do plasma durante a troca de energia do plasma com o líquido. Nanopartículas grandes também podem ser produzidas da agregação de nanopartículas durante o estágio de colapso das bolhas, enquanto nanopartículas que não são propelidas pela repulsão eletrostática podem permanecer presas numa bolha, sendo comprimidas durante o estágio de alta pressão. Ao final do processo, as nanopartículas resultantes dispersas no meio líquido acabam ainda por ser reirradiadas por pulsos de laser que continuam a atingir o ponto focal do alvo.

O impacto da natureza físico-química do ambiente líquido é complexo sobre a produção das nanopartículas e o líquido, quando colocado em movimento, tende a homogeneizar o resultado em comparação com um ambiente líquido estático. Por esta razão, a agitação do meio líquido durante o processo de irradiação é desejável.

Descritivo mais detalhado do processo de ablação pode ser encontrado, por exemplo, na referência Fazio *et al.* (2020).

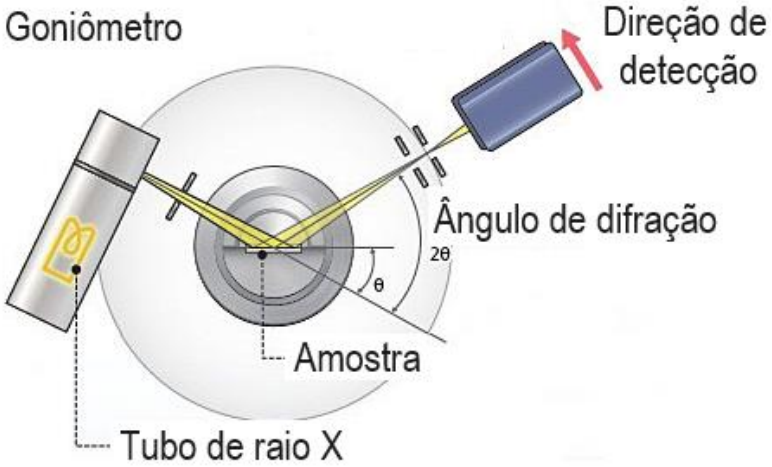
2.2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para analisar e examinar a estrutura cristalina no material, utilizando um difratômetro com uma determinada

configuração experimental para identificar o padrão de difração (difratograma), conforme representado na Figura 12.

Uma fonte de raio X gera radiação policromática através da colisão de elétrons em um alvo metálico de alta pureza refrigerado mantido em vácuo. Desta forma, os elétrons das camadas eletrônicas mais internas do material do alvo, quando arrancados, induzem o processo de decaimento dos elétrons mais externos, sendo emitidas linhas características de raios X nesses processos atômicos de redução energética, além da radiação contínua de frenagem (Bremsstrahlung) emitida por cargas elétricas em movimento.

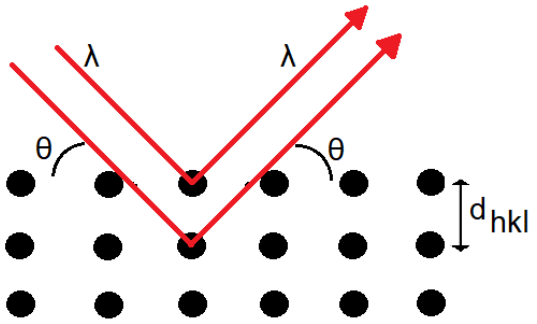
Figura 12 – Representação esquemática de um difratômetro de raios X na configuração de Bragg-Brentano utilizada para varreduras θ-2θ



Fonte: Adaptado de Shimadzu (2023)

Quando um feixe de raios X emitido através da janela óptica do tubo atinge a amostra cristalina, ocorre o processo de espalhamento de raio X. Os elétrons da amostra são forçados a vibrar, o que provoca a formação de um campo de ondas eletromagnéticas oscilante no interior da amostra cristalina. Considerando o espalhamento elástico, a produção de ondas esféricas secundárias emanadas pelos elétrons é emitida em todas as direções, mas em especial nas direções em que ocorrem interferências construtivas das ondas espalhadas. Através da lei de Bragg é possível identificar o plano cristalino, conforme é mostrado na Figura 13, que ilustra os planos cristalinos com o fenômeno da difração.

Figura 13 – Ilustração de arranjo regular de centros espalhados com espaçamentos que incluem a distância d_{hkl} dada em termos dos chamados índices de Muller denotados por números inteiros *h k* e *l*



Fonte: O autor (2023)

A Lei de Bragg fornece os ângulos de espalhamento específicos decorrentes da superposição das frentes de onda espalhadas pelos planos da rede cristalina. Ela é expressa em termos do comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo de espalhamento:

$$2dsen\theta = n\lambda \tag{1}$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de difração, n é a ordem da difração e λ é o comprimento de onda dos raios X.

Com o difratograma obtido, é possível estimar o tamanho do cristalito utilizando a equação de Scherrer (Equação 2).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2}$$

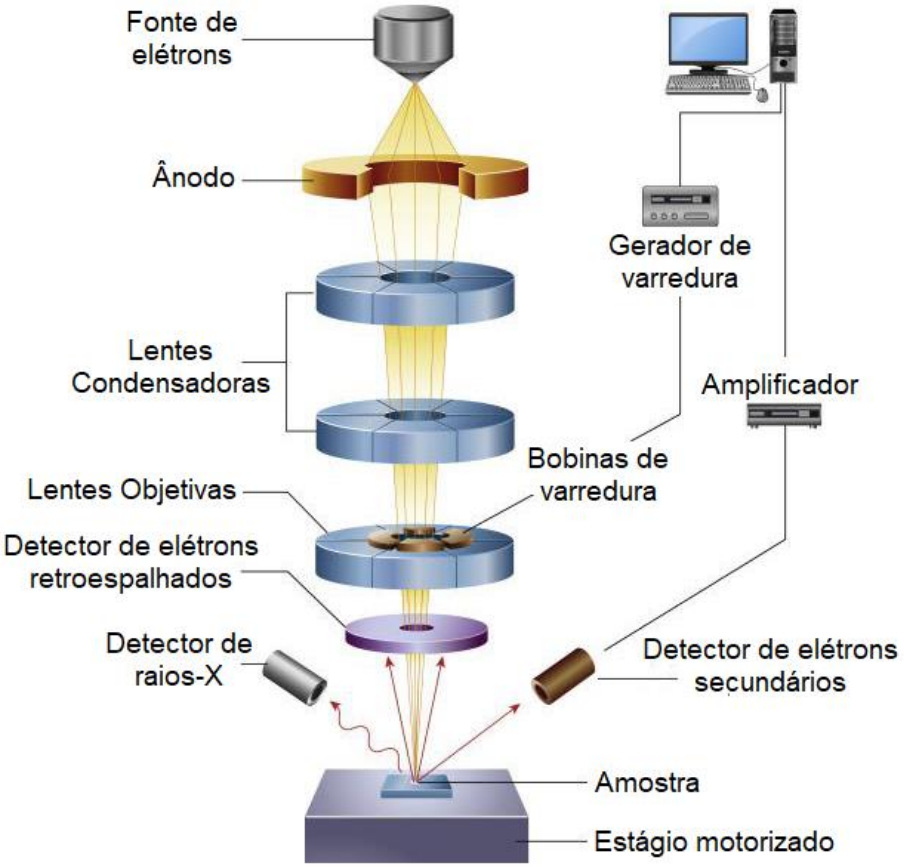
onde D é o diâmetro do cristalito, K é uma constante atrelada à geometria do cristalito e β é a largura, em radianos, na metade da altura máxima do pico.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Em análises de microscopia eletrônica de varredura são usados elétrons acelerados em um feixe colimado por lentes condensadoras e objetivas. Tipicamente, os elétrons do feixe chegam na amostra com algumas dezenas de keV de energia cinética. Este feixe de elétrons é focalizado, atingindo uma pequena área da amostra, da ordem de alguns nanômetros quadrados. Ao atingir a superfície da

amostra, parte do feixe de elétrons penetra até profundidades que podem chegar a ordem do micrômetro e parte interage com os elétrons mais próximos à superfície, produzindo e ejeção de diferentes tipos de elétrons que partem da amostra carregando diferentes informações. Conforme Inkson (2016), os elétrons provenientes destas interações em diferentes profundidades podem ser captados e analisados por diferentes detectores. Parte deles é comumente utilizada para formar uma imagem, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – *Composição* geral de um microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Adaptado de INKSON (2016)

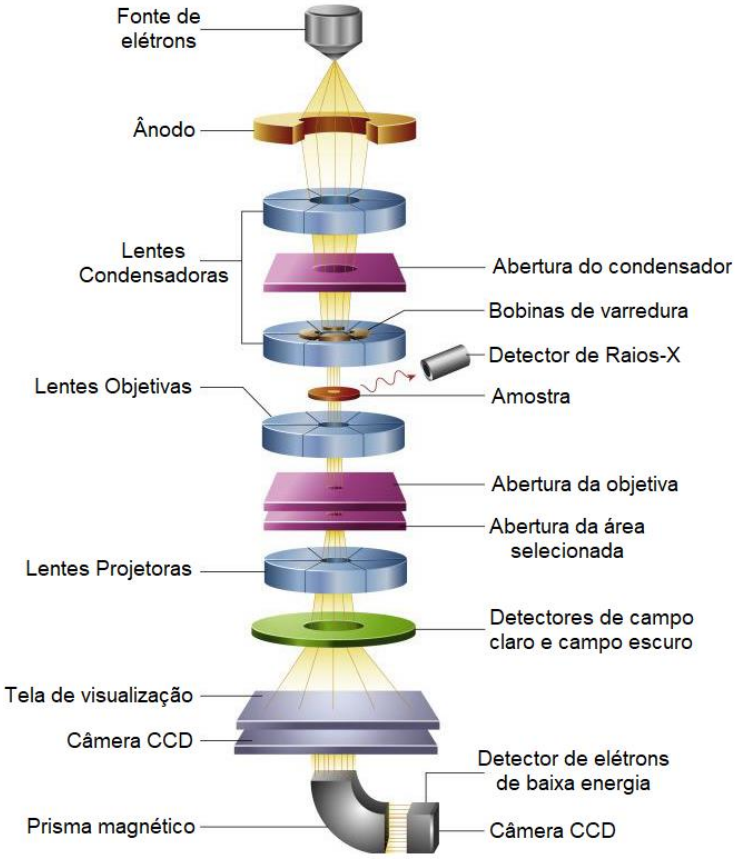
Nas medidas de MEV, são formadas imagens por contraste de densidade eletrônica da amostra através da detecção dos elétrons secundários gerados a partir dos átomos constituintes das camadas superficiais da amostra por espalhamento inelástico dos elétrons incidentes. Foi também realizada a análise de composição química através da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS – do inglês *Energy Dispersion Spectroscopy*). A técnica EDS permite fazer uma análise qualitativa e quantitativa, fornecendo informações sobre a composição química para

posterior análise estequiométrica. Neste caso, os elétrons do feixe incidente estimulam a emissão de raios X característicos dos elementos constituintes da amostra.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O princípio de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é similar ao MEV, com a diferença na aplicabilidade. Enquanto no MEV o feixe elétrico é utilizado para analisar a superfície da amostra, no MET o feixe de elétrons tem por objetivo atravessar as amostras, que precisam ser finas o suficiente para que isso ocorra.

Figura 15 – Composição geral de um microscópio eletrônico de transmissão



Fonte: Adaptado de INKSON (2016)

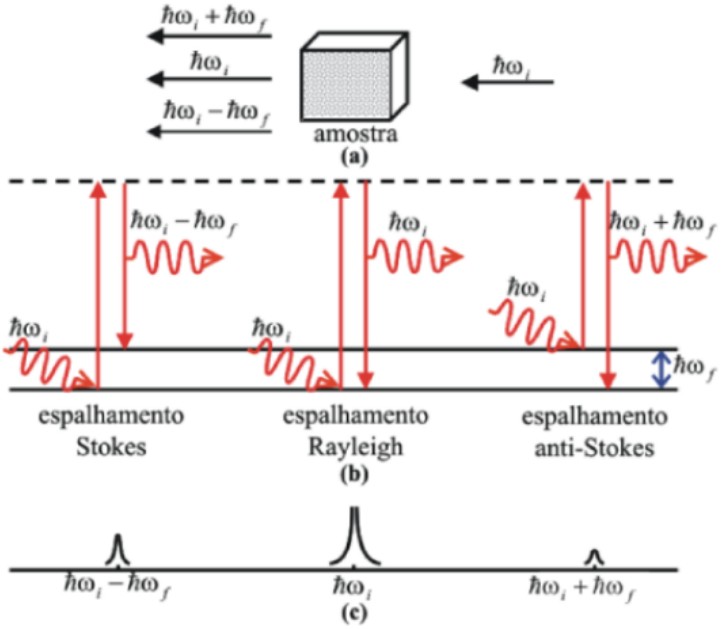
Com esta técnica, é possível gerar padrões de difração de elétrons usando os elétrons que sofrem espalhamento elástico quando difratados pelos planos

cristalinos da amostra que se encontram dispostos em direções aproximadamente paralelas a trajetória do feixe eletrônico. A sondagem dos planos cristalinos em análises de MET de áreas selecionadas da amostra são comumente complementares às medidas de difração de raios X. Isto permite indexar melhor a estrutura cristalina das amostras. Além disso, é possível se obter imagens por contraste de densidade eletrônica e por difração (INKSON, 2016). A Figura 15 apresenta o esquema geral de um MET.

2.2.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman permite sondar energias de modos vibracionais em amostras. Seu princípio físico de funcionamento é a interação inelástica de fótons de radiação eletromagnética monocromática com a matéria. Ela é utilizada para identificar a constituição e composição do material sob análise. As análises são baseadas no processo de espalhamento inelástico da luz pela matéria devido a interação com os modos vibracionais intra e intermoleculares. Enquanto uma parte dos fótons dispersos se propagam com energia igual aos fótons incidentes devido ao espalhamento Rayleigh, uma pequena parcela se propaga com energia diferente devido ao espalhamento Raman. O espalhamento Raman carrega a “assinatura” vibracional específica da estrutura molecular e dos arranjos moleculares, indicando como cada molécula interage vibracionalmente com seus vizinhos, permitindo, inclusive, identificar diferentes polimorfos (SANTOS *et al.*, 2019). O espalhamento Raman pode ocorrer de duas formas. Quando a luz monocromática de um laser interage com o material, fônons ou outras excitações no sistema podem produzir deslocamentos da energia dos fótons incidentes para cima ou para baixo. Ambas mudanças na energia fornecem informações sobre os modos vibracionais do sistema. Quando o feixe espalhado possui frequência maior ou menor do que o feixe incidente temos os modos anti-Stokes e Stokes, respectivamente. A Figura 16 representa os diferentes espalhamentos excitados pelo feixe monocromático incidente.

Figura 16 – Espalhamento Rayleigh e Raman tipo Stokes e tipo anti-Stokes

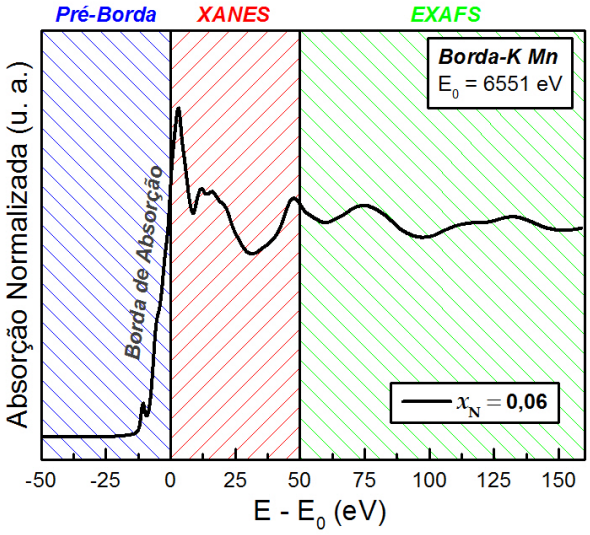


Fonte: BASTOS (2006)

2.2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A técnica de absorção de raios X (XAFS – do inglês *X-Ray Absorption Fine Structure*) proporciona informações detalhadas das distâncias interatômicas de um determinado átomo absorvedor e seus vizinhos, bem como propriedades eletrônicas (TOLENTINO, *et al.*, 2001). Esta técnica pode ser dividida em dois regimes em relação às varreduras em energia ao redor da borda de absorção específica escolhida. A região de energia pós-borda que compreende até a faixa de 50 eV acima da borda de absorção é denominada de XANES (do inglês *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*). Já a faixa de energia compreendida entre 50 eV e 1000 eV acima da borda de absorção é denominada de EXAFS (do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*). A divisão entre as regiões XANES e EXAFS foi definida por Bianconi (1980) como uma aproximação energética onde o comprimento de onda do elétron excitado é da ordem ou muito maior do que a distância entre o átomo absorvedor e seu primeiro vizinho. A divisão entre as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS está ilustrada na Figura 17.

Figura 17 – Regiões de pré-borda, XANES e EXAFS



Fonte: VIEIRA (2018)

2.2.7 Simulação por Teoria do Funcional de Densidade

A DFT é uma abordagem computacional para a resolução de problemas quânticos que é largamente utilizada nas últimas décadas. A DFT teve origem em 1928, quando Hartree (1928) calculou as propriedades dos átomos com vários elétrons introduzindo a ideia de movimento de elétrons em um campo médio gerado pelo núcleo e demais elétrons. Vladmir Fock (1930) aprimorou a ideia de Hartree empregando funções de onda antissimétricas, cujo método ficou posteriormente conhecido como Hartree-Fock. As simulações realizadas atualmente utilizam o estudo publicado por Kohn e Sham (1965) que estabeleceu um potencial externo como um funcional único da densidade eletrônica para encontrar o arranjo mais estável de elétrons. Ademais, eles demonstraram que a densidade eletrônica de um sistema permite determinar o potencial externo, o número de elétrons e o hamiltoniano do sistema.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a interpretação das medidas experimentais realizadas foram utilizados métodos de ajuste computacionais e cálculos de estrutura eletrônica e vibracional baseados na teoria do funcional da densidade e tratamentos de dados experimentais usando softwares livres abertos.

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para a produção de nanopartículas de VO_2 foi utilizado como material precursor o pó comercial de V_2O_5 (Sigma Aldrick, 99,6%) disperso em água bidestilada. A solução aquosa de V_2O_5, com concentração molar de 69 mM/L, foi colocada num frasco de quartzo de 3,5 mL, previamente limpo com água bidestilada. O procedimento de irradiação com feixe de luz laser foi realizado usando o modo fundamental (λ = 1064 nm) e o segundo harmônico (λ = 532 nm) do laser Nd:YAG (Quantel Q-smart 450) que possui taxa de repetição de 20 Hz e largura de pulso de 7 ns.

No procedimento de irradiação para obtenção das nanoestruturas de VO_2, o feixe de luz laser foi redirecionado por um prisma e focalizado no centro do frasco utilizando uma lente esférica com 400 mm de distância focal. De modo a aumentar a exposição à irradiação, a solução foi constantemente agitada através de um agitador magnético. A energia máxima por pulso laser medida com um wattímetro NOVA II OPHIR foi de 400 mJ para o comprimento de onda de 1064 nm e de 200 mJ para o comprimento de onda de 532 nm, sendo a área da região focal de aproximadamente 2,5 mm^2 para λ = 1064 nm e aproximadamente 1 mm^2 para λ = 532 nm. Nesta configuração, são atingidas fluências de aproximadamente 160 mJ/mm^2 e 200 mJ/mm^2 para os comprimentos de onda de 1064 nm e 532 nm, respectivamente.

A preparação, caracterização e a análise das nanopartículas de dióxido de vanádio (VO_2) foram implementadas em substratos de lâmina vidro de microscópio óptico e wafers comerciais de silício com orientação (100) (Vigin Corporation, USA).

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A identificação da estrutura cristalina de cada amostra foi analisada por difração de raios X utilizando um difratômetro comercial Bruker D8 Discover, em geometria Bragg-Brentano, com radiação de cobre Kα (λ = 0.15406 nm). As medidas foram realizadas usando um tubo de raios X convencional com a potência mantida aplicando 40 kV e 20 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado variou entre 20º e 60º com uma velocidade de 0,5º/min e tempo de contagem de 7,2 segundos por ponto.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os ensaios em MEV foram realizados em um microscópio eletrônico Jeol JSM-6360LV instalado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Substratos de vidro e silício foram usados para suporte das amostras de aglomerados densos de nanopartículas e foram fixados, com fita dupla face de cobre, nos porta-amostras de alumínio, denominado de *stub*. A energia do feixe de elétrons utilizada foi de 15 kV, e as magnificações variaram entre 1kx e 100kx. Não foi necessário o recobrimento das amostras com ouro.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado para a realização das amostras foi um Jeol 1200EX-II instalado no CME da UFPR. O equipamento possui resolução máxima nominal de 0,2 nm e opera em até 120 kV. Para a captura das imagens, as amostras de nanopartículas foram dispersas sobre uma grade de cobre por gotejamento da solução, revestida com carbono, com aberturas de 0,074 mm (200 *"mesh"*). Para melhor distribuição das nanopartículas na grade de cobre, a solução foi submetida à ultrassom durante 30 min. Após este procedimento, uma gota foi pingada na superfície da grade para, após a secagem, ser fixada no porta-amostra para a aquisição das imagens.

3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises Raman das amostras de nanopartículas dispersas sobre substratos foram realizadas utilizando um microscópio óptico confocal (Witec Alpha 300R), que pode realizar análises em áreas de 200 nm x 200 nm e profundidade de 500 nm com uma resolução de comprimento de onda de 0,02 cm^{-1}. As análises Raman dos aglomerados de nanoestruturas formados após a secagem de gotas do material precursor e das soluções após os procedimentos de irradiação à laser em lâminas de ouro foram efetuadas com um laser verde (λ = 532 nm) com potência de 1 mW. Foram utilizados levantamentos sistemáticos em diferentes regiões da amostra para obter o espectro Raman mais representativo, inclusive variando a temperatura da lâmina de ouro com uma fonte luminosa externa.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X foram realizados na borda K de absorção do Vanádio em diferentes temperaturas e usando o modo de transmissão. O ângulo de incidência do feixe de raios X foi fixado próximo à direção normal dos substratos contendo as amostras de aglomerados de nanopartículas. Os passos de energia nas varreduras foram de 5,0 eV na região da borda anterior e 0,3 eV na região da borda próxima (XANES). Para a região da estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS) foi utilizado um passo constante de 0,05 $Å^{-1}$. Os experimentos de XAS foram realizados a temperaturas de 300 K e 360 K, abaixo e acima da transição de fase estrutural do VO_2, respectivamente. As medidas foram feitas em modo de transmissão em amostras de nanopartículas de VO_2 depositadas pelo gotejamento da dispersão de nanopartículas obtidas por irradiação à laser

Todas as medidas experimentais foram efetuadas na linha de feixe XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), em Campinas-SP. A calibração de energia foi feita através da medição de uma folha metálica de vanádio em modo de transmissão antes de cada medição de amostra.

3.7 MEDIDAS ELÉTRICAS

As medidas de resistência elétrica de revestimentos densos constituídos por aglomerados de nanopartículas sobre lâminas de vidro foram realizadas utilizando a técnica de resistência de folha utilizando o equipamento Keithley 2400 *Source Meter.*

No caso, determinamos a resistência em unidade de "ohms por quadrado" de uma região quadrada com contatos feitos usando cola prata em dois lados opostos da superfície. Esta medida de resistência é independente da espessura, incluindo contribuições de intra e inter partículas.

As medidas foram realizadas utilizando o equipamento Keithley 2400 *Source Meter*, mantendo o controle da temperatura sob monitoramento de um termopar no intervalo 293 K a 343 K com passos de 5 K durante o aquecimento e o resfriamento para a obtenção da curva de histerese característica.

3.8 MEDIDAS ÓPTICAS

O experimento de transmissividade óptica foi realizado utilizando uma lâmina de vidro usada em microscópios ópticos com um revestimento de nanopartículas de VO_2(M1). O conjunto foi aquecido e a transmissividade foi obtida com o fotoespectrômetro da Ocean Optics USB sob monitoramento da temperatura usando um termopar do tipo K. A análise foi realizada aquecendo a amostra entre 298 K e 358 K, com intervalos de temperatura de 5 K entre cada medida.

3.9 MEDIDAS DE TRASMISSIVIDADE DE LUZ

Lâminas de vidro recobertas por aglomerados de nanopartículas também foram usadas para investigação do efeito termocrômico. O experimento foi realizado medindo a transmissividade com um fotoespectrômetro da Ocean Optics USB monitorando a temperatura da lâmina de vidro, que foi aquecida por uma lâmpada incandescente, com um termopar do tipo K. As medidas foram realizadas aquecendo a amostra entre 298 K e 358 K, com intervalos de temperatura de 5 K entre cada medida. A contribuição da transmissividade da lâmina de vidro sem o revestimento das nanopartículas foi medido e extraído do sinal obtido com as amostras.

3.10 TRATAMENTOS DE DADOS, AJUSTES E SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Os modos vibracionais Raman observados experimentalmente foram comparados com os dados disponíveis na literatura e foram simulados utilizando softwares livre abertos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT – do inglês *Density Functional Theory*).

Os cálculos de primeiros princípios baseados na DFT foram implementados utilizando o código computacional de fonte aberta Quantum Espresso (GIANOZZI, 2009). As células unitárias para o cálculo de ambas as fases do VO_2 foram construídas utilizando os parâmetros das redes experimentais. Para a fase VO_2(M1) foi utilizado o grupo espacial 14 (P21/c) com a = 0,57430 nm, b = 0,45170 nm, c = 0,53750 nm e β = 122,6°. Neste caso, as coordenadas atômicas do VO_2(M1) são V (0,2420, 0,9750, 0,02500), O (0,1000, 0,2100, 0,2000) e O (0,3900, 0,6900, 0,2900). Na fase VO_2(R), que pertence ao grupo espacial 136 (P42/mnm), foram utilizados os parâmetros de rede a = 0,45983 nm e c = 0,28514 nm. As coordenadas atômicas do

VO_2(R) são V (0,0000, 0,0000, 0,0000) e O (0,6999, 0,6999, 0,0000). As energias de correlação de troca foram tratadas de acordo com a aproximação generalizada do gradiente com Perdew-Burke-Ernzerhof funcional para sólidos (GGA-PBEsol) (PERDEW *et al*, 2008). As interações elétron-íon foram modeladas com pseudo-potenciais de Vanderbilt com a conservação de normas optimizadas escalar-relativísticas (HAMANN, 2013). Os estados dos elétrons foram expandidos em ondas planas com um corte de energia de 75 Ry e 600 Ry para a densidade de carga. A integração da zona Brillouin foi realizada com uma rede recíproca de 7x7x7 pontos em k para o VO_2(M1) e com uma rede recíproca de 7x7x12 pontos em k para o VO_2(R). O limiar de convergência de auto-consistência foi melhor do que 10^{-9} Ry (lembrando que 1 Ry = 13,6 eV). Para o cálculo dos modos vibracionais Raman-ativos, o limiar de convergência de auto-consistência foi melhor do que 10^{-12} Ry. Foram utilizadas as regras de seleção disponíveis no módulo cálculo do Quantum Espresso que incluem a soma simples dos modos acústicos translacional e três modos de translação mais um modo acústico de rotação que são impostos para correção dos elementos diagonais da matriz dinâmica. Estes cálculos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. José Varalda do Departamento de Física da UFPR com o apoio do Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho - disponibiliza recursos computacionais na UFPR.

Os espectros EXAFS foram tratados e simulados usando espalhamento múltiplo completo para duas estruturas cristalinas VO_2(M1) e VO_2(R) usando o código FEFF (ZABINSKY et al. 1995) e, em seguida, mediante ajustes dos dados com o programa Artemis (RAVEL e NEWVILLE, 2005). As estruturas consideradas nas simulações, com raio de 0,5 nm, foram a estrutura monoclínica (fase M1) para os dados de temperatura ambiente (300 K) e a estrutura do tipo rutila (fase R) para os dados de alta temperatura (360 K). As simulações revelam uma componente espectral que contém principalmente contribuições de espalhamento V-O com 6 átomos de oxigênio a distâncias ligeiramente diferentes do absorvedor de vanádio. Uma segunda componente espectral é composta principalmente por contribuições de espalhamento V-V, embora contenha contribuições de caminhos de dispersão V-O. As análises de normalização dos espectros e as simulações foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Ismael Leandro Graff do Departamento de Física da UFPR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

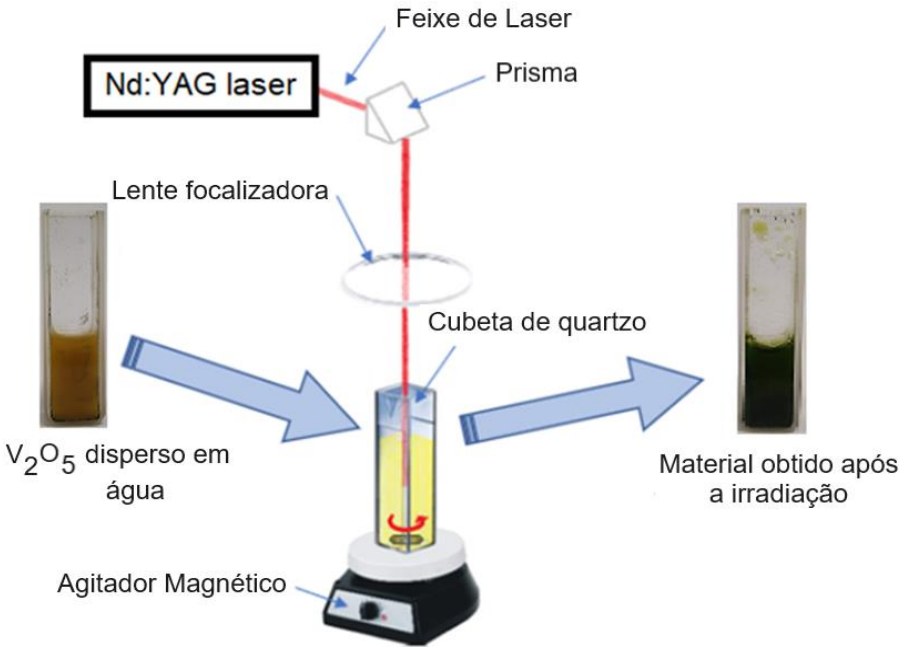
4.1 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE VO_2

A eficiência média da conversão do V_2O_5 em VO_2 na água pela irradiação à laser é obtida como sendo aproximadamente 0,08 mg/J para λ = 1064 nm e 0,15 mg/J para λ = 532 nm. Destaca-se que a quantidade total de precursor V_2O_5 é totalmente convertida em nanoestruturas de VO_2 após o tempo de exposição. Devido ao seu elevado estado de oxidação, o V_2O_5 é tanto um óxido anfotérico como um agente oxidante, razão pela qual é amplamente utilizado como catalisador industrial. Na água, dissolve-se ligeiramente para dar uma solução ácida de cor amarelo-pálida. Após a irradiação à laser, obtém-se uma solução cinzenta estável. Esta solução pode conter uma mistura de óxidos de vanádio. No entanto, conforme os resultados apresentados e discutidos nas subseções seguintes através de análises por difração de raios X, absorção de raios X e espectroscopia Raman realizadas antes e após os procedimentos da irradiação à laser, não indicam fases intermediárias, cujos resultados após o tratamento térmico são condizentes com a fase monoclínica M1 do VO_2. Antes da estabilização, os resultados não nos permitem obter uma identificação de fases conclusiva devido à ausência de ordenamento cristalino. Análises conclusivas são obtidas após a estabilização da fase VO_2(M1) que ocorre somente após tratamento térmico em alto vácuo em temperaturas acima de 770 K. Este tratamento térmico é essencial para que ocorra a transição de diferentes fases previamente existentes para a fase M1 cristalina. Após tratamento em vácuo, as nanopartículas de VO_2 mostram-se estabilizadas, não apresentando qualquer alteração significativa quando deixadas ao ambiente atmosférico por vários meses.

Já o material produzido quando seco ao ambiente tende a reverter progressivamente a fase V_2O_5. Igualmente, tratamentos térmicos do material irradiado quando realizados ao ar ou mesmo em câmaras com pré-vácuo contendo pressões parciais de oxigênio e água na faixa de 10^{-4} Torr, levam a nanopartículas VO_2 instáveis que revertem progressivamente para a fase V_2O_5 quando deixadas ao ambiente em período de tempo de algumas horas.

A configuração experimental utilizada para converter a solução precursora V_2O_5 em nanopartículas de VO_2, utilizando o método de irradiação à laser pulsada, é esquematicamente mostrada na Figura 18.

Figura 18 – Ilustração esquemática da configuração experimental utilizada para produzir nanopartículas utilizando o método de irradiação à laser pulsado a partir da solução aquosa de V_2O_5 precursora. São mostradas fotografias dos frascos contendo pó comercial V_2O_5 dissolvido em soluções aquosas e a solução em cinza metálico resultante após a exposição ao laser por 10 min.

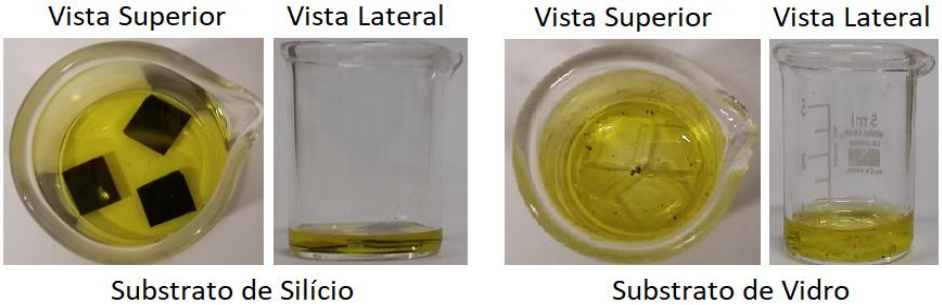


Fonte: O autor (2023)

Após o processo de irradiação, a solução que se torna cinza metálica foi colocada em contato com a superfície de substratos de vidro e silício. Para isso, os substratos foram colocados no fundo de um béquer que continha a solução, de tal forma que a solução cobrisse completamente os substratos. O béquer, com os substratos e a solução, quando colocado em uma mufla, passam por um processo de secagem durante 24 h em temperatura de 333 K. O mesmo processo também foi realizado com a solução precursora para análises pré e pós-tratamento térmico. A Figura 19 mostra as amostras precursoras antes do processo de secagem.

Após o processo de secagem, o tratamento térmico das amostras é realizado em uma câmara de alto-vácuo com pressão de base de 10^{-7} mbar durante 240 min. Nos processos de tratamento térmico foram usadas temperaturas 773 K e 873 K.

Figura 19 – Amostras precursoras pré secagem em substratos de vidro e silício



Fonte: O autor (2023)

Como já mencionado, ao serem tratadas termicamente em vácuo, estas amostras passam a apresentar elevada estabilidade química, permanecendo na fase VO_2(M1), seja sob exposição ao ar ou até mesmo com a reimersão em água bidestilada por tempos prolongados de vários meses. Para cada lote de nanopartículas produzidas, foram depositadas 10 amostras, sendo cinco depositadas em vidro e cinco depositadas em silício. Das cinco amostras depositadas no vidro, três passaram por tratamento térmico e duas foram depositadas após a irradiação à laser, sem o tratamento térmico. Das cinco amostras depositadas no silício, três passaram por tratamento térmico e duas foram depositadas após o processo de irradiação à laser, ou seja, não foram submetidas ao tratamento térmico.

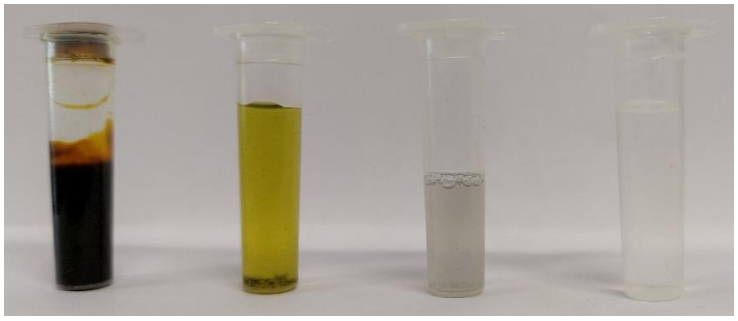
Foram produzidos quatro lotes de nanopartículas, variando o comprimento de onda, o tempo de ablação e a temperatura de tratamento térmico realizado em pressão de base de 10^{-7} Torr, conforme representado na Tabela 2. Os resultados, análises e discussões dos resultados das nanopartículas de VO_2 obtidas através da irradiação à laser da solução aquosa de V_2O_5 e posterior tratamento térmico em vácuo são apresentadas nos subcapítulos seguintes.

Tabela 2 – Identificação dos lotes de amostras de nanopartículas produzidas e dos tempos de irradiação (t_{IRR}) e temperatura e de tratamento térmico (T_{TT}).

Lote	λ (nm)	t_{IRR} (min)	T_{TT} (K)
01	1064 e 532	10	773
02	1064	10	773
03	1064 e 532	60	873
04	532	60	873

A estabilidade das nanopartículas após a reimersão em água bidestilada está demonstrada na Figura 20. No eppendorf 1, temos o material do lote 3 obtido imediatamente após o processo de ablação. Ao misturarmos uma quantidade desse material com água bidestilada, ele retorna para a cor amarela (eppendorf 2), que é a coloração característica do V_2O_5, ou seja, retornou para o material precursor. No eppendorf 3, temos o material do lote 3 reimerso em água bidestilada após o tratamento térmico em vácuo e, como ilustrado na Figura 20, a coloração fica em tom de cinza, característico do VO_2, o que mostra a estabilidade desta fase com a reimiersão na água bidestilada. O eppendorf de número 4 contém apenas água bidestilada para controle e melhor comparação com o eppendorf 3.

Figura 20 – Representação da estabilidade da amostra após o tratamento térmico com a reimersão em água bidestilada



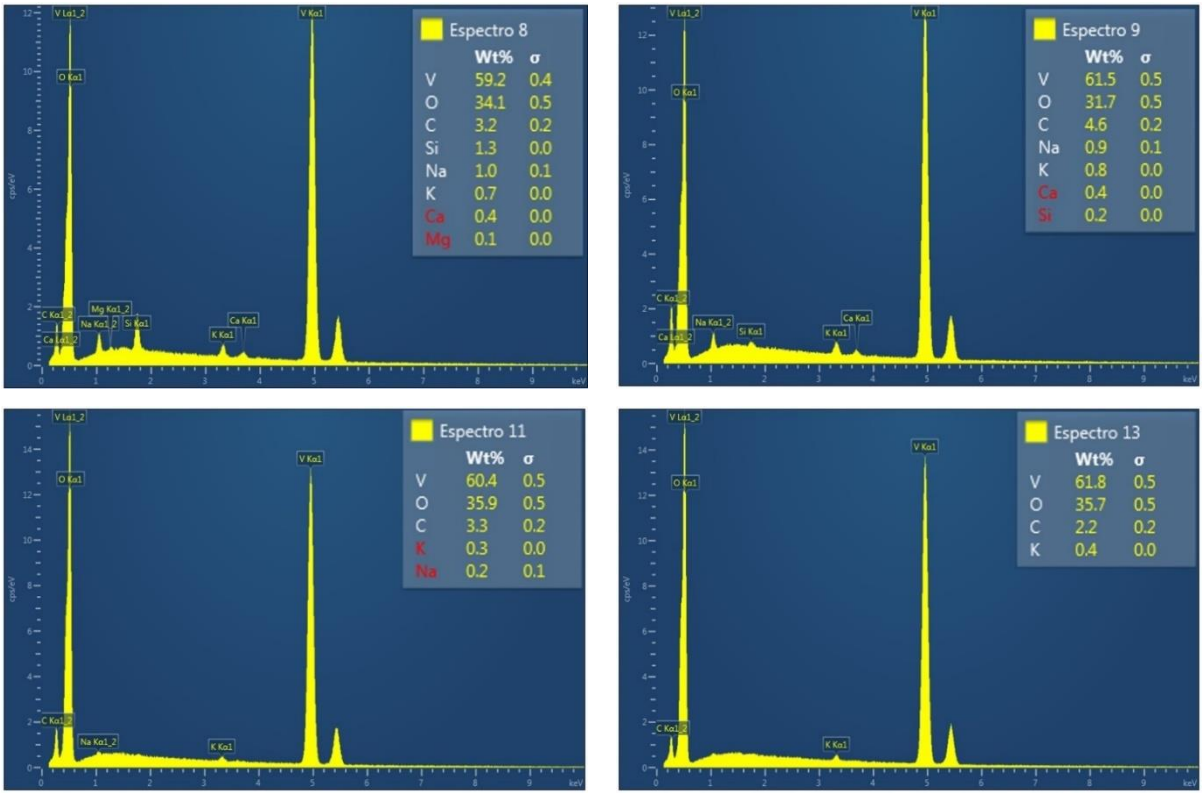
Fonte: O autor (2023)

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A estequiometria das amostras do lote 01 foi obtida mediante análises EDS com médias feitas em ao menos dois pontos representativos das micrografias MEV das amostras. Foram também selecionadas duas imagens de amostras tratadas, sendo uma amostra em substrato de vidro e outra em substrato de silício, totalizando quatro pontos de análise de EDS adicionais. O mesmo procedimento foi realizado com as amostras não tratadas termicamente.

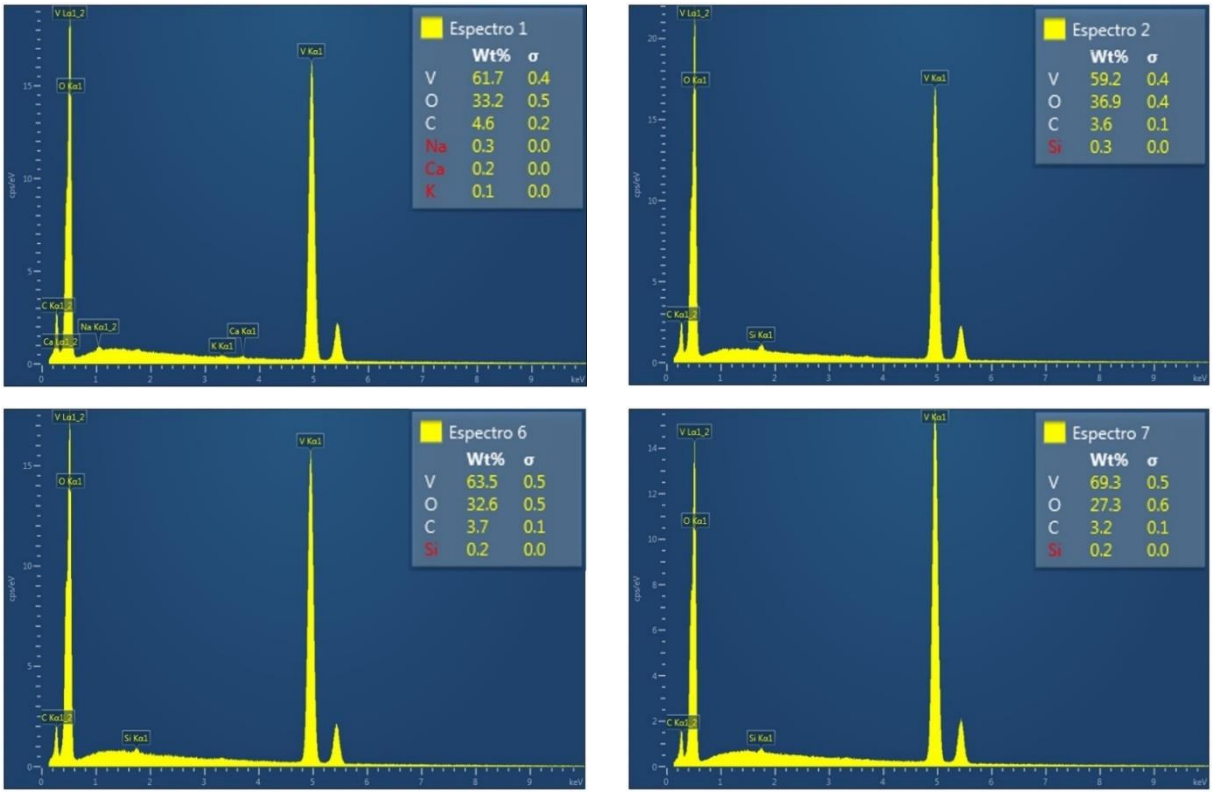
Análises EDS representativas são apresentados nas Figuras 21 e 22. A Figura 21 são das amostras não tratadas, com uma proporção entre os átomos de Vanádio e Oxigênio de 2:5 ± 0,1. Na Figura 22 estão apresentados os resultados obtidos para as amostras que passaram por tratamento térmico, cuja estequiometria indica uma proporção V:O de 1:2 ± 0,1.

Figura 21 – EDS das amostras pré-tratamento térmico



Fonte: O autor (2022)

Figura 22 – EDS das amostras após tratamento térmico



Fonte: O autor (2022)

No conjunto de análises EDS foram identificados traços de Carbono (C), Sódio (Na), Cálcio (Ca), Potássio (K), Manganês (Mn) e Silício (Si). Os elementos C, Na, Ca, K e Mn, pela pequena proporção que se apresentam nas amostras, são devido à lâmina de vidro e resíduos que podem estar associados à vidraria ou à água bidestilada utilizada durante a preparação da amostra. Já o Si é proveniente do próprio substrato utilizado.

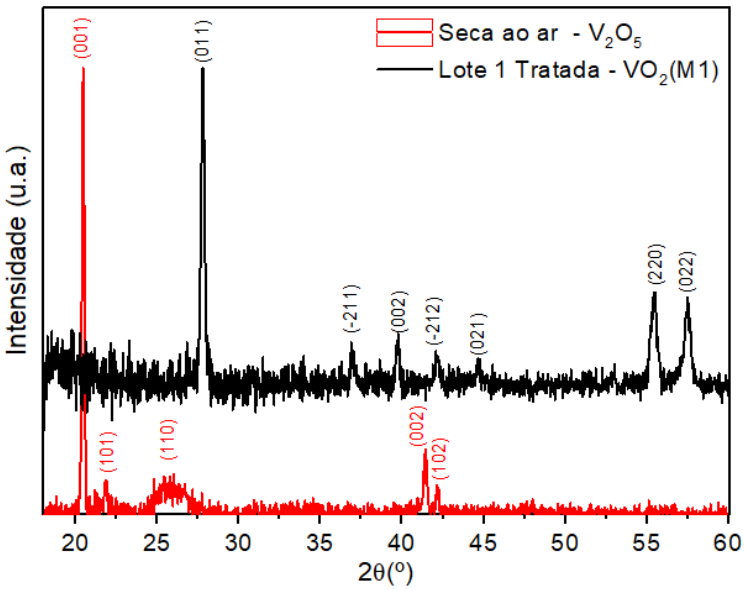
Claramente, as análises EDS das amostras preparadas sobre substratos de silício indicam um recobrimento de nanopartículas bastante uniforme que inibe a detecção dos elétrons provenientes do silício e um baixo teor de contaminantes. Essa análise preliminar é importante para identificar a uniformidade do recobrimento pela técnica de secagem dos substratos recobertos pela solução com nanopartículas quando deixados no fundo do recipiente de vidro. Estes revestimentos foram utilizados para confirmar a estequiometria antes e após os procedimentos de irradiação a laser e dar continuidade aos demais experimentos e produção dos demais lotes.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas (XRD) obtidos a partir da amostra da precursora V_2O_5 (linha sólida vermelha) e dos aglomerados de nanopartículas resultantes da irradiação a laser do lote 1 (linha sólida preta) após tratamento térmico em vácuo (10^{-7} mbar a 773 K durante 240 min), são mostrados na Figura 23.

A partir da identificação dos espaçamentos interplanares correspondentes às reflexões de Bragg que aparecem no difratograma destacado na curva vermelha do filme do material precursor (antes da irradiação), verificamos que os dados são compatíveis com o relatado na ficha catalográfica JCPDS número 41-1426 da fase cristalina ortorrômbica V_2O_5 com parâmetros de rede a = 11,5628 Å, b = 3,6581 Å e c = 4,3791 Å. Notavelmente, a reflexão de Bragg correspondente a reflexão de Bragg (001) é bastante intensa e estreita comparativamente a reflexão de Bragg (110) que é muito menos intenso e mais largo no caso do depósito de V_2O_5. Este resultado indica a formação de material policristalino texturizado, onde os cristalitos apresentam um comprimento de coerência muito maior na direção cristalográfica (001) comparativamente a direção (110). Ou seja, particulados cristalinos com geometria do tipo acicular (agulhas), mais alongado na direção cristalográfica (001).

Figura 23 – Padrões XRD obtidos de depósitos extraídos da solução precursora V_2O_5 e das suspensões de nanopartículas após seu recozimento em vácuo.



Fonte: O autor (2022)

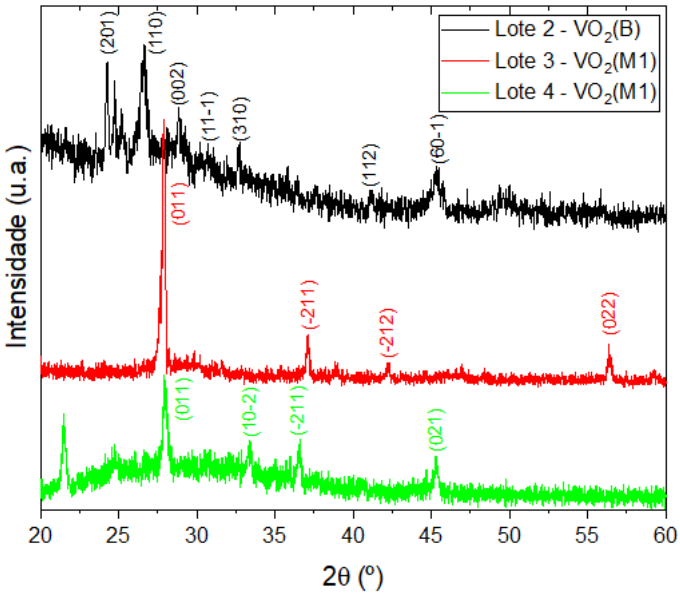
As reflexões Bragg do material irradiado (pós-recozimento) foram indexadas como VO_2(M1), a fase monoclínica (Grupo espacial 14 ou P21/c), conforme a ficha cristalográfica JCPDS 43-1051. Neste caso, os parâmetros de rede são *a* = 5,7517 Å, *b* = 4,5378 Å e *c* = 5,3825 Å, com β = 122,64º. O padrão XRD não revela outros óxidos de vanádio. Em especial, a ausência das fases VO_2(M2), VO_2(B), V_6O_{13} e V_2O_5 (LI *et al.*, 2009; ALIE *et al.*, 2014; POPURI *et al.*, 2013) indicam que o método de síntese utilizado resultou em VO_2(M1) de alta pureza e sem fases secundárias comumente encontradas em amostra produzidas por outras técnicas.

A Figura 24 apresenta os difratogramas das amostras obtidas nos lotes 2, 3 e 4 após o tratamento térmico realizado a 773 K no lote 2 e 873 K nos lotes 3 e 4.

As identificações das reflexões de Bragg observadas no difratograma do lote 2 (linha sólida preta na Figura 24) são condizentes com os dados relatados na a ficha cristalográfica ICSD 196175 que indica a presença da fase monoclínica do VO_2(B), com os parâmetros de rede *a* = 12,041 Å, *b* = 3,689 Å e *c* = 6,430 Å e ângulo β = 106,95º. Fica evidente que neste segundo lote não ocorreu a formação da fase M1, apesar do tempo de irradiação e os parâmetros do tratamento térmico serem iguais aos do lote 1. A existência das duas fases para a mesma faixa de temperatura de tratamento térmico também é relatada por outros autores em

configurações experimentais diferentes (POPURI *et al.*, 2013; SHIBUYA E SAWA, 2015).

Figura 24 – Padrões XRD obtidos de depósitos extraídos dos lotes 2 (linha sólida preta), 3 (linha sólida vermelha) e lote 4 (linha sólida verde) após recozimento.



Fonte: O autor (2023)

Os difratogramas referentes aos lotes 3 (linha sólida vermelha) e 4 (linha sólida verde) também são mostrados na Figura 24. As reflexões de Bragg encontradas são similares aquelas obtidas no lote 1, sendo indexados com os dados da ficha cristalográfica JCPDS 43-1051. Portanto, nesta faixa de temperatura de tratamento térmico temos a estabilização da fase M1. No lote 3, não existem evidências de outras fases intermediárias. A existência da reflexão de Bragg em 2θ em ~21,5º que aparece no difratograma do lote 4, pode ser atribuída a uma impureza, cristalização na lâmina de vidro ou ainda outra fase intermediária de óxido de vanádio não identificada. Ainda em relação ao lote 4, observamos a existência de uma região no difratograma que indica presença de uma contribuição amorfa entre 2θ = 20º e 40º que deve ser relativa ao substrato do vidro. Este resultado indica a proximidade do limite térmico para o substrato de vidro recoberto com as nanopartículas, que neste lote também não foi suficiente espesso ou uniforme.

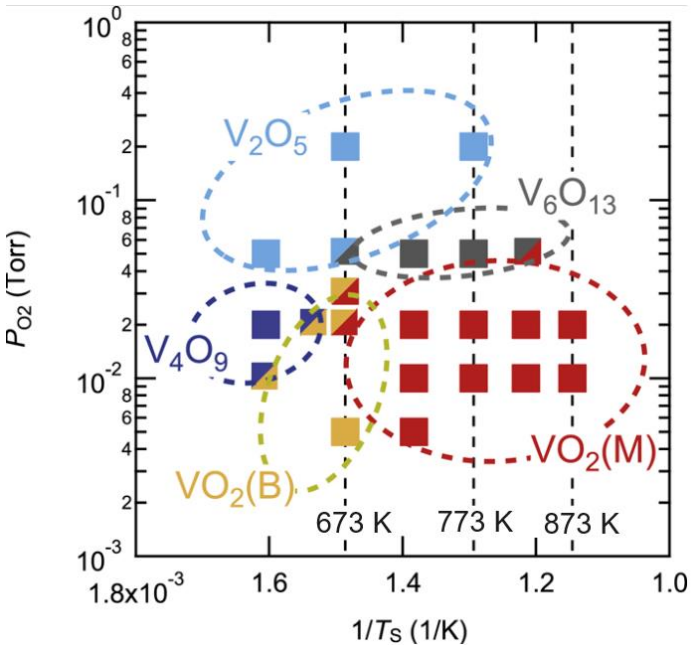
Utilizando a Equação de Scherrer (Eq. 2), foram estimados os diâmetros dos cristalitos dos quatro lotes, e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Estimativa de tamanho de cristalitos através da Equação de Scherrer.

Lote	D (nm)
01	34,2
02	61,2
03	27,6
04	24,3

A Figura 25 apresenta resultados de outros grupos de pesquisa que são similares aos observados nos quatro lotes produzidos, indicando a coexistência das fases M1 e B e a existência apenas na fase M1 em temperaturas maiores.

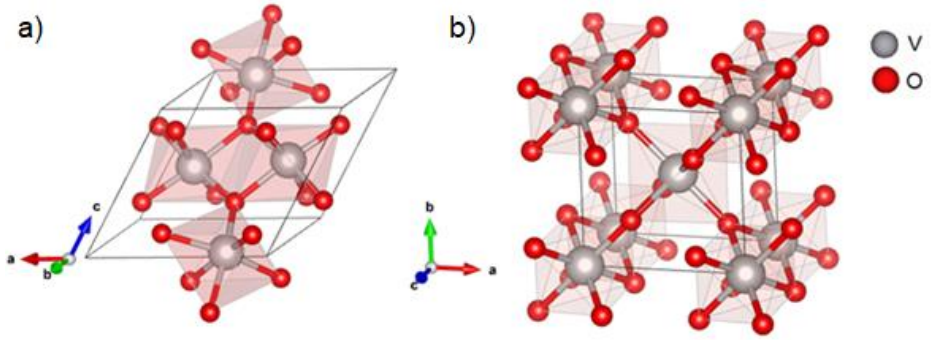
Figura 25 – Coexistência de fases em função da temperatura e pressão de oxigênio.



Fonte: Adaptado de Shibuya e Sawa (2015)

A estrutura monoclínica do VO_2(M1) pertencente ao grupo espacial P21/c baseia-se em átomos de vanádio posicionados em octaedros de átomos de oxigênio distorcidos alinhados ao longo de duas direções perpendiculares, como mostrado na Figura 26a. Existem duas distâncias diferentes entre os átomos de vanádio devido ao emparelhamento de dois centros V^{4+}-V^{4+} ao longo do eixo *c*.

Figura 26 – Representação poliedral da rede cristalina das fases monoclínica (M1) e rutila (R) do VO_2. O mecanismo de transição de fase estrutural é baseado na aproximação em que predominam as relações cristalográficas dadas por a(M1) ↔ 2c(R), b(M1) ↔ a(R) e c(M1) ↔ b(R) − c(R).



Fonte: O autor (2022)

Por outro lado, o grupo espacial P42/mnm da rutila tetragonal VO_2(R) é altamente simétrico e os átomos de vanádio estão no centro do octaedro regular de oxigênios, como mostrado na Figura 26b. Na fase monoclínica M1 são observados dois conjuntos distintos de distâncias de ligação V-V ao longo da direção do eixo *c*, com valores de 0,265 nm e 0,312 nm que são decorrentes do emparelhamento e inclinação dos octaedros VO_6. Já na fase rutila, apenas uma distância de 0,304 nm é observada nas ligações V-V.

As análises XRD permitem identificar as estruturas cristalinas antes e após o processo de formação de nanopartículas por irradiação à laser com a subsequente estabilização da fase VO_2 (M1) mediante tratamento térmico em vácuo. O feixe laser que interage com partículas V_2O_5 hidratadas convertendo-as em VO_2 envolve um processo hidrotérmico com a redução de precursores de óxido de vanádio sob diferentes atmosferas, pressões e temperaturas. A estrutura cristalina do V_2O_5 hidratado que consiste em camadas de octaedros com compartilhamento de lados e cantos ao longo dos planos *ab*, pode evoluir rapidamente a algumas centenas de graus acima da temperatura ambiente para o VO_2(B) monoclínico, que consiste em duas unidades de octaedros com compartilhamento de bordas. Nesta rota é facilitada a evolução do polimorfo VO_2(B) monoclínico para o VO_2(M1) monoclínico, no qual o eixo principal do octaedro de oxigênio pode ser alinhado ao longo de duas direções perpendiculares (POPURI *et al.*, 2013). No entanto, a alteração estequiométrica deve envolver processos em várias etapas separados no tempo e no espaço. Esta transformação de fase é ativada pela absorção da energia do laser

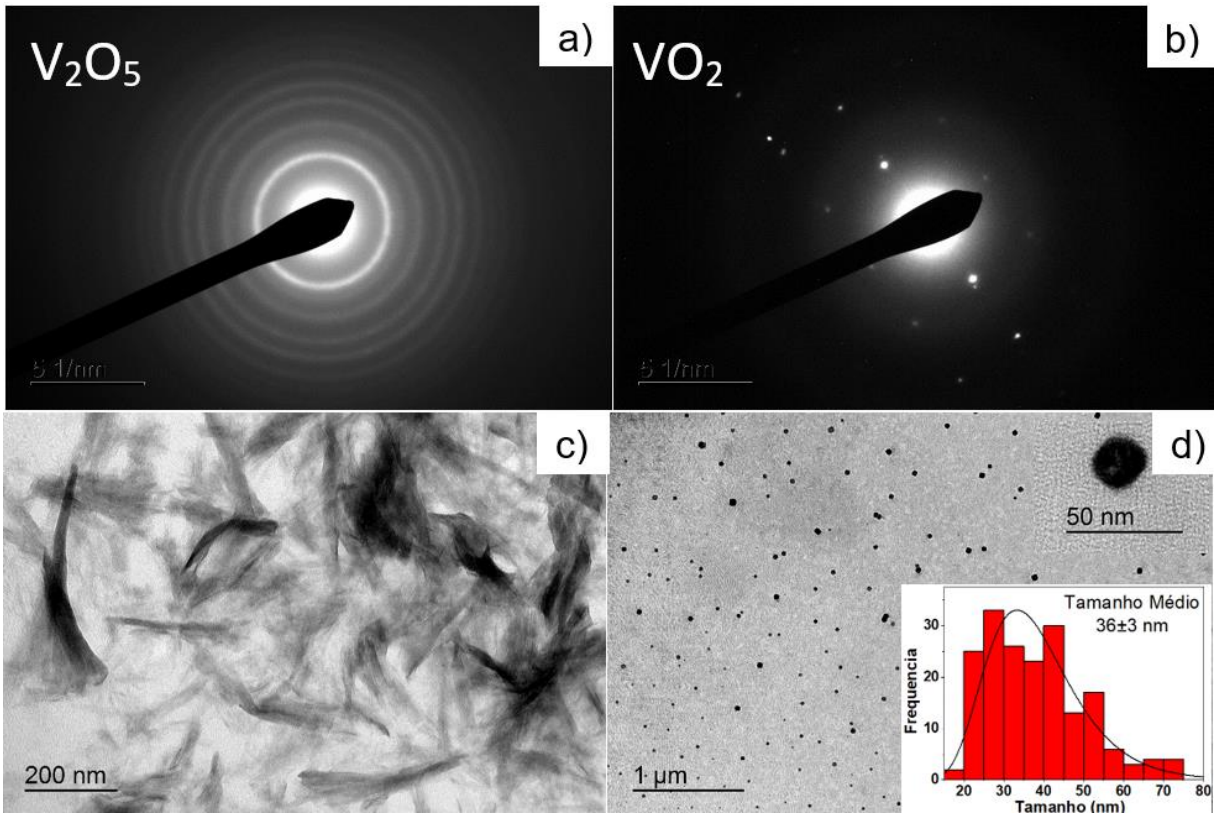
em cascatas de processos de Bremsstrahlung inverso e de fotoionização. Ambos desempenham papéis complexos (HOU *et al*., 2013; ZHU *et al*., 2020; ZOU *et al.*, 2019; CHOI *et al*., 2018; CAO *et al.*, 2016) que não iremos discutir nesta tese pois exigem medidas *in situ* e em tempo real com sondas locais durante a irradiação à laser. Tais investigações poderiam ser implementadas em trabalhos futuros através de análises *in situ* de difração e absorção de raios X utilizando instalações com fonte de Luz Síncrotron.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A morfologia e estrutura cristalina das partículas encontradas na solução aquosa precursora de V_2O_5 e na dispersão de nanopartículas resultantes produzidas por irradiação à laser e após tratamento térmico em vácuo foram investigadas utilizando análises de microscopia eletrônica de transmissão.

O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED do inglês *selected area electron diffraction*) obtido a partir do produto da solução precursora V_2O_5 seca ao ar é mostrado na Figura 27a. Nela, observamos vários anéis de difração do material policristalino V_2O_5 que estão diretamente associados à presença das nanoestruturas observadas na micrografia MET de campo claro mostrada na Figura 27c. Os anéis de difração observados na Figura 27a são indexados de dentro para fora como (110), (400), (002), (600), (601), e (103), conforme relatado na ficha JCPDS número 41-1426. De acordo com o padrão SAED, as nanoestruturas apresentam geometria peculiar de V_2O_5 nanocristalino que exibem o anel de difração mais intenso correspondente ao plano (110) e nenhuma evidência de anel de difração de elétrons atribuído ao plano (001). Este resultado, combinado com o padrão XRD mostrado na Figura 23, confirma a indicação de que as nanoestruturas adotam uma geometria acicular de agulhas longas que se estendem ao longo da direção (001) e são confinadas lateralmente por planos (110). De fato, a morfologia acicular das nanoestruturas corresponde à morfologia de equilíbrio normalmente observada para partículas de óxido de vanádio contendo íons V^{5+} na superfície, que são lateralmente confinadas por superfícies (110) que são os planos de terminação mais estáveis (BARRA *et al.*, 2021).

Figura 27 – Padrão SAED obtido por aglomerados de nanoestruturas para (a) a solução precursora V_2O_5 e (b) os depósitos de nanopartículas extraídas da solução irradiada do lote 1 após o tratamento térmico em vácuo. As imagens de campo claro da MET mostradas em (c) e (d) correspondem às regiões contendo aglomerados de nanoestruturas que geram os padrões SAED mostrados em (a) e (b), respectivamente. Duas imagens estão inseridas na micrografia mostrada em (d), uma com um zoom mostrando a morfologia facetada das nanopartículas de VO_2 (inserção superior) e um histograma da distribuição de diâmetro das nanopartículas da região analisada (inserção inferior).



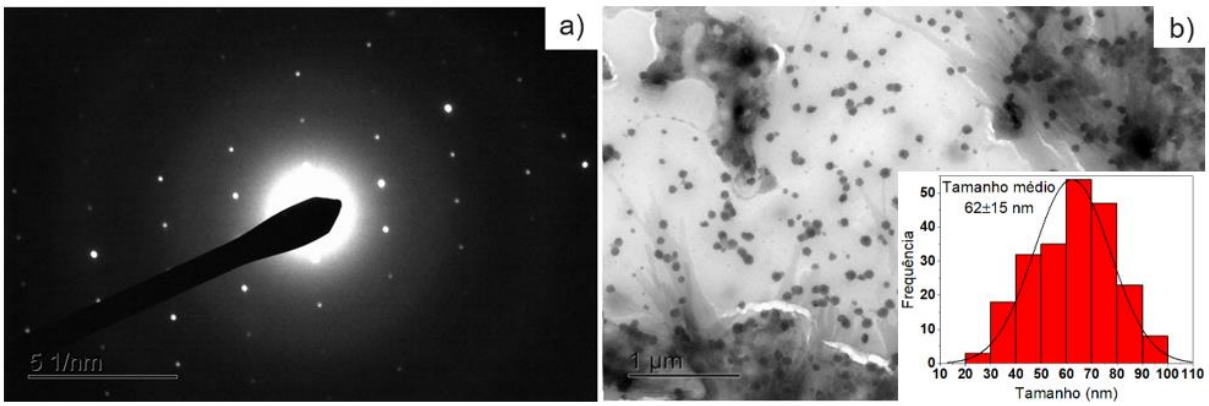
Fonte: O autor (2022)

A Figura 27b mostra o padrão SAED obtido de regiões contendo algumas nanopartículas do lote 1 dispersas, cuja superfície revela um contorno facetado com vértices arredondados, como mostra a inserção superior na Figura 27d. Os pontos de difração e o seu padrão de simetria podem ser indexados como correspondendo ao plano (011) do VO_2(M1) com espaçamento interplanar de 0,31 nm, que também são observados em outros estudos experimentais (CEZAR *et al.*, 2011; POWELL *et al.*, 2015). No lado direito da Figura 27d são mostradas duas inserções. Uma delas mostra o contorno retangular tipicamente visto em nanopartículas individuais e a outra mostra um histograma da distribuição de diâmetro obtido da análise detalhada de mais de 200 nanopartículas do lote 1 contidas numa mesma região de amostragem da micrografia de uma amostra que é representativa desse conjunto de amostras produzidas. O diâmetro médio das nanopartículas extraído da análise que

usa a distribuição estatística log-normal é de (36 ± 3) nm, um valor semelhante ao relatado por outros grupos de pesquisa que produziram nanopartículas de VO_2 por outros métodos (BARRA *et al*., 2021; LI *et al.*, 2020).

O padrão SAED obtido para as nanopartículas de VO_2 produzidas do lote 2 é apresentado na Figura 28a. Os pontos de difração e padrões de simetria podem ser indexados ao plano (010) do VO_2(B), com espaçamento interplanar de 0,36 nm e ângulo β de 106º, o que corrobora os padrões de difração de raios X mostrados na Figura 24 (linha sólida preta). A análise da distribuição de diâmetro de mais de 200 nanopartículas obtidas da mesma região da amostra está representada na inserção da Figura 28b. O resultado apresenta uma distribuição estatística normal, com um diâmetro médio de nanopartículas de (62 ± 15) nm. Com os dados da distribuição de diâmetro das nanopartículas e, comparando com os dados do lote 1 cujo tempo de ablação foi o mesmo, é possível observar que a utilização dos dois comprimentos de onda (1064 nm e 532 nm no lote 1) produz nanopartículas com diâmetro médio menor do que a utilização de apenas um comprimento de onda (1064 nm no lote 2).

Figura 28 – (a) Padrão SAED obtido a partir dos aglomerados de nanoestruturas obtidas no lote 2 após o tratamento térmico em vácuo. A imagem de campo claro da MET mostrada em (b) corresponde à região contendo aglomerados de nanoestruturas que geram os padrões SAED mostrados em (a). A imagem inserida na micrografia mostrada em (b) apresenta o histograma da distribuição de diâmetro das nanopartículas contidas na região analisada.

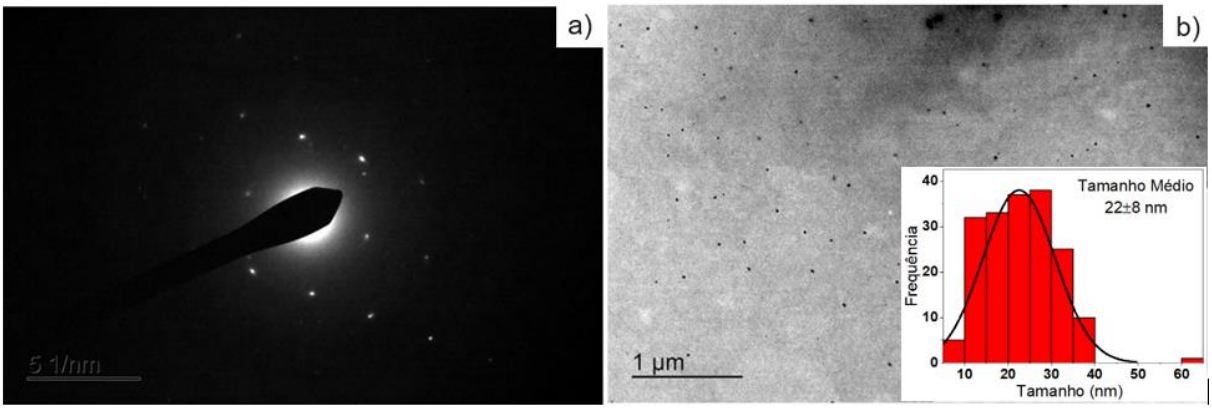


Fonte: O autor (2023)

A Figura 29a mostra o padrão SAED obtido para as nanopartículas do lote 3 de amostras. Pelo padrão de simetria dos pontos de difração é possível indexar ao plano (110) do VO_2(M1), com espaçamento interplanar de 0,35 nm, similares ao obtido no lote 1 e a evidência do ângulo β = 120º. A inserção na Figura 29b mostra um histograma obtido da análise de mais de 200 nanopartículas contidas na mesma

região da amostra. O diâmetro médio das nanopartículas foi obtido com a análise de uma distribuição estatística normal, resultando em um diâmetro médio de (22 ± 8) nm.

Figura 29 – (a) Padrão SAED obtido a partir de aglomerados de nanopartículas extraídas da solução irradiada do lote 3 após o tratamento térmico em vácuo. A imagem de campo claro da MET mostrada em (b) corresponde à região contendo aglomerados de nanoestruturas que geram o padrão SAED mostrado em (a). A inserção na micrografia mostrada em (b) apresenta o histograma da distribuição normal de diâmetro das nanopartículas da região analisada.



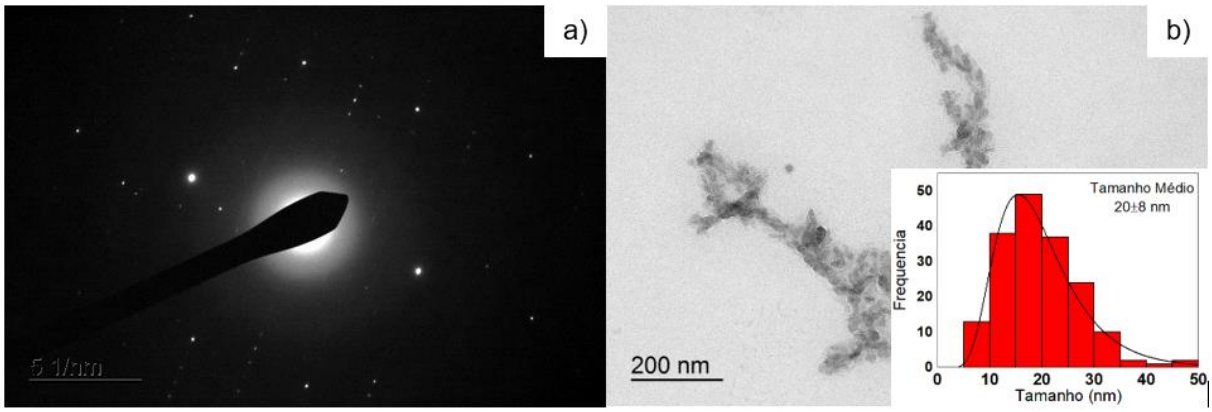
Fonte: O autor (2023)

A Figura 30a mostra o padrão SAED obtido para as nanopartículas do lote 4 de amostras. Pelo padrão de simetria dos pontos de difração é possível indexar ao plano (110) do VO_2(M1), com espaçamento interplanar de 0,31 nm, similares ao obtido nos lotes 1 e 3. A Figura 30b contém a inserção do histograma obtido da análise de mais de 200 nanopartículas obtidas de duas regiões da amostra. O diâmetro médio das nanopartículas foi obtido com a distribuição estatística log-normal, resultando em um diâmetro médio de (20 ± 8) nm. As nanopartículas deste lote apresentam uma menor dispersão de diâmetro, como observado nos lotes anteriores. Este resultado indica a influência do uso específico do comprimento de onda de 532 nm. As nanopartículas dos lotes 3 e 4 foram obtidas após 60 min de ablação e tiveram diâmetros médios similares. Assim, a relação entre o tempo de irradiação e o diâmetro das nanopartículas também se mostra um parâmetro de controle do diâmetro das nanopartículas de VO_2.

As distribuições de diâmetro para os quatro lotes obtidas através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão estão, dentro da incerteza, de

acordo com as estimativas obtidas pela análise dos difratogramas calculados com a Equação de Scherrer, conforme resultados apresentados anteriormente na Tabela 3.

Figura 30 – (a) Padrão SAED obtido a partir de aglomerados de nanoestruturas extraídas da solução irradiada do lote 4 após o tratamento térmico em vácuo. A imagem de campo claro da MET mostrada em (b) corresponde à região contendo aglomerados de nanoestruturas que geram o padrão SAED mostrado em (a). A inserção na micrografia mostrada em (b) apresenta o histograma da distribuição log-normal de diâmetro das nanopartículas da região analisada.



Fonte: O autor (2023)

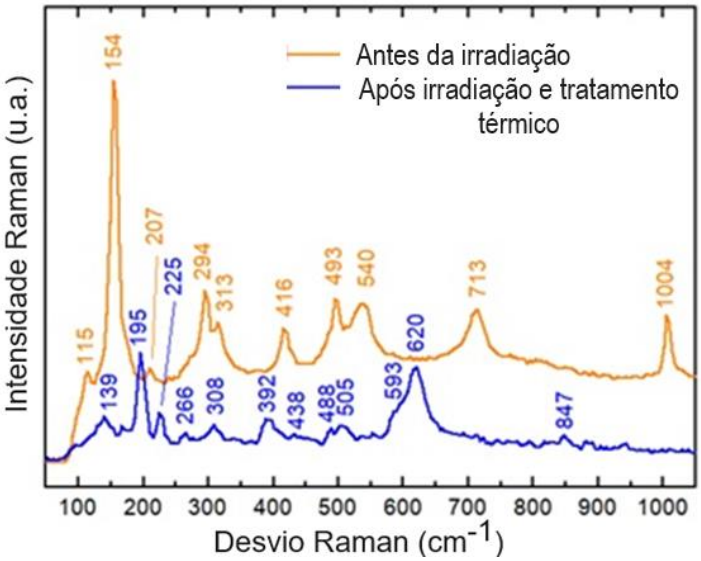
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para identificar diferentes fases estáveis e metaestáveis de óxidos de vanádio e tem uma extensa base de dados na literatura (SCHVETS *et al.*, 2019) que foi utilizada para demonstrar a conversão completa de V_2O_5 em VO_2 após a irradiação à laser. Os espectros Raman da solução precursora e da dispersão irradiada por laser do lote 1 são mostrados na Figura 31.

Estudos de espectroscopia Raman revelam que um filme fino de óxido de vanádio pode ser facilmente convertido em V_2O_5 por exposição as condições ambientais normais, mas existem pelo menos seis polimorfos de V_2O_5; a saber, α-V_2O_5, β-V_2O_5, γ′-V_2O_5, ζ-V_2O_5, e ε′-V_2O_5. O mais comum é a α-V_2O_5, que se cristaliza no grupo espacial ortorrômbico Pmmn e é descrita como uma série de cadeias paralelas V_2O_5 que correm ao longo do eixo *b* em que o segmento de cadeia contém duas ligações paralelas V═O(1) vanadila ligadas por uma ponte V-O(3)-V. Entretanto, as pontes V-O(2)-V formam elos entre estes segmentos e as camadas de tais cadeias são empilhadas perpendicularmente ao eixo *c*. Apenas esta estrutura

particular está associada a 21 modos Raman-ativos conhecidos (SCHVETS *et al.*, 2019).

Figura 31 – Espectro Raman da solução precursora (linha sólida laranja) e das nanopartículas do Lote 01 produzidas após a irradiação à laser e tratamento térmico (linha sólida azul)



Fonte: O autor (2022)

Vários estudos de espectroscopia Raman sobre grupos de óxidos de compostos V_2O_5 encontram-se na literatura (SCHVETS *et al.*, 2019; GILSON *et al.*, 1973; SANCHEZ *et al.*, 1982; LEE *et al*., 2003). A ordem de curto alcance no amorfo V_2O_5 é quase a mesma que na fase ortorrômbica V_2O_5 devido à presença de cristais nanométricos e a ordem de curto alcance ser quase a mesma em ambas as fases. Em ambas, se encontra uma pirâmide VO_5 com um curto V≡O com tripla ligação entre o vanádio e o oxigênio apical cuja solvatação em água foi observada em soluções coloidais (SANCHEZ *et al.*, 1982). A principal diferença entre os espectros Raman de V_2O_5 amorfo e cristalino são os componentes espectrais estreitos em cerca de 300-380 cm^{-1}, que não são observados no espectro de V_2O_5 amorfo. Além disso, a banda de 700 cm^{-1} no V_2O_5 cristalino é modificada, deslocando-se para frequências Raman mais elevadas. A estrutura ortorrômbica do V_2O_5 mostra um pico Raman de alta frequência de cerca de 1000 cm^{-1}, que é atribuído ao modo de estiramento do oxigênio limítrofe V=O, que resulta do oxigênio não partilhado (LEE *et al*., 2003). O óxido amorfo é extremamente sensível à água e pode mesmo ser dissolvido na água para dar um gel de pentóxido de vanádio, no qual se observa um enfraquecimento das ligações V-O devido à formação de ligações V-OH_2 (PETROV

e YAKOVLEV, 2002). Para o V_2O_5 em soluções coloidais e gel, as principais características são a atenuação e alargamento dos componentes vibracionais de cerca de 300-380 cm^{-1} juntamente com a modificação da banda a 700 cm^{-1}, o que leva a uma nova banda cujos componentes são atribuídos a uma dupla ligação V=O junto a um modo de estiramento V-OH_2. Todas estas características não são observadas no espectro Raman mostrado na Figura 31 (linha laranja sólida).

Apesar dos modos Raman ativos (7Ag + 3B1g + 7B2g + 4B3g) calculados serem observados com desvios de frequência Raman de até 10 cm^{-1} (equivalente a 0,00124 eV) acima dos valores médios relatados na literatura (cuja dispersão é superior a 10 cm^{-1}) (SCHVETS *et al.*, 2019), as principais características do espectro Raman mostradas na Figura 31 podem ser atribuídas à estrutura ortorrômbica do V_2O_5 (grupo espacial de Pmmm, número 47). Portanto, nossos resultados experimentais corroboram trabalhos prévios de revisão bastante completos (SCHVETS *et al.*, 2019; SANCHEZ *et al.*, 1982; LEE *et al*., 2003).

Os modos vibracionais dependem de muitos fatores, não simplesmente da estequiometria exata, mas também das inomogeneidades e microestrutura, sendo um grande desafio avaliar os pequenos desvios e modificações dos modos e bandas vibracionais. Destaca-se, no entanto, que as bandas de vibração de baixa frequência de cerca de 154 cm^{-1} são notavelmente estreitas e intensas, o que é indicativo da presença de desordem no composto policristalino do V_2O_5 (SANCHEZ *et al.*, 1982).

Observa-se um espectro Raman completamente diferente para as nanopartículas resultantes da irradiação à laser, também deixados ao ar para secar, como mostra a Figura 31. Claramente, a irradiação a laser altera drasticamente a estrutura cristalina do material, refletindo em alterações nas linhas e bandas vibracionais do espectro Raman dos subprodutos que se formam, sem evidência da precipitação de partículas grandes (> 80 nm). A solução precursora amarela é completamente convertida em dispersão cinzenta, indicando que ocorreu mudança de fase e sem evidência de precipitação por ação da gravidade. Uma comparação direta dos modos e bandas vibracionais com os dados Raman disponíveis na literatura (SCHVETS *et al.*, 2019) nos permite concluir que o espectro Raman mostrado na Figura 31 (linha sólida azul) é bastante semelhante ao relatado para as amostras de VO_2 monofásicas. Embora algumas linhas de V_2O_5 estejam muito próximas das linhas de VO_2 (por exemplo, 141, 196, 305, e 490 cm^{-1}), o espectro Raman mostrado na Figura 31 (linha sólida azul) pode ser atribuído ao VO_2 com

estrutura cristalina monoclínica. Tal conclusão é obtida utilizando uma coleção robusta de dados disponíveis na literatura (SCHVETS *et al.*, 2019; PETROV e YAKOVLEV, 2002; SCHILBE, 2002). Reforçam esta conclusão os modos Raman ativos (9Ag + 9Bg) que são observados com desvios Raman inferiores a 3 cm^{-1} dos valores atribuídos ao VO_2(M1) com estrutura monoclínica de baixa simetria correspondente ao grupo espacial número 14 ou P21/c (SCHVETS *et al.*, 2019).

Os cálculos Raman implementados na aproximação dipolar com o código Quantum Espresso são consistentes com a literatura, dando origem aos modos Raman ativos da fase M1 de baixa temperatura no ponto Γ (centro da Zona de Brillouin da célula primitiva no espaço recíproco) em diferentes simetrias. No total, são previstos nove modos de simetria A e nove modos de B, que são simétricos e antissimétricos relativamente à rotação do eixo principal, respectivamente. Além disso, as posições de pico principais correspondentes à fase M1 são consistentes com os resultados experimentais atribuídos aos fônons A_u a ~517 cm^{-1} e ~620 cm^{-1}, observados a ~518 cm^{-1} e ~637 cm^{-1}, respectivamente. O modo vibracional observado em ~139 cm^{-1} é reportado como modo A_g a ~141 cm^{-1} em alguns trabalhos (BASU *et al*., 2020; SCHILBE, 2002) e não é reproduzido pelos cálculos vibracionais no Quantum Espresso. Os modos Raman calculados a 188 cm^{-1} e 214 cm^{-1} são atribuídos à vibração dos átomos de V ao longo e perpendicular à cadeia V-V na fase VO_2(M1), respectivamente. Estes resultados estão razoavelmente próximos aos modos vibracionais observados a 196 cm^{-1} e 227 cm^{-1}, respectivamente. Uma vez que os átomos de V formam pares (dímeros) alternadamente e inclinam-se ao longo das cadeias V-V na fase M1, temos que o volume da célula unitária seja o dobro da célula da fase R em que a separação V-V é de 0,286 nm. (BASU *et al*., 2020). Tais mudanças de frequência ou deslocamentos para os modos Raman poderiam implicar na presença de tensionamentos mecânicos ao longo das cadeias de V que poderiam ser decorrentes da estabilização da fase M1 em nanopartículas de VO_2. Ou seja, efeitos de baixa dimensionalidade não levados em conta nos cálculos do Quantum Espresso. Os modos vibracionais observados em 308 cm^{-1}, 391 cm^{-1} e 507 cm^{-1} são também reproduzidos pelos cálculos realizados, como os modos B_u em 307 cm^{-1}, 387 cm^{-1} e 517 cm^{-1}, respectivamente. Finalmente, o modo Raman calculado em 620 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento V-O, que é observado exatamente a 620 cm^{-1}, indicando que o comprimento da ligação V-O permanece, aproximadamente,

inalterado comparativamente ao VO_2 de amostras macroscópicas. Portanto, os cálculos vibracionais *ab initio* para os modos Raman ativos são comparáveis e estão em muito bom acordo com os valores dos modos vibracionais disponíveis na literatura mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação entre os modos vibracionais Raman observados para VO_2(M1) e obtidos por cálculos vibracionais *ab initio* com o código Quantum Espresso.

Schilbe (2002)		Zaghriouia *et al*. (2015)		Jung *et al.* (2016)		Presente Trabalho	
Picos (cm^{-1})	Modos	Picos (cm^{-1})	Modos	Picos (cm^{-1})	Modos	Picos (cm^{-1})	Modos
						119	B_g
		138	B_g				
149		144	A_g	137	A_g	146	A_g
						171	B_g
199	A_g	195	A_g	193	A_g	185	A_g
225	A_g	222	A_g	222	A_g	223	A_g
259	B_g	262	B_g	259	B_g	260	B_g
265	B_g	265	B_g				
313	A_g	308	A_g	308	A_g	311	B_g
339	B_g	338	A_g	336	B_g	336	B_g
						359	A_g
						364	B_g
392	A_g	382	A_g	385	B_g	374	B_g
395	B_g	400	B_g	394	A_g	413	B_g
444	B_g	441	B_g	441	B_g		
						451	A_g
453	B_g	452	B_g			453	B_g
489	B_g	482	B_g				
503	A_g	500	A_g	498	A_g		
595	A_g	582	A_g	584	B_g	581	A_g
618	A_g	619	A_g	615	A_g	608	B_g
						632	A_g
						647	A_g
670	B_g	663	B_g	662	B_g		
						776	B_g
830	B_g	824	B_g	822	B_g		

Fonte: O autor (2022)

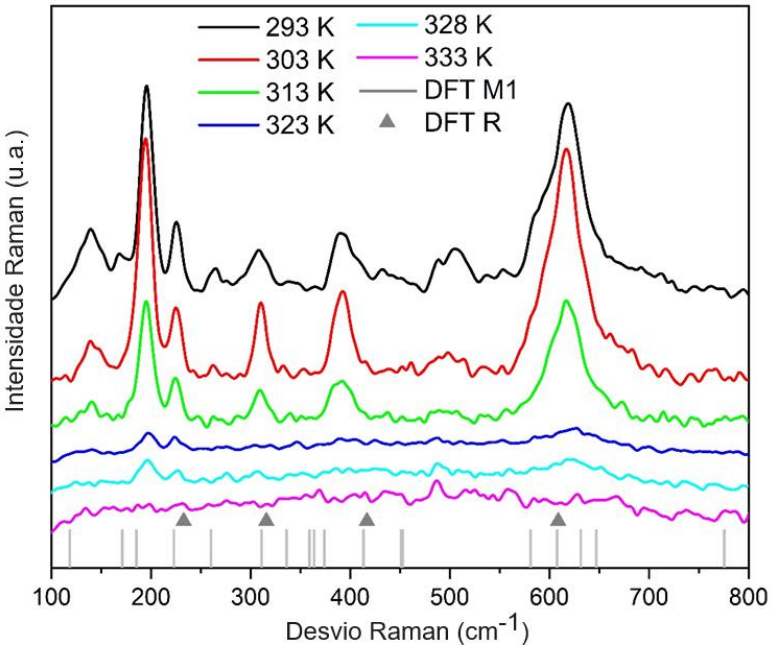
É importante lembrar que, como o V^{5+} substitui o V^{4+}, dois O^{2-} nos ápices de cada octaedro aproximam-se um do outro, resultando numa redução do comprimento da ligação V-O (CHEN e FAN, 2009). Este mecanismo de modulação da deformação relacionado com a presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina é em parte intrínseco, devido à ocorrência de vacância de oxigênio ser um defeito nativo nos óxidos de vanádio.

De um modo geral, as mudanças nas frequências Raman dos modos vibracionais observados são consistentes com a distorção da estrutura molecular na estrutura cristalina M1 na qual o íon V^{4+} é posicionado no centro do octaedro que

constitui os átomos de oxigênio. Na fase M1, os eixos principais do octaedro são dirigidos perpendicularmente ao plano (110) da rede cristalina. Nesta disposição atômica, cada átomo de V partilhou os seus quatro elétrons com seis átomos de O vizinhos e cada átomo de O atrai elétrons adjacentes fornecidos por três átomos de V mais próximos.

É consensual que a fase isolante a baixa temperatura sofre uma transição MIT através de distorção estrutural devido ao acoplamento spin-fônon. Espera-se, portanto, que o tamanho finito das nanopartículas aumente a fragmentação das cadeias V-V na nanoescala, aumentando assim a presença de sítios de V vazios sem vizinhos mais próximos. Assim, a redução dimensional das cadeias de V e a presença de átomos de V que adquirem valência maior do que 4+ devido a defeitos (vacâncias que criam sítios V^{5+} d^0 como vizinhos mais próximos) podem ter uma influência importante nas temperaturas de transição de fase estrutural (SPT) e transformação metal-isolante (MIT) nas nanopartículas de VO_2.

Figura 32 – Dependência da temperatura dos espectros Raman de aglomerados de nanopartículas de VO_2 produzidas e estabilizadas por recozimento térmico em alto vácuo. Os espectros são mostrados arbitrariamente espaçados para uma melhor visualização comparativa. Na parte inferior do conjunto de espectros são mostrados os modos vibracionais Raman-ativos cálculos usando o Quantum Espresso para as fases M1 e R como barras cinzentas e triângulos sólidos cinzas, respectivamente.



Fonte: O autor (2022)

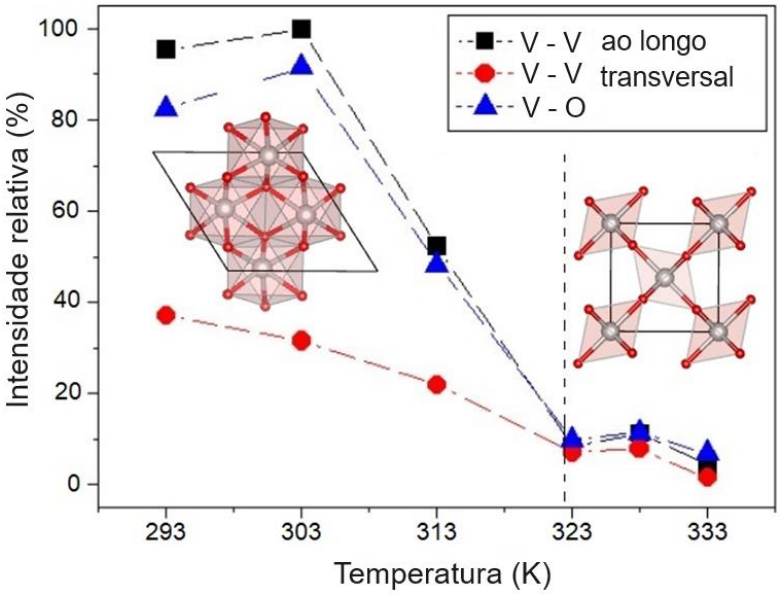
A dependência da temperatura dos espectros Raman de aglomerados de nanopartículas de VO_2 após a sua estabilização por recozimento térmico em alto vácuo é apresentada na Figura 32. Os modos vibracionais Raman ativos das fases M1 e R obtidos nos cálculos *ab initio* são mostrados na parte inferior dos espectros Raman exibidos na Figura 32 como barras verticais cinzas e triângulos sólidos cinzas, respectivamente. Um acordo bastante razoável é observado na comparação dos resultados experimentais e computacionais. Os modos vibracionais calculados mostram desvios inferiores a 8 cm^{-1} em relação aos valores observados experimentalmente e relatados na literatura, conforme é mostrado na Tabela 4. Mesmo os desvios significativos em alguns modos podem ser considerados razoáveis lembrando que os cálculos realizados não levam em consideração a presença da defeitos e a redução de dimensionalidade.

A alta simetria da estrutura tetragonal do VO_2(R) e o seu comportamento condutor resulta numa diminuição global dos modos Raman ativos das espécies químicas. Como esperado, dentro da aproximação dipolar usada nos cálculos com o Quantum Espresso, todos os modos vibracionais Raman ativos são progressivamente atenuados pelo aumento da temperatura após 303 K, como mostra a Figura 33.

Os dados Raman medidos em várias temperaturas para as nanopartículas de VO_2 são apresentados nas Figuras 32 e 33 e revelam uma redução acentuada da intensidade dos picos Raman acima da temperatura de 303 K, indicando a evolução das transformações SPT e MIT. Em especial, a intensidade dos modos Raman em 196 cm^{-1} (V-V cadeia transversal), 391 cm^{-1} (V-O) e 618 cm^{-1} (V-V ao longo da cadeia) diminuem, que podem indicar a transição da estrutura da fase monoclínica de baixa temperatura (M1) para a fase rutila de alta temperatura (R) que se estabelece nesta temperatura. Aumentando ainda mais a temperatura, todos os modos Raman diminuem progressivamente e desaparecem acima dos 328 K, sem manifestar quaisquer desvios significativos das frequências Raman dos picos pertencentes à fase M1. Isto sugere que todo o conjunto de nanopartículas com distribuição de diâmetros entre 20 e 70 nm tem a tendência de se transformar da fase M1 para a fase R ao redor de 323 K. Esta temperatura é cerca de 17 K mais baixa do que a observada em amostras macroscópicas de VO_2 (T_{MIT} = 341 ± 2 K) (ZHANG *et al*., 2015; LIU *et al.*, 2015). As nanoestruturas normalmente estabilizam a fase R totalmente metálica em temperaturas mais baixas do que as relatadas para

amostras macroscópicas de VO_2. Além disso, nanoestruturas tendem a não exibir a formação de fase M2 intermediária durante a transição (ZHANG *et al*., 2015). No presente estudo isto também ocorre, e apenas os espectros Raman medidos a 293 K mostrados na Figura 32 revelam um pequeno componente espectral de cerca de 430 cm^{-1} e 630 cm^{-1}, que podem ser atribuídos à fase M2. No entanto, os cálculos do DFT revelam que estes mesmos modos vibracionais Raman ativos também podem ser atribuídos à fase VO_2 (M1).

Figura 33 – Dependência da amplitude do sinal Raman com a temperatura referente aos três modos vibracionais específicos dos pares atômicos V-V paralelos e perpendiculares às cadeias lineares que se estendem ao longo do eixo cristalográfico *c* e pares V-O. São mostradas as células unitárias das fases M1 e R. A temperatura de transição é indicada por uma linha vertical tracejada.

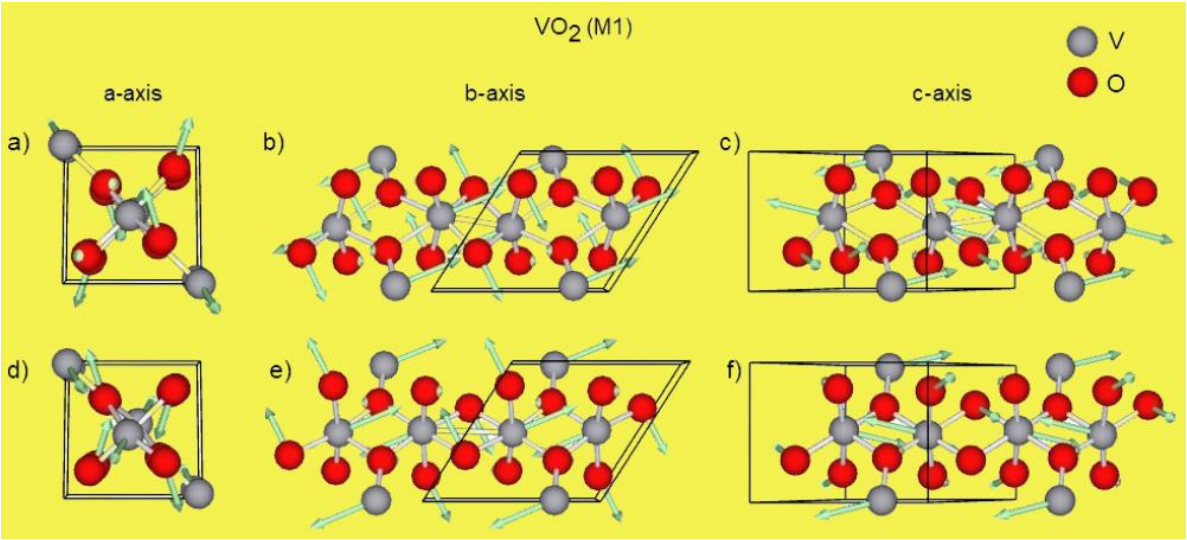


Fonte: O autor (2022)

A rápida atenuação dos principais picos Raman com aumento da temperatura observada na Figura 33 corrobora a interpretação de que a fase VO_2(M1) sofreu transformação, que pode estar associada à fase VO_2(R). Ademais, os resultados Raman não indicam evidência da formação da fase M2 intermediária que é relatada na transição da fase M1 para a fase R através da estabilização por tensões de tração resultantes de cristais de VO_2 tensionados ou vinculados a substratos, bem como em amostras com muitos defeitos estequiométricos acompanhados pela variação dos parâmetros de rede (ZHANG *et al*., 2011; HONG *et al.*, 2013; CAO *et al.*, 2010; ZHANG *et al*., 2009; JONES *et al*., 2010).

Os modos vibracionais Raman obtidos a partir de cálculos *ab initio* podem gerar simulações da dinâmica vibracional. Fazendo uso deste recurso computacional, foram gerados instantâneos que podem ser visualizados ao longo dos três eixos cristalográficos das fases M1 e R nas Figuras 34 e 35, respectivamente. As células unitárias estendidas são indicadas por linhas sólidas nas figuras que servem para melhor visualizar os modos de vibrações atômicas coletivas. A direção e amplitude dos movimentos vibracionais dos átomos são respectivamente indicados pela orientação e tamanho das setas, que são representativas das forças que atuam sobre os átomos. As Figuras 34a, 34b, e 34c mostram os instantes[1] captados quando os átomos V e O na fase M1 se encontram em amplitudes de vibração máxima. Os instantes nas Figuras 34d, 34e e 34f mostram as imagens capturadas com os deslocamentos atômicos em oposição de fase. Da mesma forma, as Figuras 35a a 35c e 315 a 315 mostram os instantes[2] correspondentes às configurações atômicas sob amplitude máxima de desvio das suas posições de equilíbrio na fase R.

Figura 34 – Representação esquemática de instantes correspondentes aos máximos deslocamentos (setas verdes) coletivos de átomos posicionados em planos cristalinos em modos vibracionais Raman ativos quando visualizados ao longo dos três principais eixos cristalográficos da fase M1. A análise dos modos vibracionais foi feita com a ajuda do software *Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer*[3].

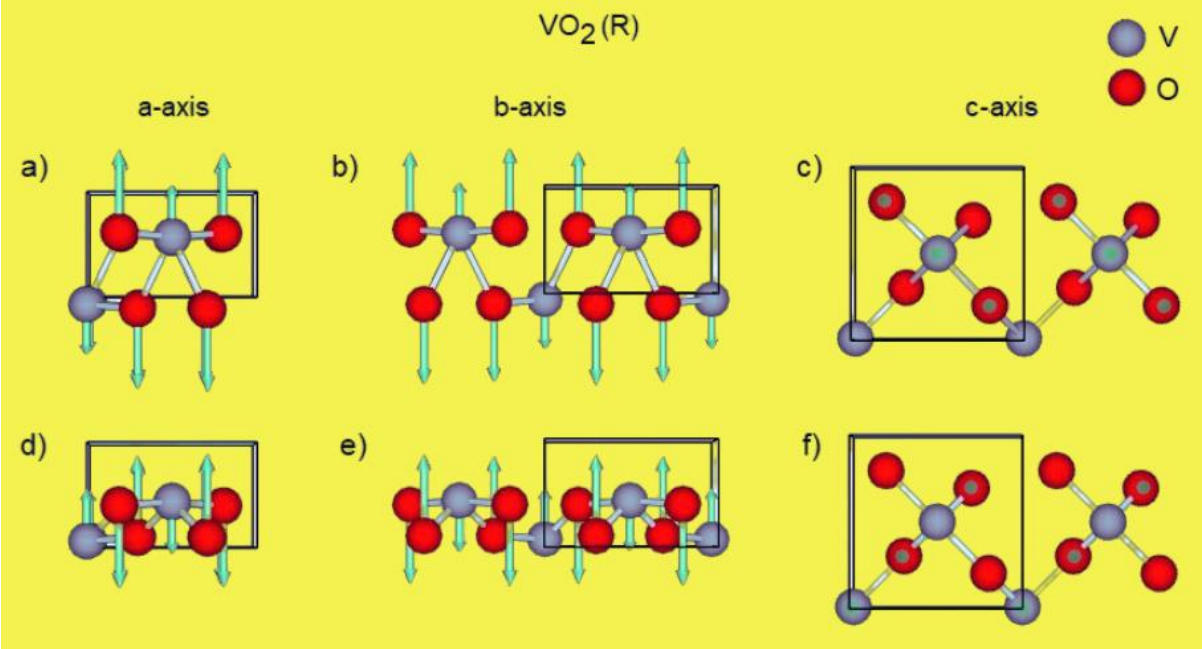


Fonte: O autor (2022)

---

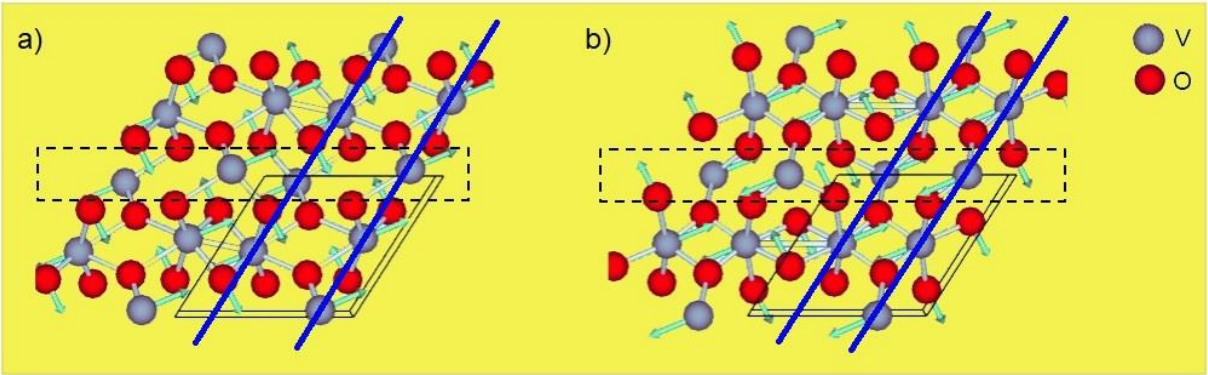
[1] Vídeo com o movimento da fase VO_2(M1): https://youtu.be/YVcA2zLq0A8
[2] Vídeo com o movimento da fase VO_2(R): https://youtu.be/EgmU813RYOk
[3] SNEHAL, K.; PIZZI, G.; SOHIER, T.; MIRANDA, H. Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer https://interactivephonon.materialscloud.io/.

Figura 35 – Representação esquemática de instantes correspondentes aos máximos deslocamentos (setas verdes) coletivos de átomos posicionados em planos cristalinos em modos vibracionais Raman ativos quando visualizados ao longo dos três principais eixos cristalográficos da fase R. A análise dos modos vibracionais foi feita com a ajuda do software *Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer*[1].



Fonte: O autor (2022)

Figura 36 – Instantâneo dos movimentos longitudinal e transversal em zigue-zague dos pares V-V conforme visualizadas ao longo do eixo *b* na fase M1. O movimento coletivo dos átomos ao longo dos retângulos pontilhados e das linhas azuis são detalhados no texto. A análise dos modos vibracionais foi feita com a ajuda do *Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer*[1].



Fonte: O autor (2022)

[1] SNEHAL, K.; PIZZI, G.; SOHIER, T.; MIRANDA, H. Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer https://interactivephonon.materialscloud.io/.

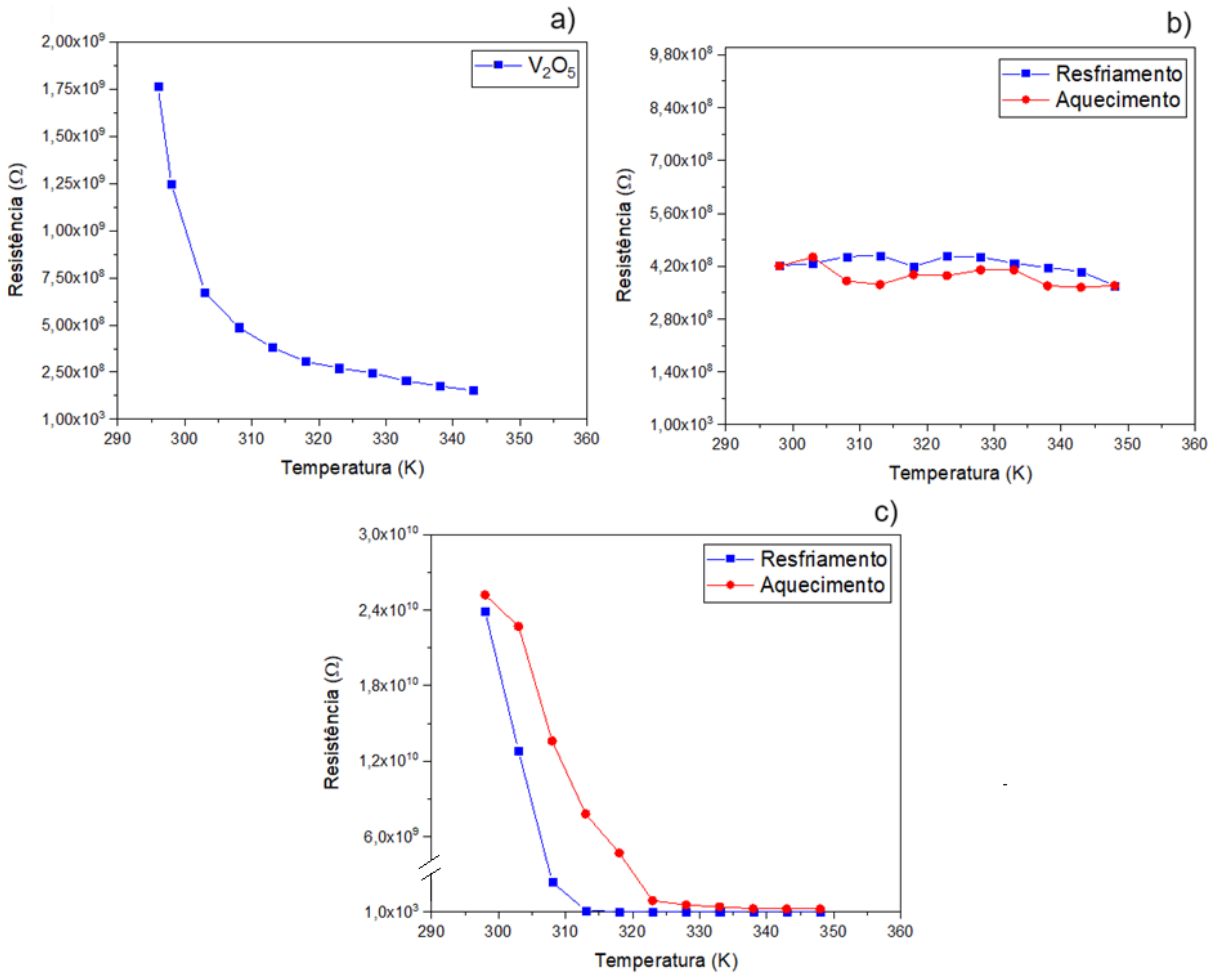
A Figura 36 mostra o movimento coletivo de pares de átomos de vanádio na fase M1, que pode ser descrito como um movimento em zigue-zague. O modo Raman ativo vibracional em 618 cm^{-1}, específico das ligações V–V ao longo da cadeia, desempenha um papel crucial na transformação da fase M1 para a fase R, quando o aumento da temperatura reforça as flutuações térmicas (BELOZEROV *et al*., 2012; YUAN *et al.*, 2012; ZHU e SCHWINGENSCHLOGL, 2012; BASU *et al*., 2020).

O movimento em zigue-zague dos pares V–V é indicado ao longo do retângulo pontilhado na Figura 36a. Este zigue-zague é praticamente suprimido na Figura 36 quando as forças que atuam sobre os átomos V são dirigidas de forma oposta (oposição de fase de vibração) ao observado na Figura 36a. Ao longo das duas linhas azuis apresentadas nas Figuras 36a e 36b, é possível identificar os padrões de direção da força atuando nos átomos de V que se repetem ao longo das linhas paralelas. Todos os átomos de V posicionados na mesma linha têm forças semelhantes, enquanto na linha adjacente as forças estão na direção oposta, repetindo este padrão sucessivamente. Tais resultados sugerem que o movimento em zigue-zague dos pares V-V no plano cristalográfico *ac*, juntamente com a quebra da simetria nas partículas nanométricas são cruciais para promover a redução conjunta das temperaturas MIT e SPT. Efetivamente, a redução de tamanho das cadeias em nanopartículas cristalinas tende a facilitar os movimentos coletivos ocorrem em conjunto em relação a manutenção destes dentro dos volumes macroscópicos com defeitos aleatoriamente distribuídos.

4.6 MEDIDAS ELÉTRICAS

Com o intuito de verificar a transição de fase metal-isolante de forma complementar, foram realizadas medidas de resistência elétrica em amostras consistindo em grandes aglomerados de nanopartículas. Os testes foram realizados revestindo substratos de vidro com aglomerados densos de pó do material precursor (V_2O_5) e de aglomerados de nanopartículas dos lotes 2 (VO_2(B)) e 3 (VO_2(M1)). As áreas contendo estes aglomerados formaram uma região quadrada com 1 mm de aresta.

Figura 37 – Resistência elétrica entre os contatos em lados opostos de um quadrado de 1x1 mm² de nanopartículas de (a) V_2O_5, (b) VO_2(B) e (c) VO_2(M1)



Fonte: O autor (2023)

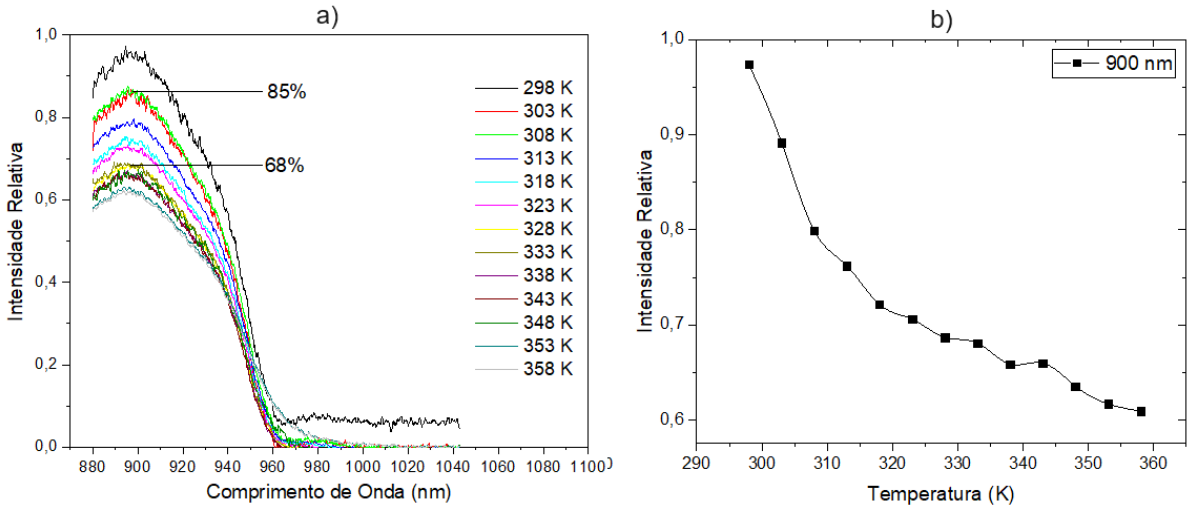
Na Figura 37a são mostrados os resultados das medidas elétricas realizadas. Para o material precursor, V_2O_5, por se tratar de um material meramente semicondutor, não apresenta histerese característica. Para a amostra de V_2O_5, observa-se uma redução da resistência elétrica por quadrado com o aumento de temperatura, passando de $1{,}8 \times 10^9$ Ω, em 293 K, para $1{,}5 \times 10^8$ Ω, em 343 K. No caso da amostra do lote 2, VO_2(B), como apresentado na Figura 37b, praticamente não houve variação na resistência elétrica por quadrado, resultando em média uma resistência por quadrado de 4×10^8 Ω, mostrando que nesta faixa de temperatura não ocorreu nenhuma transição de fase. Na Figura 37c, temos a medida obtida para a amostra do lote 3, com nanopartículas de VO_2 na fase M1. Neste caso, é possível perceber uma variação de resistência elétrica por quadrado significativa. Ela varia de $2{,}5 \times 10^{10}$ Ω, em 293 K, para $5{,}9 \times 10^4$ Ω, em 343 K. Temos uma variação de

resistência elétrica por quadrado de 6 ordens de grandeza, confirmando a ocorrência da transição metal-isolante nas nanopartículas de VO_2. As curvas de aquecimento e resfriamento apresentam uma histerese de aproximadamente 8 K. O alargamento da curva de histerese para medidas elétricas com aglomerados nanopartículas é esperado devido à redução de defeitos em comparação ao volume dos grãos (LOPEZ *et al*, 2004). Grãos maiores atuam como sítios de nucleação para a transição heterogênea, reduzindo a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição MIT (APPAVOO *et al*, 2012). Portanto, os resultados das medidas elétricas confirmam a transição MIT já colocada em evidência nas medidas Raman.

4.7 MEDIDAS ÓPTICAS

Umas das propriedades do VO_2(M1) é sua alta refletividade em comprimentos de onda na faixa do infravermelho (IR), que o torna promissor para uso em janelas inteligentes. Para analisar os efeitos da refletividade na região do IR nas nanopartículas de VO_2(M1) do lote 3, foram realizados testes de transmissividade no IR próximo, utilizando como parâmetro de análise o comprimento de onda de 900 nm. O experimento foi realizado com um revestimento de nanopartículas de VO_2(M1) em uma lâmina de vidro usada em microscópios óticos.

Figura 38 – Transmissividade óptica de lâmina de vidro revestida com nanopartículas de VO_2(M1). Em (a) é mostrada a intensidade relativa em função do comprimento de onda e com variação da temperatura, enquanto em (b) é apresentada a intensidade relativa à lâmina de vidro sem revestimento em função da temperatura para o comprimento de onda fixo de 900 nm.



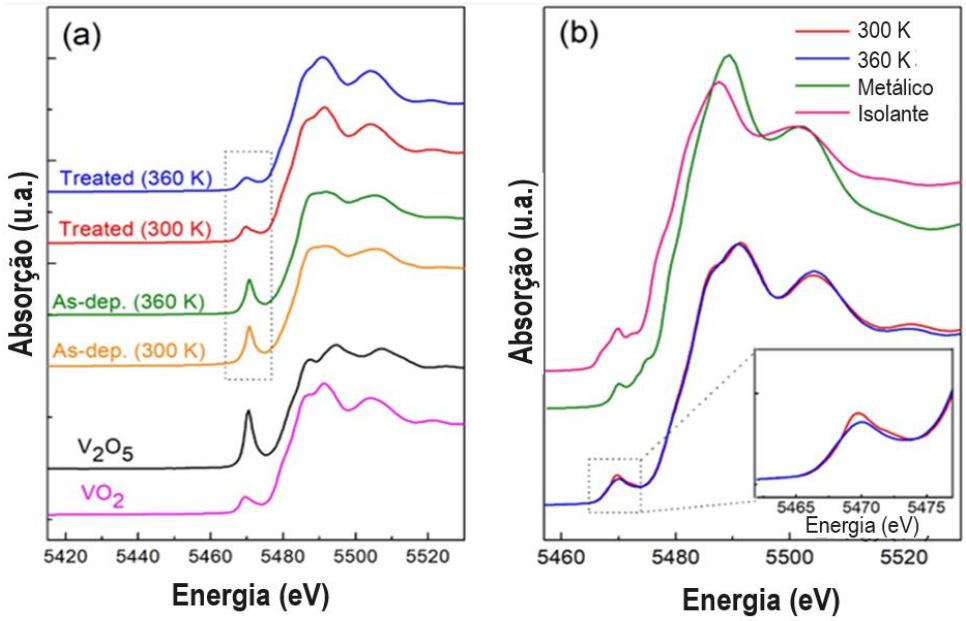
Fonte: O autor (2023)

A Figura 38a mostra o resultado da medida de transmissividade de um revestimento de nanopartículas de VO_2(M1) em uma faixa de comprimento de onda entre 880 nm e 1040 nm, onde se observa o máximo de emissão próximo a 900 nm, devido à característica da fonte de luz utilizada. Existe uma redução significativa na transmitância entre 298 K e 303 K. No experimento realizado, temos a manifestação de uma inércia térmica do sistema de aquecimento utilizado. No entanto, na Figura 38b é possível observar a variação da refletividade relativa ao vidro no comprimento de onda de 900 nm. Observa-se uma redução na transmissividade que varia de 85% em 303 K para 68% em 328 K. Este resultado indica a presença do efeito termocrômico esperado para estas nanopartículas.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Para aprofundar a investigação da estrutura atômica das nanopartículas de VO_2 acompanhamos a evolução das distorções de rede de curto alcance antes e depois do MIT.

Figura 39 – (a) Espectros XANES para os aglomerados de nanopartículas sem tratamento térmico denominadas As-dep (linhas sólidas laranja e verde) e amostras de nanopartículas de VO_2 estabilizadas por tratamento térmico em vácuo (linhas sólidas vermelha e azul) medidos em 300 K e 360 K. Os espectros para amostras padrões dos compostos V_2O_5 (linha preta sólida) e VO_2 (linha magenta sólida) também são mostrados para efeitos de comparação. (b) Curvas sobrepostas para as amostras de aglomerados de nanopartículas de VO_2 estabilizadas mediante tratamento térmico em vácuo e as simulações obtidas para as fases metálica (linha verde sólida) e isolante (linha vinho sólida) de VO_2. A inserção mostra um zoom em torno da região de pré-borda.



Fonte: O autor (2022)

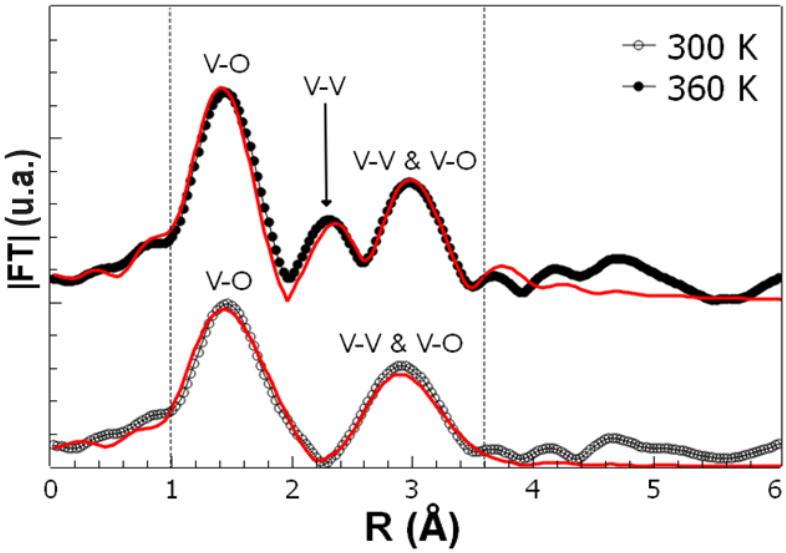
Foram investigados dois tipos de amostras. As depositadas sem tratamento térmico (dados aqui denominados As-dep) e as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico em vácuo a 773 K. O espectro de absorção pré-borda (XANES) da amostra As-dep assemelha-se ao V_2O_5 (Figura 39a). A grande amplitude do pico da pré-borda (destacado no retângulo de linha pontilhada na Figura 39a é uma assinatura clara da presença do V_2O_5 (WONG *et al*, 1984). Uma inspeção mais atenta, contudo, revela que o espectro da amostra As-dep é idêntico ao espectro XANES do V_2O_5 com *n* moléculas de H_2O, denominado xerogel (KRISTOFFERSEN e METIU, 2016; GIORGETTI *et al*., 1999; CEZAR *et al.,* 2014). Os espectros desses aglomerados de nanopartículas não se alteram para 300 e 360 K, indicando que neste caso não ocorreu nenhuma transição de fase.

Os espectros XANES das amostras de nanopartículas de VO_2 com e sem tratamento térmico em vácuo, apresentados na Figura 39, são claramente diferentes, mostrando que o recozimento produziu nanopartículas de VO_2 estabilizadas que apresentam transformação de fase estrutural. Mais notavelmente, observa-se que o pico de pré-borda é muito menor nas amostras de nanopartículas sem tratamento térmico comparativamente às nanopartículas submetidas ao tratamento térmico em vácuo. Os espectros XANES das amostras tratadas termicamente são idênticos ao espectro da amostra padrão de VO_2 (linha magenta sólida). Além disso, os picos de pré-borda são sutilmente diferentes para 300 e 360 K, sendo a amplitude do pico de pré-borda maior em 300 K. A Figura 39b mostra os espectros coletados em 300 K e 360 K sobrepostos para as amostras tratadas termicamente. Destaca-se que a amplitude do pico da pré-borda é maior para a medida realizada à temperatura ambiente (ver inserção com um zoom ao redor do pico pré-borda). Esta diferença indica que pode ter ocorrido uma transição de fase estrutural entre estas temperaturas. Para verificar a indicação da possível transição de fase, realizamos simulações dos sinais EXAFS de espalhamentos múltiplos completos para as duas estruturas cristalinas usando o código FDMNES (BUNAU e JOLY, 2009). Os resultados das simulações, considerando aglomerados atômicos com raio de 0,5 nm, são mostrados nas curvas superiores da Figura 39b. Tanto a fase isolante a baixa temperatura como a fase metálica a alta temperatura foram consideradas. A amplitude dos picos de pré-borda é maior para a fase isolante, como observado experimentalmente. Portanto, os resultados experimentais

e as simulações indicam claramente que o tratamento térmico estabiliza as nanopartículas de VO_2 monofásicas e coloca em evidência a existência do MIT nas amostras de nanopartículas de VO_2 produzidas por irradiação à laser.

A Figura 40 mostra as magnitudes das transformadas de Fourier (FT, do inglês *Fourier Transform*) dos sinais EXAFS extraídos dos espectros EXAFS medidos a 300 K e 360 K que foram normalizados e tratados adequadamente. As curvas das FT mudam claramente nestas temperaturas, indicando uma transformação de fase estrutural. A característica mais distintiva que confirma uma transição de fase estrutural é o pico indicado pela seta preta na Figura 40. Foram simulados os sinais EXAFS de espalhamento múltiplo total para as duas estruturas usando o código FEFF (ZABINSKY *et al.*, 1995) e depois os dados foram analisados pelo programa Artemis (RAVEL e NEWVILLE, 2005).

Figura 40 – Magnitude da Transformada de Fourier (FT) dos sinais EXAFS extraídos dos espectros EXAFS medidos em 300 K e 360 K das amostras de nanopartículas de VO_2 tratadas termicamente em vácuo. As linhas sólidas vermelhas apresentam os melhores ajustes obtidos. As linhas tracejadas verticais delimitam a janela de encaixe dos caminhos de espalhamentos, ou seja, para além destas linhas, os dados não são considerados.



Fonte: O autor (2022)

Novamente, as estruturas consideradas nas simulações foram a estrutura monoclínica (fase M1) para os dados de temperatura de 300 K e a estrutura rutila (fase R) para os dados de alta temperatura de 360 K. As simulações realizadas revelam que o primeiro pico da FT para 300 K contém, sobretudo, contribuições de espalhamento V-O; havendo 6 átomos de oxigênio em distâncias ligeiramente

diferentes do vanádio. O segundo pico é composto principalmente por contribuições de espalhamentos V-V. Embora os caminhos de espalhamento V-O contribuam para o segundo pico na simulação, o melhor ajuste é obtido considerando apenas os espalhamentos V-V. Para o espectro medido em 360 K, o primeiro pico contém apenas contribuições de espalhamento V-O, o segundo pico está associado com espalhamentos V-V e o terceiro contém contribuições tanto de V-V como de V-O.

Os ajustes de ambas as curvas experimentais (linhas contínuas vermelhas) foram realizados considerando apenas os caminhos de espalhamento únicos dentro da janela de ajuste indicada na Figura 40 que abrangeu os primeiros três picos (ver linhas tracejadas). O número de átomos vizinhos foi fixado considerando as estruturas cristalinas nominais, enquanto as distâncias interatômicas e os fatores Debye-Waller foram deixados livres para serem ajustados. É importante mencionar que nem todos os parâmetros individuais foram ajustados. Eles foram agrupados, como, por exemplo, os fatores de Debye-Waller, considerando as distâncias semelhantes e os tipos de átomos idênticos nos caminhos de espalhamento. Tal procedimento de restrição numérica é mais significativo do ponto de vista físico. Além disso, o número de pontos independentes disponíveis numa curva FT é limitado pelo teorema da amostragem de Nyquist-Shannon (STERN, 1993). Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Os resultados dos procedimentos de ajuste apresentados na Tabela 5 estão em muito bom acordo com os parâmetros de rede esperados para as fases M1 e R e indicam a existência de pequenas distorções nas distâncias V-V e V-O que tendem, em média, a promover a expansão da célula unitária nas nanopartículas de VO_2. Este fato, pode contribuir para a redução das temperaturas MIT e SPT das nanopartículas, uma vez que afeta o movimento longitudinal e transversal em zigue-zague dos pares V-V no plano cristalográfico *ac* da fase M1.

Portanto, a análise destas medidas estruturais de caráter local corrobora as conclusões que foram obtidas a partir de medidas de caráter mais macroscópico de grandes agregados de nanopartículas usados nas medidas de difração de raios X e nas medidas elétricas.

Tabela 5 – Número de vizinhos (N), distâncias ($R_{V-O/V}$) e fatores Debye-Waller (σ^2). As duas últimas colunas são as distâncias da estrutura nominal utilizada nos cálculos da DFT.

300 K (M1 phase)					
N	R_{V-O} (Å)	R_{V-V} (Å)	σ^2 (Å^2)	R_{V-O} (Å)	R_{V-V} (Å)
1	1.88854	----	0.00288	1.76490	----
2	1.89051	----	0.00288	1.87950	----
2	2.04275	----	0.00288	2.02110	----
1	2.08605	----	0.00288	2.06440	----
1	----	2.55841	0.01759	----	2.61910
1	----	3.11801	0.00676	----	3.16550
2	----	3.40434	0.00676	----	3.40000
2	----	3.48854	0.00676	----	3.48420
2	----	3.56433	0.00676	----	3.57050
2	----	3.64003	0.00676	----	3.64620
360 K (R phase)					
6	1.92093	----	0.00869	1.92500	----
2	----	2.89730	0.01052	----	2.85140
8	3.70248	----	0.00023	3.45660	----
8	----	3.53359	0.00724	----	3.52200
8	4.01020	----	0.01189	4.01760	----

Fonte: O autor (2022)

5 CONCLUSÕES

Essencialmente, demonstramos a viabilidade de preparação de nanopartículas de VO_2 monoclínicas de alta pureza por irradiação a laser do pó comercial V_2O_5 dissolvido em água bidestilada e demonstramos a existência da transição de fase estrutural e transição metal-isolante cujas principais características foram descritas e discutidas.

O método de preparação por irradiação a laser é original e permite uma rápida e total conversão do V_2O_5 em nanoestruturas de VO_2, sendo a eficiência energética estimada em aproximadamente 0,6 g/mW.

A simplicidade da montagem experimental, a ausência de subprodutos poluentes para eliminação e a capacidade de converter rapidamente grandes quantidades de V_2O_5 em VO_2 são as principais vantagens do método de síntese utilizado.

As amostras depositadas por gotejamento na superfície de substratos são constituídas por agregados de nanopartículas de VO_2 que secas ao ar tendem a reverter em nanopartículas de V_2O_5 hidratadas na forma de xerogel em poucas horas. No entanto, as nanopartículas de VO_2, quando posteriormente tratadas termicamente sob condições de alto vácuo, apresentam uma estabilidade elevada e permanecem como VO_2 puro durante vários meses. Isso indica que a remoção da água residual e radicais de hidroxila impede a evolução do VO_2 para o V_2O_5 hidratado, mesmo quando reimerso em água bidestilada, conforme análises comparativas.

As nanopartículas de VO_2 exibem uma distribuição de diâmetros que variam conforme o tempo de ablação e comprimento de onda utilizados, sendo que as menores nanopartículas obtidas foram com a utilização dos dois comprimentos de onda (1064 nm e 532 nm) e tempo de irradiação de 60 minutos, com diâmetro variando entre 10 nm e 40 nm, que seguem uma distribuição normal com diâmetro médio de cerca de 22 nm.

As nanopartículas de VO_2 exibem MIT simultânea com SPT em que a fase M1 sofre uma transformação direta para a fase R, sem evidência de fases intermédias metaestáveis. A dispersão de diâmetro das nanopartículas de VO_2 não impede que estas transições ocorram num intervalo de temperatura em torno de 20 K, segundo medidas de espectroscopia Raman. Além disso, as análises Raman

indicam que as nanopartículas de VO_2 tendem a se transformar simultaneamente da fase M1 para a fase R ao redor de 323 K, que é uma temperatura cerca de 17 K mais baixa do que a observada em amostras macroscópicas de VO_2 que é (340 ± 2) K. A Tabela 6 mostra os dados do presente trabalho juntamente com resultados disponíveis na literatura para nanopartículas de VO_2 produzidas por diferentes métodos de síntese. Uma análise comparativa dos dados indica que as temperaturas de transição tendem a diminuir com a redução do diâmetro das nanopartículas. Contudo, é importante destacar que o diâmetro das nanopartículas não é o único fator que pode ser responsável pelas alterações nos valores de MIT e SPT nas nanopartículas cristalinas de VO_2. Os defeitos e campos de tensão residual afetam as transições de fase em nanoescala, mas seu papel específico nas temperaturas de transição no VO_2 permanece indefinido.

Tabela 6 – Dados comparativos do diâmetro das nanopartículas e o efeito na MIT.

Referência	Método de Preparação	Diâmetro Médio (nm)	MIT (K)
Appavoo *et al.* (2012)	PLD	210	347
		136	345
		96	346
Li *et al.* (2014)	Hidrotérmico	53	351
		15	345
		7	331
		3	310
Chen *et al.* (2014)	Reação de estado sólido	72	332
		35	330
		29	328
Presente trabalho	LASiS	36	323
		22	320

Portanto, as análises experimentais robustas e simulações teóricas de primeiros princípios demonstram a estabilização das nanopartículas de VO_2 que passam por uma transição de fase estrutural acompanhada por uma transição metal-isolante mais próxima da temperatura ambiente. Os cálculos *ab initio* baseados na teoria funcional da densidade dos modos vibracionais Raman ativos, permitem a

visualização útil para melhor compreensão da dinâmica dos movimentos atômicos envolvidos nas transições estruturais em que os movimentos longitudinais e transversais em zigue-zague dos pares V–V ao longo de cadeias que se estendem ao longo de direções cristalográficas específicas desempenham um papel importante. Em especial, os movimentos coletivos com oposição fase de vibração dessas cadeias no plano cristalográfico *ac* da fase M1, mostra-se predominante para o mecanismo de transformação estrutural. Efetivamente, os resultados indicam que tanto o diâmetro reduzido das nanopartículas como pequenas distorções locais nas células unitárias, determinadas por procedimentos de análise da borda de absorção K dos átomos de vanádio em medidas XANES e EXAFS, tendem a facilitar os movimentos atômicos comparativamente a situação em volume macroscópicos, ou seja, são condizentes com a redução nas temperaturas de transição MIT e SPT, comparativamente a amostras macroscópicas.

O conjunto de resultados experimentais e análises apresentados confirmam, portanto, que as propriedades físicas versáteis do VO_2 são preservadas na escala nanométrica, o que é muito promissor para aplicações nanotecnológicas, seja na utilização em janelas inteligentes como em dispositivos de chaveamento eletrônico.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a demonstração da viabilidade de produção das nanopartículas de VO_2 e análises de suas propriedades físicas, vislumbramos os seguintes estudos de continuidade:

- explorar a ampliação das variações dos parâmetros de operação, como tempo de ablação, comprimento de onda não utilizado (355 nm) e tempo de tratamento térmico visando variar o diâmetro das nanopartículas;

- Dopagem das nanopartículas de VO_2(M1) com tântalo visando induzir a redução da histerese na MIT e SPT.

- recobrir as nanopartículas de VO_2(M1) com filmes finos de Manganês e Gálio (MnGa) para análise do acoplamento termomagnético, visando induzir uma resposta magnética em conjunto com MIT do VO_2;

- utilizar as nanopartículas de VO_2 em configurações de testes de antenas reconfiguráveis em guias de onda para uso tecnológico.

5.2 ARTIGOS PUBLICADOS

BECKERLE, Bruno S.; CEZAR, Alex B.; NECKEL, Itamar T.; SCHREINER, Wido H.; BEZERRA Jr., Arandi G.; GRAFF, Ismael L.; VARALDA, José, MOSCA, Dante H. Size-induced metal–insulator transition temperature decrease of VO_2 nanoparticles obtained by laser irradiation in water. **Journal of Applied Physics.** 2023, v. 134, n. 12. https://doi.org/10.1063/5.0169279

5.3 APRESENTAÇÕES

BECKERLE, Bruno S.; BOIARSKI, Alex B.; VARALDA, José; MOSCA, Dante H. **Sintetização de Nanopartículas de VO_2 Utilizando Ablação Laser em Solução Aquosa.** Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron. 2023.

REFERÊNCIAS

ALIE, D.; GEDVILAS, L.; WANG, Z.; TENENT, R.; ENGTRAKUL, C.; YAN, Y.; SHAHEEN, S. E.; DILLON, A. C.; BAN, C. Direct synthesis of thermochromic VO2 through hydrothermal reaction. **Journal of Solid State Chemistry.** 2014, v. 212. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.023

AMIRI, V.; ROSHAN, H.; MIRZAEI, A.; SHEIKHI, M.H. A Review of Nanostructured Resistive-Based Vanadium Oxide Gas Sensors. **Chemosensors**, v. 8, n.4, 2020. https://doi.org/10.3390/chemosensors8040105

APPAVOO, K.; LEI, D. Y.; SCONNEFRAUD, Y.; WANG, B.; PANTELIDES, S. T.; MAIER, S. A.; HADLUNG Jr., R. F. Role of Defects in the Phase Transition of VO2 Nanoprticles Probed by Plasmon Resonance Spectroscopy. **Nano Letters.** 2012, v. 12, n. 2. https://doi.org/10.1021/nl203782y

BARRA, H.M.; CHEN, S.K.; TAMCHEK, N.; TALIB, Z.A.; LEE, O.J.; TAN, K. B. Nanostructured VO2 (A) and VO2 (M) Derived from VO2 (B): Facile Preparations and Analyses of Structural, Thermal, Optical and Thermophysical Properties. **Materials Science.** 2021, v. 27, n. 3. https://doi.org/10.5755/j02.ms.27395

BASTOS, I.C.V.B. Crescimento de cristais de L-aspargina monohidratada dopada com metais de transição e propriedades vibracionais a altas temperaturas. 2006. 111 f. Tese (Doutorado em Física) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/11918 Acesso em: 07 jan 2023.

BASU, R.; SRIHARI, V.; SARDAR, M.; SRIVASTAVA, S.K.; BERA, S.; DHARA, S. Probing phase transition in VO2 with the novel observation of low-frequency collective spin excitation. **Scientific Reports**, v. 10, 2020. https://doi.org/10.1038/s41598-020-58813-x

BELOZEROV, A.S.; KOROTIN, M.A.; ANISIMOV, V.I.; POTERYAEV, A.I. Monoclinic M1 phase of VO2: Mott-Hubbard versus band insulator. **Physical Review B**, v. 85, n. 4, 2012. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.045109

BHARDWAJ, D.; GOSWANI, A; UMARJI, A.M. Synthesis of phase pure vanadium dioxide (VO2) thin film by reactive pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics.** 2018, v. 124. https://doi.org/10.1063/1.5046455

BIANCONI, A. Surface X-ray Absorption Spectroscopy: Surface EXAFS and Surface XANES. **Applications of Surface Science.** 1980, v. 6, n. 3-4. https://doi.org/10.1016/0378-5963(80)90024-0

BORA, P.; SEKHAR, C.G.; KHAN, P.S.; REDDY, K-V.; SAI, M.V.; PHARDASARADHI, P. Design Of Multiband Microstrip Patch Antenna For Wlan,Wimax And X-Band Applications. **International Journal of Scientific & Technology Research.** 2020, v. 9, n. 1.

BUNAU, O.; JOLY, Y. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter.** 2009, v. 21. 10.1088/0953-

8984/21/34/345501

BUSHVELD Minerals. About Vanadium. Disponível em: https://www.bushveldminerals.com/about-vanadium/ Acesso em: 06/01/2023

BYON, J.W.; KIM, M-B.; KIM, M.H.; KIM, S.Y.; LEE, S.H.; LEE, B.C.; BAIK, J. M. Electrothermally induced highly responsive and highly selective vanadium oxide hydrogen sensor based on metal–insulator transition. **The Journal of Physical Chemistry C.** 2012, v. 116, n. 1. https://doi.org/10.1021/jp2080989

CAO, C.; GAO, Y.; LUO, H. Pure Single-Crystal Rutile Vanadium Dioxide Powders: Synthesis, Mechanisms and Phase-Transformation Property. **The Journal of Physical Chemistry C.** 2008, v. 112, n. 48. https://doi.org/10.1021/jp8073688

CAO, J.; GU, Y.; FAN, W. CHEN, L.Q.; OGLETREE, D.F.; CHEN, K.; TAMURA, N.; KUNZ, M.; BARRETT, C.; SEIDEL, J.; WU, J.. Extended Mapping and Exploration of the Vanadium Dioxide Stress-Temperature Phase Diagram. **Nano Letters.** 2010, v. 10, n. 7. https://doi.org/10.1021/nl101457k

CAO, X.; CHANG, T.; SHAO, Z.; XU, F.; LUO, H. Luo; JIN, P. Challenges and Opportunities toward Real Application of VO2-Based Smart Glazing. **Matter**, v. 2, n. 4, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.02.009

CAO, Z.; XIAO, X.; LU, X.; ZHANG, Y.; CHENG, H.; XU, G. A simple and low-cost combustion method to prepare monoclinic VO2 with superior thermochromic properties. **Scientific Reports.** 2016, v. 6. https://doi.org/10.1038/srep39154

CAVALLERI, A.; DEKORSY, Th.; CHONG, H.H.W.; KIEFFER, J.C.; SCHOENLEIN, R.W. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO2: A view from the ultrafast timescale. **Physical Review B**, v. 70, n. 16, 2004. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.161102

CESTAROLLI, D.T.; GUERRA, E.M. Vanadium Pentoxide (V2O5): Their Obtaining Methods and Wide Applications. **Transition Metal Compounds – Synthesis, Properties, and Applications.** 2021. DOI: 10.5772/intechopen.96860

CEZAR, A.B. Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados Eletroquimicamente. 2010. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. Disponível em: acervodigital.ufpr.br/handle/1884/25571?show=full Acesso em: 13 jan 2023.

CEZAR, A.B.; GRAFF, I.L.; RIKERS, Y.; SCHREINER, W.H.; MATTOSO, N. Highly Oriented VO Thin Films Prepared by Electrodeposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, n. 3, 2011. 10.1149/1.3525275

CEZAR, A.B.; GRAFF, I.L.; VARALDA, J.; SCHREINER, W.H.; MOSCA, D.H. Local order and the dependence of magnetization on Co content in V2O5 layered films. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 10, 2015. https://doi.org/10.1063/1.4930290

CEZAR, A.B.; GRAFF, I.L.; VARALDA, J.; SCHREINER, W.H.; MOSCA, D.H.

Oxygen-vacancy-induced room-temperature magnetization in lamellar V2O5 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 16, 2014. https://doi.org/10.1063/1.4899249

CHAE, B-G.; KIM, H-T.; YOUN, D-H.; KANG, K-Y. Abrupt metal-insulator transition observed in VO2 thin films induced by a switchig voltage pulse. **Physica B: Condensed Matter.** 2005, v. 369, n. 1-4. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.07.032

CHAE, B-G.; KIM, H-T.; YUN, S-J.; KIM, B-J.; LEE, Y-W.; YOUN, D-H.; KANG, K-Y. Highly Oriented VO2 Thin Films Prepared By Sol-Gel Deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters.** 2006, v. 9, n. 12. 10.1149/1.2135430

CHEN, C; FAN, Z. Changes in VO2 band structure induced by charge localization and surface segregation. **Applied Physics Letter.** 2009, v. 95, n. 26. https://doi.org/10.1063/1.3280375

CHEN, Z.; GAO, Y.; KANG, L.; CAO, C.; CHEN, S.; LUO, H. Fine crystalline VO2 nanoparticles: synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO2 nanocomposite foil. **Journal os Materials Chemistry A.** 2014, v. 2. https://doi.org/10.1039/C3TA14612J

CHOI, Y.; SIM, D.M.; HUR, Y.H.; HAN, H.J.; JUNG, Y.S. Synthesis of colloidal VO2 nanoparticles for thermochromic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells.** 2018, v. 176. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.008

CRUNTEANU, A.; GIVERNAUD, J.; LEROY, J.; MARDVIRIN, D.; CHAMPEAUX, C.; ORLIANGES, J-C. Voltage- and current-activated metal-insulator transition in VO2-based electrical switches: A lifetime operation analysis. **Science and Technology of Advanced Materials.** 2010, v. 11, n. 6. https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/6/065002

DEVTHADE, V.; LEE, S. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanostructures. **J. Appl. Phys.** v. 128, n. 23, 2020. https://doi.org/10.1063/5.0027690

DOBRZANSKI, L.A.; PAKULA, D.; STASZUK, M. Chemical Vapor Deposition in Manufacturing. **Handbook of Manufacturing Engineering and Technology.** 2014. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4670-4_30

DONATTI, D.A. Estudo do processo SOL-GEL para obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos. 2003. 107 f. Tese (Doutorado em Livre Docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

FAZIO, E.; GOKCE, B.; GIACOMO, A.; MENEGHETTI, M.; COMPAGNINI, G.; TOMMASINI, M.; WAANG, F.; LUCOTTI, A.; ZANCHI, C.G.; OSSI, P.M.; DELL'AGLIO, M.; D'URSO, L.; CONDORELLI, M.; SCARDACI, V.; BISCAGLIA, F.; LITTI, L.; GOBBO, M.; GALLO, G.; SANTORO, M.; TRUSSO, S.; NERI, F. Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications. **Nanomaterials** 2020, v 10. 10.3390/nano10112317

FERNANDEZ-ARIAS, M.; VILAS, A.M.; BOUTINGUIZA, M.; RODRIGUEZ, D.; ARIAS-GONZALES, F.; POU-ALVAREZ, P.; RIVEIRO, A.; GIL, J., POU, J. Palladium Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Luiquids for Antimicrobial Applications. **Nanomaterials** 2022, v. 12. https://doi.org/10.3390/nano12152621

FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. **Springer**. 1930, v. 61. https://doi.org/10.1007/BF01340294

GIANOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G.L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A.D.; GIRONCOLI, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSI, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A.P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter.** 2009, v. 21. 10.1088/0953-8984/21/39/395502

GILSON, T.R.; BIZRI, O.F.; CHEETHAM, N. Single-crystal Raman and infrared spectra of vanadium(V) oxide. **Journal of The Chemical Society, Danton Transactions.** 1973, n. 3. **https://doi.org/10.1039/DT9730000291**

GIORGETTI, M.; PASSERINI, S.; SMYRL, W. H.; MUKERJEE, S.; YANG, X. Q.; McBREEN, J. In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Characterization of V_2O_5 Xerogel Cathodes upon Lithium Intercalation. **Journal of The Electrochemical Society.** 1999, v. 146, n. 7. 10.1149/1.1391946

GU, Q.; FALK, A.; WU, J.; OUYANG, L.; PARK, H. Current-Driven Phase Oscillation and Domain-Wall Propagation in WxV1-xO2 Nanobeams. **Nano Letters**, v. 7, n. 2, 2007. https://doi.org/10.1021/nl0624768

GUITON, B.S.; GU, Q.; PRIETO, A.L.; GUDIKSEN, M.S.; PARK, H. Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections. **Journal of the American Chemical Society.** 2005, v. 127, n. 2. https://doi.org/10.1021/ja045976g

GUO, B.; WAN, D.; WANG, J.; ZHU, S.; LUO, H.; GAO, Y. Mo-Al co-doped VO2 (B) thin films: CVD synthesis, thermal sensitive properties, synchrotron radiation photoelectron and absorption spectroscopy study. **Journal of Alloys and Compounds.** 2018, v. 745. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.195

GUO, H.; CHEN, K.; OH, Y.; WANG, K.; DEJOIE, C.; ASIF, S.A.S.; WARREN, O.L.; SHAN, Z.W.; WU, J.; MINOR, A. M. Mechanics and dynamics of the strain-induced M1-M2 structural phase transition in individual VO2 nanowires. **Nano Letters.** 2011, v. 11, n. 8. https://doi.org/10.1021/nl201460v

H. J. Kim, D. H. Roh, H. S. Jung, D-S. Kim, Size and shape control of monoclinic vanadium dioxide thermochromic particles for smart window applications.

Ceramics International, v. 45, n. 3, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.036

HAGRMAN, D.; ZUBIETA, J.; WARREN, C.J.; MEYER, L.M.; TREACY, M.M. J.; HAUSHALTER, R.C. A New Polymorph of VO2 Prepared by Soft Chemical Methods. **Journal of Solid State Chemistry.** 1998, v. 138, n. 1. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7575

HAMANN, D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. **Physical Review B.** 2013, v. 88, n. 8. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085117

HARTREE, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. **Cambridge University Press.** 1928, v. 4, n. 1. https://doi.org/10.1017/S0305004100011919

HOLSTEEN, A.; KIM, I.S.; LAUHON, L.J. Extraordinary Dynamic Mechanical Response of Vanadium Dioxide Nanowires around the Insulator to Metal Phase Transition. **Nano Letters**, v. 14, n. 4, 2014. https://doi.org/10.1021/nl404678k

HONG, W-K.; CHA, S.; SOHN, J.I.; KIM, J.M. Metal-Insulator Phase Transition in Quasi-One-Dimensional VO2 Structures. **Journal of Nanomaterials**, 2015. https://doi.org/10.1155/2015/538954

HONG, W-K.; PARK, J.B.; YOON, J.; KIM, B.J.; SOHN, J.I.; LEE Y.B.; BAR, T.S.; CHANG, S.J.; HUH, Y.S.;SON, B.; STACH, E.A.; LEE, T.; WELLAND, M.E. Hydrogen-Induced Morphotropic Phase Transformation of Single-Crystalline Vanadium Dioxide Nanobeams. **Nano Letters.** 2013, v. 13, n. 4. https://doi.org/10.1021/nl400511x

HOU, J.; HOU, J.; ZHANG, J.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; DING, Z. The Phase Transition of W-Doped VO2 Nanoparticles Synthesized by an Improved Thermolysis Method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology.** 2013, v. 13, n. 2. https://doi.org/10.1166/jnn.2013.5988

HOU, J; WANG, Z.; DING, Z.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. Facile synthesize VO2 (M1) nanorods for a low-cost infrared photodetector application. **Solar Energy Materials and Solar Cells.** 2018, v. 176. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.030

HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C.M. Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 5, 1999. https://doi.org/10.1021/ar9700365

HU, L.; TAO, H.; CHEN, G.; PAN, R.; WAN, M.; XIONG, D.; ZHAO, X. Porous W-doped VO2 films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties. **Journal os Sol-Gel Science and Technology.** 2016, v. 77. https://doi.org/10.1007/s10971-015-3832-z

HU, P.; HU, P.; VU, T. D.; WANG, M. L. S.; ZENG, Y. K. X.; MAI, L.; LONG Y. Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications. **Chemical Reviews**. 2023, v. 123, n. 8. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00546

INKSON, B.J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods.** 2016, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X

JI, S.; ZHANG, F.; JIN, P. Preparation of high performance pure single phase VO2 nanopowder by hydrothermally reducing the V2O5 gel. **Sol. Energy Mater. Sol. C** 2011, v. 95. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.015

JIAN, J.; ZHANG, W.; JACOB, C.; CHEN, A.; WANG, H.; HUANG, J.; WANG, H. Roles of grain boundaries on the semiconductor to metal phase transition of VO2 thin films. **Applied Physics Letter.** 2015, v. 107, n. 10. https://doi.org/10.1063/1.4930831

JONES, A.C.; BERWEGER, S.; WEI, J.; COBDEN, D.; RASHKE, M.B. Nano-optical Investigations of the Metal−Insulator Phase Behavior of Individual VO2 Microcrystals. **Nano Letters.** 2010, v. 10, n. 5. https://doi.org/10.1021/nl903765h

JUNG, D.G.; SO, H.S.; KO, K.H.; PARK, J.W.; LEE, H.; NGUYEN, T.T.T.; YOON, S. Electrical and optical properties of VO2 thin films grown on various sapphire substrates by using RF sputtering deposition. **Journal of The Korean Physical Society.** 2016, v. 69. https://doi.org/10.3938/jkps.69.1787

KATS, M.A.; BLANCHARD, R.; ZHANG, S.; GENEVERT, P.; KO, C.; RAMANATHAN, S.; CAPASSO, F. Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: Perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance. **Physical Review X.** 2013, v. 3, n. 4. 10.1103/PhysRevX.3.041004

KATZKE, H.; TOLEDANO, P.; DEPMEIER, W. Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides. **Physical Review B**, v. 68, n. 2, 2003. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.024109

KELLY, P.J.; ARNELL, R.D. Magnetron sputtering: a review os recent developments and applications. **Vacuum.** 2000, v. 56, n. 3. https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X

KIKUZUKI, T.E LIPPMAA, M. Characterizing a strain-driven phase transition in VO2. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 13, 2010. https://doi.org/10.1063/1.3380599

KIM, H-T.; CHAE, B-G.; YOUN, D-H.; KIM, G.; KANG, K-Y. Raman Study of electric-field-induced first-order metal-insulator transition in VO2-based devices. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 24, 2005. https://doi.org/10.1063/1.1941478

KO, C.; RAMANATHAN, S. Observation of electric field-assisted phase transition in thin film vanadium oxide in a metal-oxide-semiconductor device geometry. **Applied Physics Letters.** 2008, v. 93, n. 25. https://doi.org/10.1063/1.3050464

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review.** 1965, v. 140, n. 4A.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

KRISTOFFERSEN, H.H.; METIU, H. Interaction between Monomeric Vanadium Oxide Clusters Supported on Titania and Its Influence on Their Reactivity. **The Journal of Physical Chemistry C.** 2016, v. 120, n. 25. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04216

LAFANE, S.; ABDELLI-MESSACI, S.; KECHOUANE, M.; MALEK, S.; GUEDOUAR, B.; LAPPALAINEN, J.; NEMRAOUI, O.; KERDJA, T. Direct grown of VO2 nanoplatelets on glass and silicon by pulsed laser deposition through substrate temperature control. **Thin Solid Films.** 2017, v. 632. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.037

LEE, S.; CHENG, C.; GUO, H.; HIPPALGAONKAR, K.; WANG, K.; SUH, J.; LIU, K.; WU, J. Axially Engineered metal-insulator phase transition by graded doping VO2 nanowires. **Journal of the American Chemical Society.** 2013, v. 135, n. 12. https://doi.org/10.1021/ja400658u

LEE, S-H.; CHEONG, H.M.; SEONG, M.J.; LIU, P.; TRACY, C.E.; MASCARENHAS, A.; PITTS, J.R.; DEB, S.K. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. **Solid State Ionic.** 2003, v. 165, n. 1-4. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.022

LI, J.; LIU, C-Y; MAO, L-J. The character of W-doped one-dimensional VO2 (M). **Journal of Solid State Chemistry.** 2009, v. 182, n. 10. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.031

LI, K.; LI, M.; XU, C.; LUO, Y.; LI, G. VO2(M) nanoparticles with controllable phase transition and high nanothermochromic performance. **Journal of Alloys ans Compounds.** 2020, v. 816. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152655

Li, M.; Wu, X.; Li, L.; Wang, Y.; Li, D.; Pan, J.; Li, S.; Sun, L.; Li, G. Defect-mediated phase transition temperature of VO2 (M) nanoparticles with excellent thermochromic performance and low threshold voltage. **J. Mater. Chem. A** 2014, 2, 4520–4523. https://doi.org/10.1039/C3TA14822J

LI, W.; JI, S.; LI, Y.; HUANG, A.; LUO, H.; JIN, P. Synthesis of VO2 nanoparticles by a hydrothermal-assisted homogeneous precipitation approach for thermochromic applications. **RSC Advanced**. 2014, v. 4, n. 25. **https://doi.org/10.1039/C3RA47666A**

LIN, T.; ZHANG, Y.; ZHENG, D. The ultrathin VO2(M) film with ultrahigh visible transmittance synthesized on the quartz glass substrate by HiPIMS. **Vacuum.** 2018, v. 156. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.008

LIU, L.; CAO, F.; YAO, T.; XU, Y.; ZHOU, M.; QU, B.; PAN, B.; WU, C.; WEI, S.; XIE, Y. New-phase VO2 micro/nanostructures: investigation of phase transformation and magnetic property. **New Journal of Chemistry.** 2012, v. 36, n. 3. **https://doi.org/10.1039/C1NJ20798A**

LIU, M.; STERNBACH, A. J.; WAGNER, M.; SLUSAR, T.V.; KONG, T.; BUD'KO, S.L.; KITTIWATANAKUL, S.; QAZILBASH, M.M.; MCLEOD, A.;FEI, Z.; ABREU, E.;

ZHANG, J.; GOLDFLAM, M.; DAI, S.; NI, G.X.; LU, J.; BECHTEL, H.A.; MARTIN, M.C.; RASCHKE, M.B.; AVERITT, R.D.; WOLF, S.A.; KIM, H.T.; CANFIELD, P.C.; BASOC, D.N. Phase transition in bulk single crystals and thin films of VO2 by nanoscale infrared spectroscopy and imaging. **Physical Review B.** 2015, v. 91, n. 24. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245155

LOPEZ, R.; FELDMAN, L. .C; HADLUNG Jr., R. F. Size-dependent Optical Properties of VO2 Nanoparticles Arrays. **Physical Review Letters.** 2004, v. 93, n 17.https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.177403

MARINI, C.; ARCANGELETTI, E.; DI CASTRO, D.; BALDASSARE, L.; PERUCCHI, A.; LUPI, S.; MALAVASI, L.; BOERI, L.; POMJAKUSHINA, E. Optical Properties of V1-xCrxO2 compounds under high pressure. **Physical Review B**, v. 77, n. 23, 2008. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235111

MARKOV, P.; MARVEL, R. E.; CONLEY, H. J.; MILLER, K. J.; HAGLUND, R. F.; WEISS, S. M. Optically monitored electrical switching in VO2. **ACS Photonics.** 2015, v. 2, n. 8. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00244

MARTENS, K.; AETUKURI, N.; JEONG, J.; SAMANT, M. G.; PARKIN, S. S. P. Improved metal-insulator-transition characteristics of ultrathin VO2 epitaxial films by optimized surface preparation of rutile TiO2 substrates. **Applied Physics Letter.** 2014, v. 104. https://doi.org/10.1063/1.4866037

McLEOD, P. S.; HARTSOUGH, L. D. High-rate sputtering of aluminium for metallization of integrated circuits. **Journal of Vacuum Science and Technology**. 1977, v. 14, n. 263. https://doi.org/10.1116/1.569136

MEZZAPESA, F. P.; Columbo, L. L.; BRAMBILLA, M.; DABBICO, M.; ANCONA, A., Laser ablation dynamics in metals: The thermal regime. **Applied Physics Letters***,* v. 101, 2012. 10.1063/1.4732507

MORIN, F. J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. **Physical Review Letters**, v. 3, n. 1, 1959. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34

NAG, J.; PAYZANT, E. A.; MORE, K. L.; HAGLUND Jr., R. F. Enhanced performance of room-temperature-grown epitaxial thin films of vanadium dioxide. **Applied Physics Letter.** 2011, v. 98, n. 25. https://doi.org/10.1063/1.3600333

NARAYAN, J.; BHOSLE, V. M. Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium dioxide. **Journal of Applied Physics.** 2006, v. 100, n. 10. https://doi.org/10.1063/1.2384798

NINGYL, Y.; JINHUA, L.; CHENGLU, L. Valence reduction process from sol-gel V2O5 to VO2 thin films. **Applied Surface Science.** 2002, v. 191, n. 1-4. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00180-0

NISHIKAWA, K.; KISHIDA, Y.; ITO, K.; TAMURA, S.; TAKEDA, Y. Near-infrared localized surface plasmon resonance of self-growing W-doped VO2 nanoparticles at room temperature. **Applied Physics Letters.** 2017, v. 111, n. 19.

https://doi.org/10.1063/1.4997352

OKA, Y.; SATO, S.; YAO, T.; YAMAMOTO, N. Crystal Structures and Transition Mechanism of VO2(A). **Journal of Solid State Chemistry.** 1998, v. 141, n. 2. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8025

PARK, J-S.; JO, J-H.; ANISKEVICH, Y.; BAKAVETS, A.; RAGOISHA, G.; STRELTSOV, E.; KIM, J.; MYUNG, S-T. Open-Structure Vanadium Dioxide as an Intercalation Host for Zn Ions: Investigation by First-Principles Calculation and Experiments. **Chemistry of Materials**. 2018, v.30, n. 19. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02679

PARTLOW, D. P.; GURKOVICH, S. R.; RADFORD, K. C.; DENES, L. J. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. **Journal of Applied Physics.** 1991, v. 70, n. 1. https://doi.org/10.1063/1.350272

PAULI, S. A.; HERGER, R.; WILLMOTT, P. R.; DONEV, E. U.; SUH, J. Y.; HADLUNG, R. F. X-ray diffraction studies of the growth of vanadium dioxide nanoparticles. **Journal of Applied Physics.** 2007, v. 102, n. 7. https://doi.org/10.1063/1.2786917

PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O.A.; SCUSERIA, G.E.; CONSTANTI, L.A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Physical Review Letter.** 2008, v. 100, n. 13. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406

PETROV, G. I.; YAKOVLEV, V. V. Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide. **Applied Physics Letter.** 2002, v. 81, n. 6. https://doi.org/10.1063/1.1496506

PETUKHOVA, Y. V.; MOSIAGIN, I. P.; MEZENOV, I. A.; SARNOVSKI-GONZALES, A. D.; UBYIVOVOK, E. V.; BOBRYSHEVA, N. P.; LEVIN, O. V.; OSMOLOWSKY, M. G.; OSMOLOVSKAYA, O. M. Fabrication of composite nanoparticles based on VO2 with given structure and its optical and electrochemical performance. **Journal of Physics and Chemistry Solids.** 2018, v. 121. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.002

POPURI, S. R.; MICLAU, M.; ARTEMENKO, A.; LABRUGERE, C.; VILLESUZANE, A.; POLLET, M. Rapid Hydrothermal Synthesis of VO2(B) and Its Conversion to Thermochromic VO2(M1). **Inorganic Chemistry.** 2013, v. 52, n. 9. https://doi.org/10.1021/ic301201k

POWELL, M. J.; MARCHAND, P.; DENIS, C. J.; BER, J. C.; DARR, J. A.; PARKIN, I. P. Direct and continuous synthesis of VO2 nanoparticles. **Nanoscale.** 2015, v. 7, n. 44. **https://doi.org/10.1039/C5NR04444H**

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation.** 2005, v. 12, n. 4. **https://doi.org/10.1107/S0909049505012719**

SANCHEZ, C.; LIVAGE, G.; LUCAZEAU, G. Infrared and Raman study of amorphous V2O5. **Journal of Raman Spectroscopy.** 1982, v. 12, n. 1.

https://doi.org/10.1002/jrs.1250120110

SANTOS, A. R.; MENEZES, D. B.; ELLENA, J.; ANDRADE, M. B. Aplicação da espectroscopia raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova.** 2019, v. 42, n. 5. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170358

SANTOS, W. C.; BEZERRA JR., A. G.; SCHREINER, W. H.; MATTOSO, N.; CEZAR, A. B. Vanadium Oxide Nanoparticles as Optical Sensors of Cysteine. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Print)**, v. 11, n. 6, 2011. 10.1166/jnn.2011.4194

SCHILBE, P. Raman scattering in VO2. **Physica B: Condensed Matter.** 2002, v. 316-317. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7

SCHVETS, P.; DIKAYA, O.; MAKSIMOVA, K.; GOIKHMAN, A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. **Journals of Raman Spectroscopy.** 2019, v. 50, n. 8. **https://doi.org/10.1002/jrs.5616**

SHIBUYA, K.; SAWA, A. Optmization of conditions for growth of vanadium dioxide thin films on silicon by pulsed-laser deposition. **AIP Advanced.** 2015, v.5, n.10. https://doi.org/10.1063/1.4934226

SHIMADZU Analytical and Measuring Instrumens. **X-ray diffraction.** Disponível em: https://www.shimadzu.com.au/products/elemental-analysis/x-ray-diffraction/onesight/features.html#anchor_1, Acesso em: 08 de jan. de 2024

SILVA, C. P.; FREIRE, L. Um presente de Apolo: lasers, história e aplicações. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. 2017, v. 39, n. 1. https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2016-0152

SNEHAL, K.; PIZZI, G.; SOHIER, T.; MIRANDA, H. Materials Cloud Interactive Phonon Visualizer https://interactivephonon.materialscloud.io/.

SOHN, J. I.; JOO, H. J.; AHN, D.; LEE, H. H.; PORTER, A. E.; KIM, K.; KANG, D. J.; WEELAND, M. E. Surface-Stress-Induced Mott Transition and Nature of Associated Spatial Phase Transition in Single Crystalline VO2 Nanowires. **Nano Letters**, v. 9, n. 10, 2009. https://doi.org/10.1021/nl900841k

SONG, Z.; ZHANG, L.; XIA, F.; WEBSTER, N. A. S.; SONG, J.; LIU, B.; LUO, H.; GAO, Y. Controllable synthesis of VO2 (D) and their conversion to VO2 (M) nanostructures with thermochromic phase transition properties. **Inorganic Chemistry Frontiers.** 2016, v. 3. **https://doi.org/10.1039/C6QI00102E**

SPECK, K. R.; HU, H.S.-W.; SHERWIN, M. E.; POTEMBER, R. S. Vanadium dioxide films grown from vanadium tetra-isopropoxide by the sol-gel process. **Thin Solid Films.** 1988, v. 165, n.1. https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90702-X

STEFANOVICH, G.; PERGAMENT, A.; STEFANOVICH, D. Electrical switching and Mott transition in VO2. **Journal of Physics: Condensed Matter.** 2000, v. 12. 10.1088/0953-8984/12/41/310

STERN, E. A. Number of relevant independent points in x-ray-absorption fine-structure spectra. **Physical Review B.** 1993, v. 48, n. 23. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9825

STRELCOV, E.; DAVYDOV, A. V.; LANKE, U.; WATTS, C.; KOLMAKOV, A. In situ monitoring of the growth, intermediate phase transformations and templating of single crystal VO2 nanowires and nanoplatelets. **ACS Nano.** 2011, v.5, n. 4. https://doi.org/10.1021/nn2007089

TOLENTINO, H. C. N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M. C.; BARREA, R. A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C.; WATANABLE, N. A 2.3 to 25 KeV XAS beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation.** 2001, v. 8, n. 3. **https://doi.org/10.1107/S0909049501005143**

TORIYAMA, T.; NAKAYAMA, T.; KONISHI, T.; OHTA, Y. Charge and orbital orderings associated with metal-insulator transition in V6O13. **Phys. Rev. B**, v. 90, n. 8, 2014. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085131

VASEEM, M.; ZHEN, S.; YANG, S.; LI, W.; SHAMIM, A. Development of VO2-Nanoparticle-Based Metal-Insulator Transition Electronic Ink. **Advanced Electronic Materials**, v. 5, n. 5, 2019. **https://doi.org/10.1002/aelm.201800949**

VIEIRA, F. S. ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE MN À MATRIZ DE ZnO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL. 2018, 102 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2018. Disponível em: 10.13140/RG.2.2.14752.84483 Acesso em: 07 jan 2023.

VOIT, J. One-Dimensional Fermi Liquids. **Reports on Progress in Physics**, v. 58, n. 9, 1995. 10.1088/0034-4885/58/9/002

WANG, C.; LIU, X.; SHAO, J.; XIONG, W.; MA, W.; ZHENG, Y. Structural transition and temperature-driven conductivity switching of single crystalline VO2(A) nanowires. **RSC Advanced.** 2014, v. 4, n. 109. **https://doi.org/10.1039/C4RA12392A**

WONG, J.; LYTLE, W.; MESSMER, R. P.; MAYLOTTE, D. H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. **Physical Review B.** 1984, v. 30, n. 10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.5596

WU, C.; HU, Z.; WANG, W.; ZHANG, M.; YANG, J.; XIE, Y. Synthetic paramontroseite VO2 with good aqueous lithium-ion battery performance. **Chemical Communications.** 2008, v. 33. **https://doi.org/10.1039/B806009F**

XIE, R.; BUI, C. T.; VARGHESE, B.; ZHANG, Q.; SOW, C. H.; LI, B.; THONG, J. T. L. An electrically tuned solid-state thermal memory based on metal insulator transition of single-crystalline VO2 nanobeams. **Advanced Functional Materials.** 2011, v. 21, n. 9. **https://doi.org/10.1002/adfm.201002436**

YAKOVKINA, L. V.; MUTILIN, S. V.; PRINZ, V. Ya.; SMIRNOVA, T. P.; SHAYAPOV, V. R.; KOROL'KOV, I. V.; MAKSIMOVSKI, E. A.; VOLCHOK, N. D. MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films. **Journal of**

Material Science. 2017, v. 52. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0669-y

YIN, H.; YU, K.; ZHANG, Z.; ZENG, M.; LOU, L.; ZHU, Z. Humidity sensing properties of flower-like VO2 (B) and VO2 (M) nanostructures. **Electroanalysis.** 2011, v. 23, n. 7. **https://doi.org/10.1002/elan.201100129**

YU, S.; WANG, S.; LU, M.; ZUO, L. A metal-insulator transition study of VO2 thin films grown on sapphire substrates. **Journal of Applied Physics.** 2017, v. 122. https://doi.org/10.1063/1.4997437

YUAN, X.; ZHANG, Y.; ABTEW, T. A.; ZHANG, P.; ZHANG, W. VO2: Orbital competition, magnetism, and phase stability. **Physical Review B**, v.86, n.23, 2012. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235103

ZABINSKY, S. I.; REHR, J. J.; ANKUDINOV, A.; ALBERS, R. C.; ELLER, M. J. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. **Physical Review B.** 1995, v. 52, n. 4. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995

ZAGHRIOUI, M.; SAKAI, J.; AZHAN, N. H.; SU, K.; OKIMURA, K. Polarized Raman scattering of large crystalline domains in VO2 films on sapphire. **Vibrational Spectroscopy.** 2015, v. 80. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2015.08.003

ZENG, H.; DU, X. W.; SINGH, S. C.; KULINICH, S. A.; YANG, S.; HE, J.; CAI, W. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: a review. **Advanced Functional Materials**, vol. 22, n. 7, 2012. **https://doi.org/10.1002/adfm.201102295**

ZHANG, H.; LI, Q.; SHEN, P.; DONG, Q.; LIU, B.; LIU, R.; CUI, T.; LIU, B. The structural phase transition process of free-standing monoclinic vanadium dioxide micro-sized rods: temperature-dependent Raman study. **RSC Advances**, v. 5, n. 101, 2015. **https://doi.org/10.1039/C5RA15947D**

ZHANG, J.; HE, H.; XIE, Y.; PAN, B. Theoretical study on the tungsten-induced reduction of transition temperature and the degradation of optical properties for VO2. **The Journal of Chemical Physics.** 2013, v. 138, n. 11. https://doi.org/10.1063/1.4795431

ZHANG, S.; KIM, I. S.; LAUHON, L. J. Stoichiometry Engineering of Monoclinic to Rutile Phase Transition in Suspended Single Crystalline Vanadium Dioxide Nanobeams. **Nano Letters.** 2011, v. 11, n. 4. https://doi.org/10.1021/nl103925m

ZHANG, S.; YEN, J.; LAUHON, L. J. Direct Correlation of Structural Domain Formation with the Metal Insulator Transition in a VO2 Nanobeam. **Nano Letters.** 2009, v. 9, n. 12. https://doi.org/10.1021/nl9028973

ZHANG, Y.; WANG, R.; QIU, Z.; WU, X.; LI, Y. Growth of a-axis oriented vanadium dioxide polycrystals on glass substrates. **Materials Letters.** 2014, v. 131, n. 15. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.157

ZHANG, Y.; XIONG, W.; CHEN, W.; ZHENG, Y. Recent Progress on Vanadium Dioxide Nanostructures and Devices: Fabrication, Properties, Applications and Perspectives. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, 2021.

https://doi.org/10.3390/nano11020338

ZHENG, W. WANG, R.; LI, Y.; XU, Y.; SU, B. Self-assembled three-dimensional architectures of VO2:Yb3+, Er3+ controlled synthesis and dual-power dependent luminescence properties. **New Journal of Chemistry.** 2018, v. 42, n. 18. **https://doi.org/10.1039/C8NJ02681E**

ZHU, H.; ZHANG, Z.; JIANG, X. Glycothermal Synthesis of VO2(B) Nanoparticles for Gas Sensing Application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology.** 2020, v. 20, n. 3. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17167

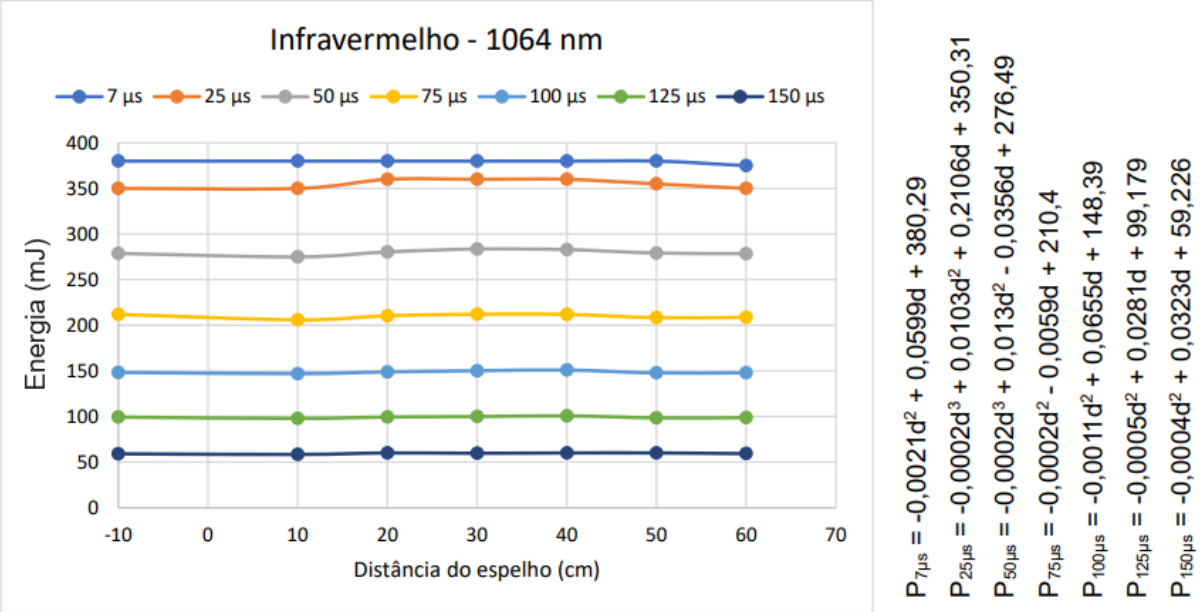
ZHU, Z.; SCHWINGENSCHLOGL, U. Comprehensive picture of VO2 from band theory. **Physical Review B**, v. 86, n. 7, 2012. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075149

ZOU, J.; XIAO, L.; ZHU, L.; CHEN, X. One-step rapid hydrothermal synthesis of monoclinic VO2 nanoparticles with high precursors concentration. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.** 2019, n. 91. https://doi.org/10.1007/s10971-019-04999-0

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO LASER

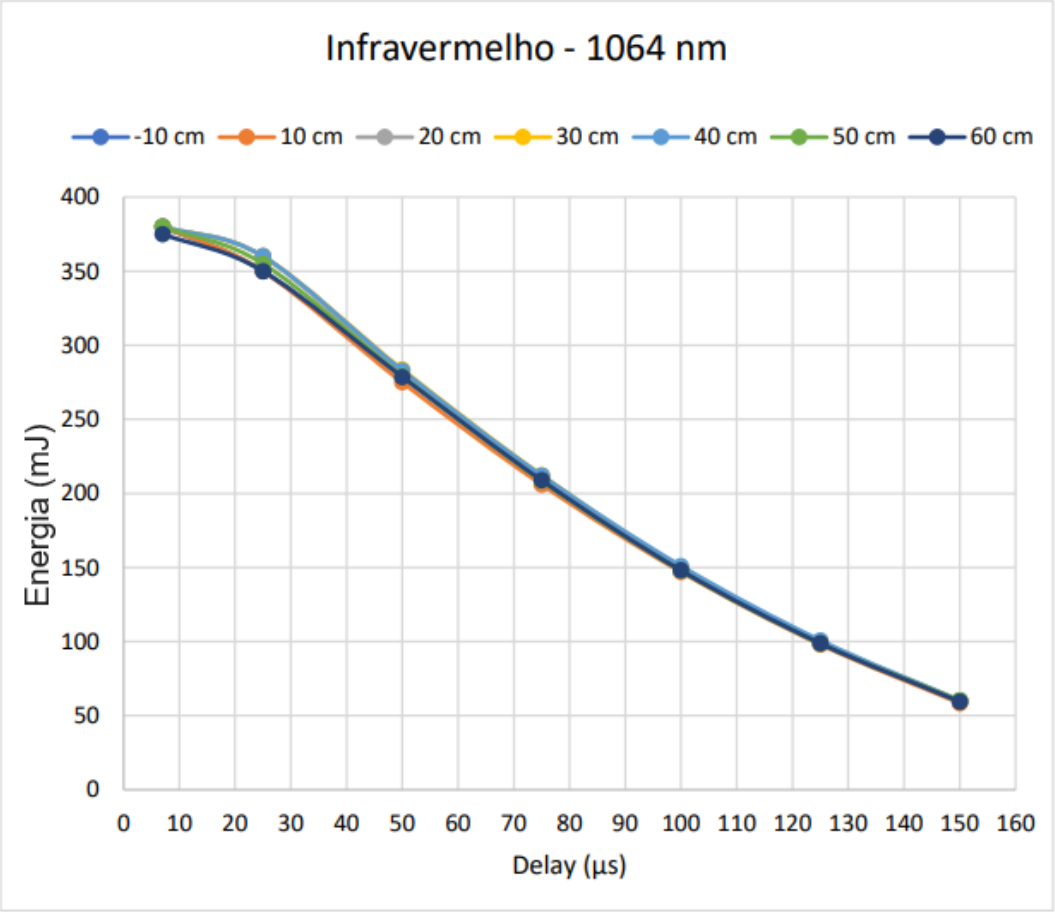
A caracterização do laser foi realizada com o intuito de obter os dados de energia por pulso de laser para cada um dos três comprimentos de onda disponíveis no equipamento, sendo eles o infravermelho (1064 nm), verde (532 nm) e ultravioleta (355 nm). O *delay* entre a lâmpada de flash e a emissão do laser também foi alterado, para avaliar a variação de energia em cada situação. Os pontos foram obtidos de duas formas. A primeira foi sem a lente focalizadora, coletando dados de energia em função d distância do espelho, variando a distância a cada 10 cm e também a energia do laser antes do espelho (d = -10 cm). A segunda análise foi realizada com dados de energia no foco de duas lentes focalizadoras, com foco de 200 mm e 400 mm. Os dados coletados estão representados nas figuras abaixo juntamente com os dados de área da região de interação com o laser em cada situação.

Figura 41 – Energia por pulso do laser (λ = 1064 nm) em função da distância para diferentes delays



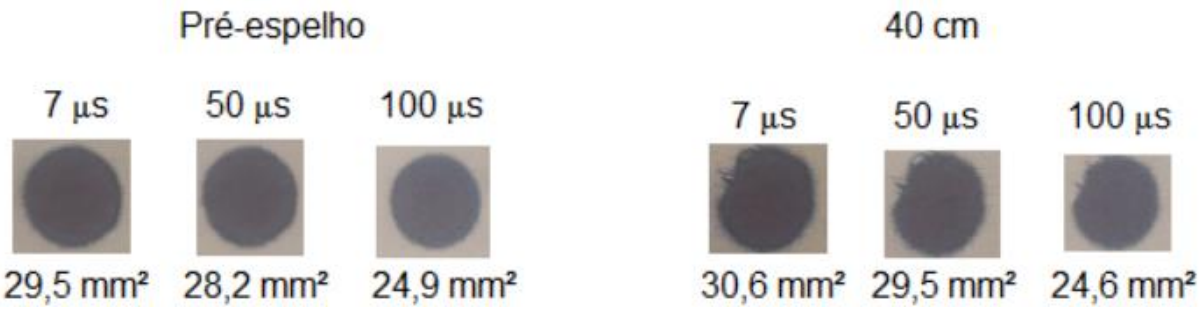
Fonte: O autor (2023)

Figura 42 – Energia por pulso do laser (λ = 1064 nm) em função do delay para diferentes distâncias



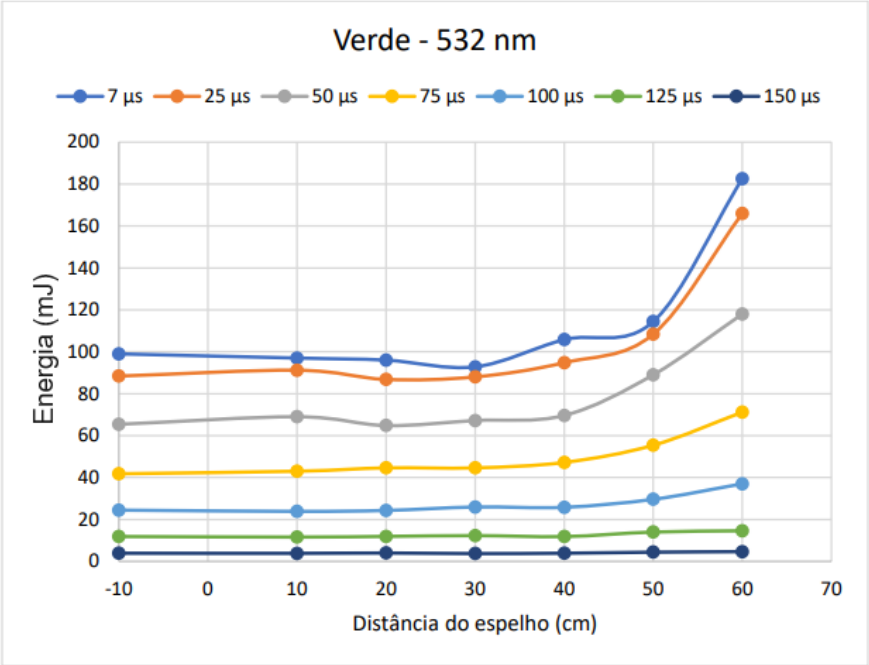
Fonte: O autor (2023)

Figura 43 – Diâmetro dos *spots* para λ = 1064 nm



Fonte: O autor (2023)

Figura 44 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função da distância para diferentes delays



$P_{7\mu s} = 4.10^{-5}d^4 - 0,0024d^3 + 0,0437d^2 + 0,0594d + 92,61$

$P_{25\mu s} = 2.10^{-5}d^4 - 0,0013d^3 + 0,0132d^2 + 0,1813d + 87,494$

$P_{50\mu s} = 0,0007d^3 - 0,0275d^2 + 0,0915d + 69,772$

$P_{75\mu s} = 0,0003d^3 - 0,0124d^2 + 0,0974d + 44,119$

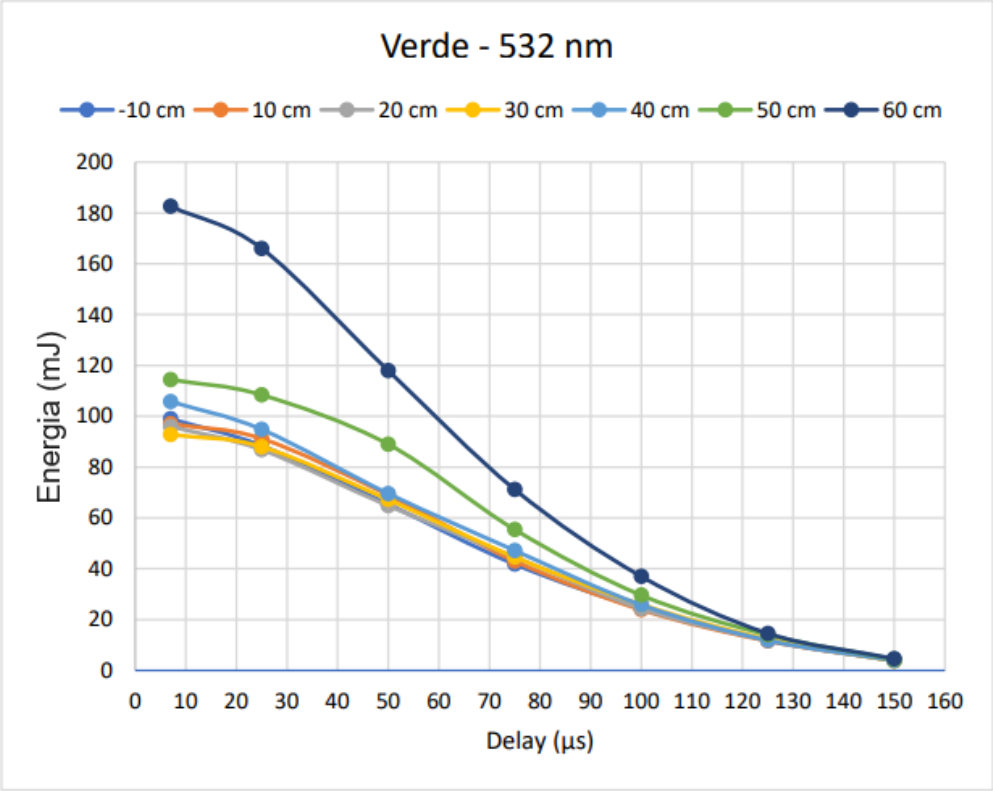
$P_{100\mu s} = 0,0001d^3 - 0,0036d^2 + 7E-05d + 24,762$

$P_{125\mu s} = 1.10^{-5}d^3 + 0,0002d^2 - 0,0084d + 11,761$

$P_{150\mu s} = 0,0004d^2 - 0,0083d + 3,819$

Fonte: O autor (2023)

Figura 45 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função do delay para diferentes distâncias



$P_{-10a30cm} = -3.10^{-7}t^4 + 0,0001t^3 - 0,0148t^2 - 0,1674t + 98,001$

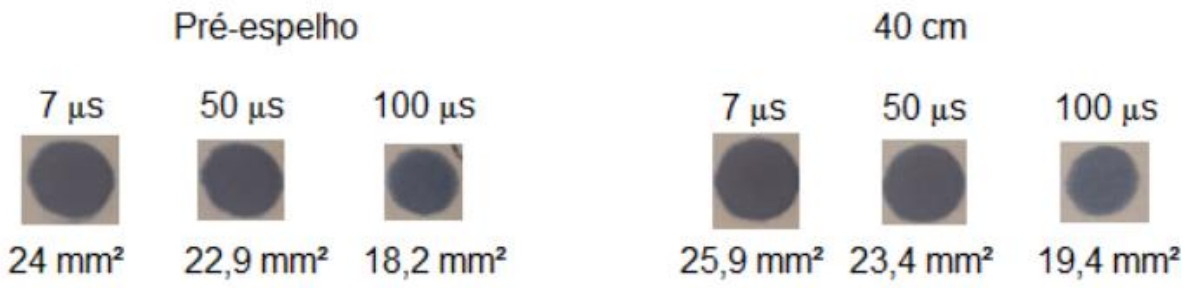
$P_{40cm} = 4.10^{-5}t^3 - 0,006t^2 - 0,5945t + 111,08$

$P_{50cm} = -6.10^{-7}t^4 + 0,0003t^3 - 0,0363t^2 + 0,7468t + 110,27$

$P_{60cm} = -1.10^{-6}t^4 + 0,0004t^3 - 0,0487t^2 + 0,2065t + 183,81$

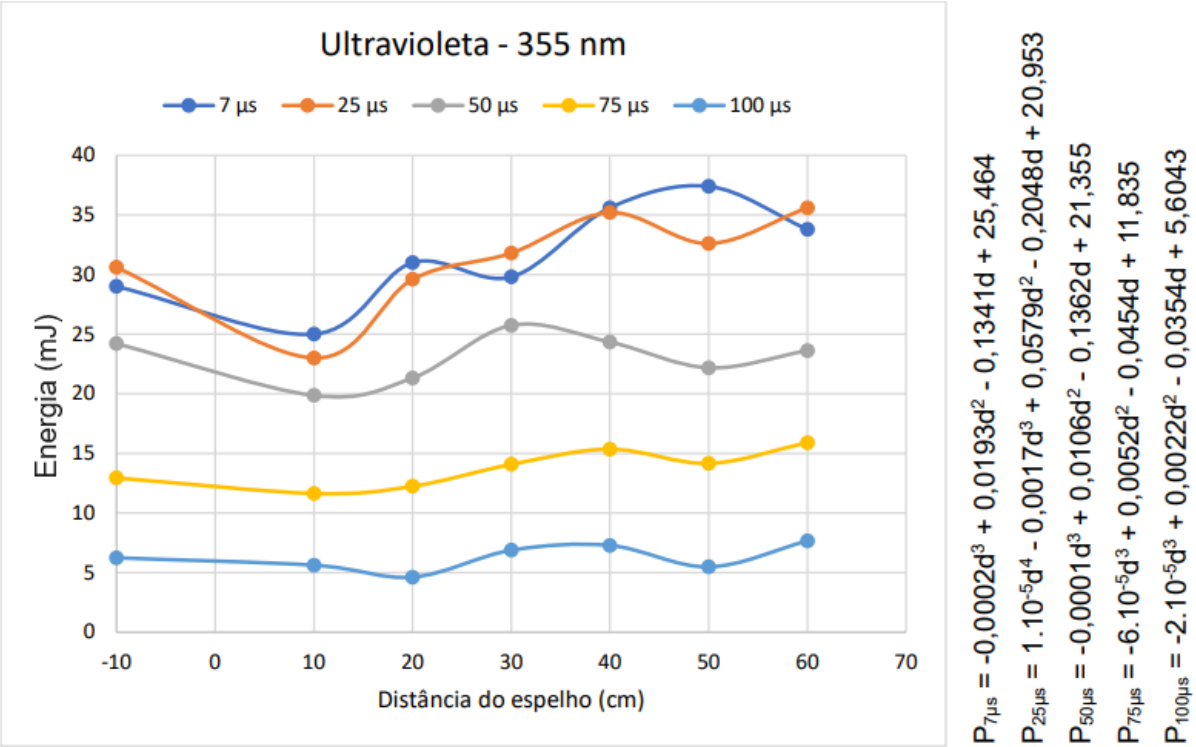
Fonte: O autor (2023)

Figura 46 – Diâmetro dos *spots* para λ = 532 nm



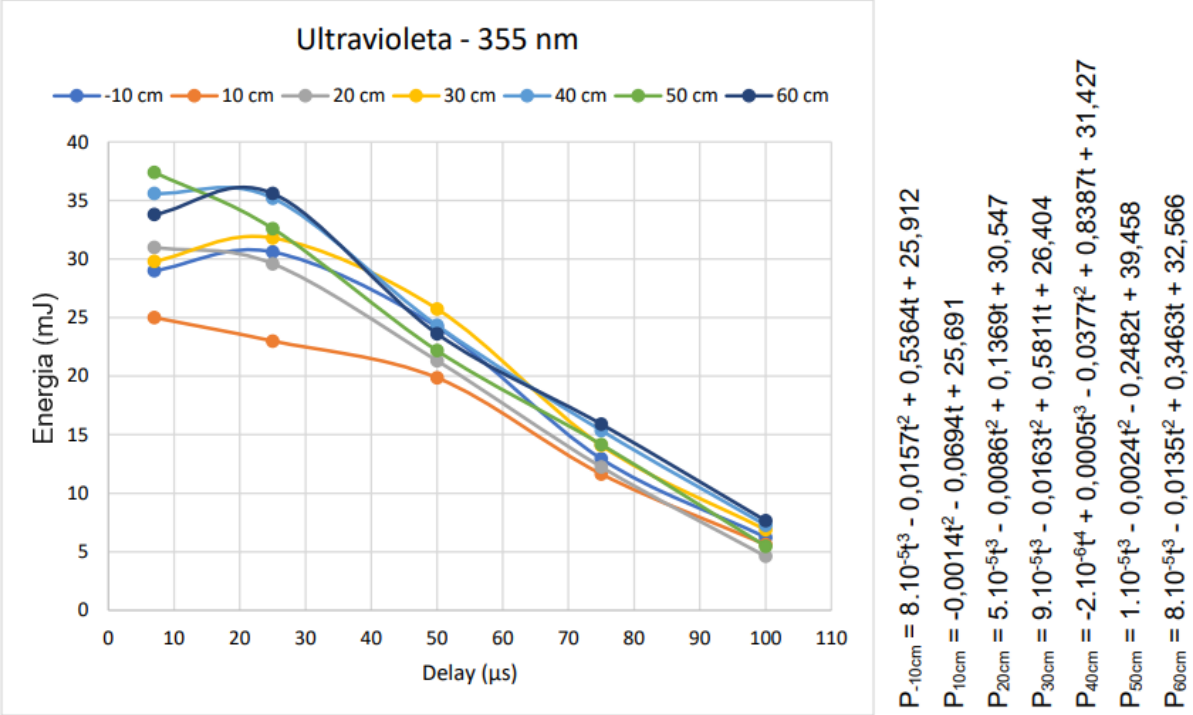
Fonte: O autor (2023)

Figura 47 – Energia por pulso do laser (λ = 355 nm) em função da distância para diferentes delays



Fonte: O autor (2023)

Figura 48 – Energia por pulso do laser (λ = 355 nm) em função do delay para diferentes distâncias

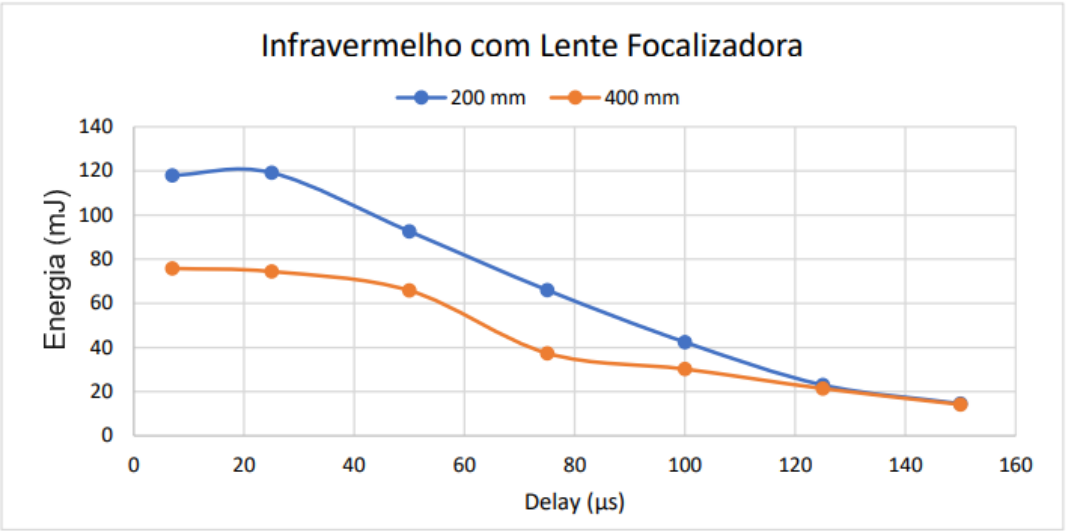


Fonte: O autor (2023)

Figura 49 – Diâmetro dos *spots* para λ = 355 nm

Fonte: O autor (2023)

Figura 50 – Energia por pulso do laser (λ = 1064 nm) em função do delay com lente focalizadora

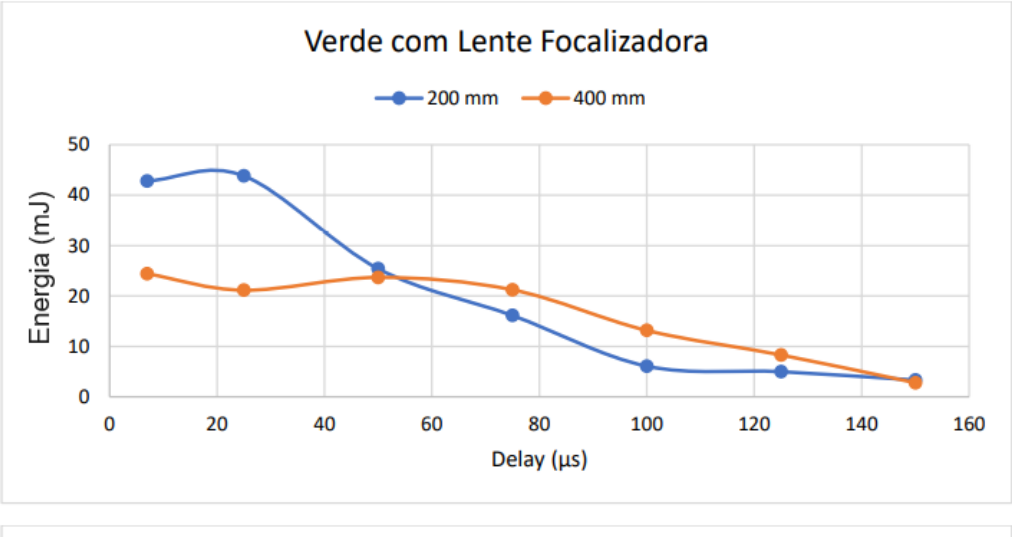


$P_{200} = 7.10^{-5}t^3 - 0,0165t^2 + 0,1352t + 120,13$

$P_{400} = 5.10^{-5}t^3 - 0,0101t^2 + 0,0653t + 77,188$

Fonte: O autor (2023)

Figura 51 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função do delay com lente focalizadora

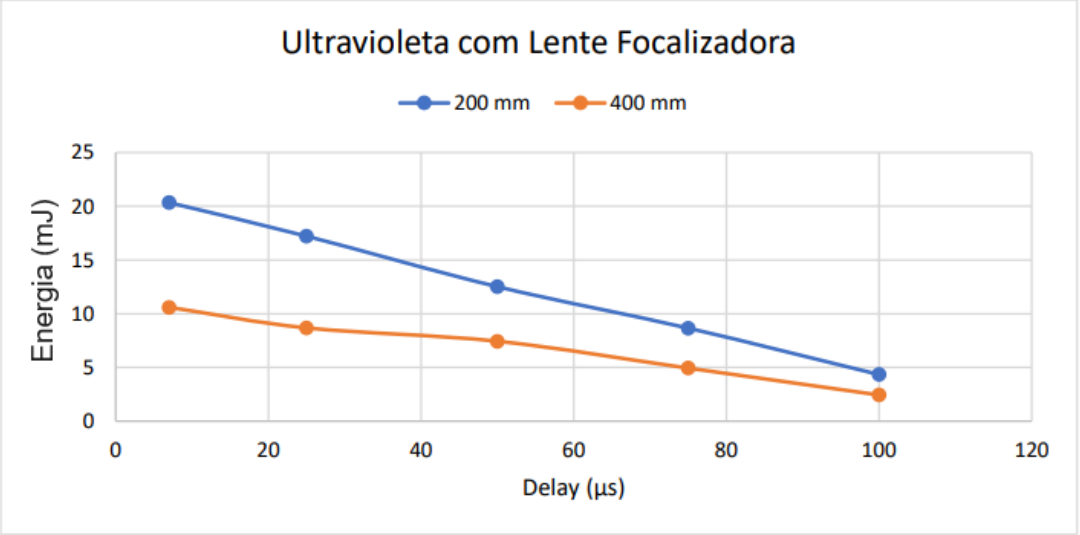


$P_{200} = -8.10^{-7}t^4 + 0,0003t^3 - 0,029t^2 + 0,6277t + 40,344$

$P_{400} = -1.10^{-8}t^5 + 5.10^{-6}t^4 - 0,0008t^3 + 0,0494t^2 - 1,2034t + 30,695$

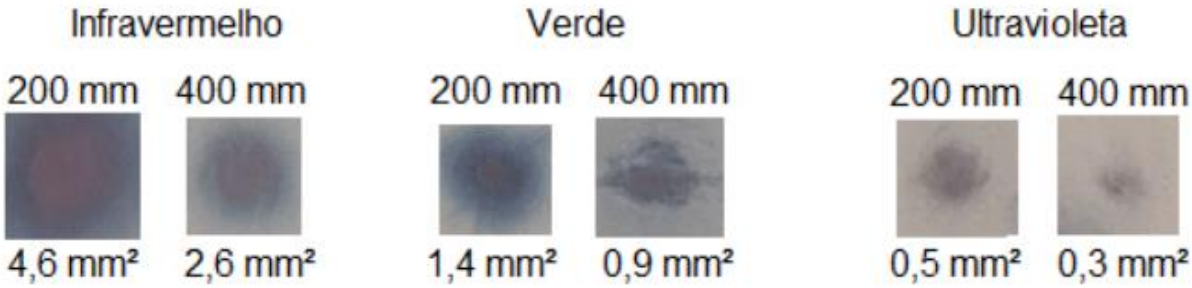
Fonte: O autor (2023)

Figura 52 – Energia por pulso do laser (λ = 532 nm) em função do delay com lente focalizadora



Fonte: O autor (2023)

Figura 53 – Diâmetro dos *spots* para os três comprimentos de onda com lente focalizadora

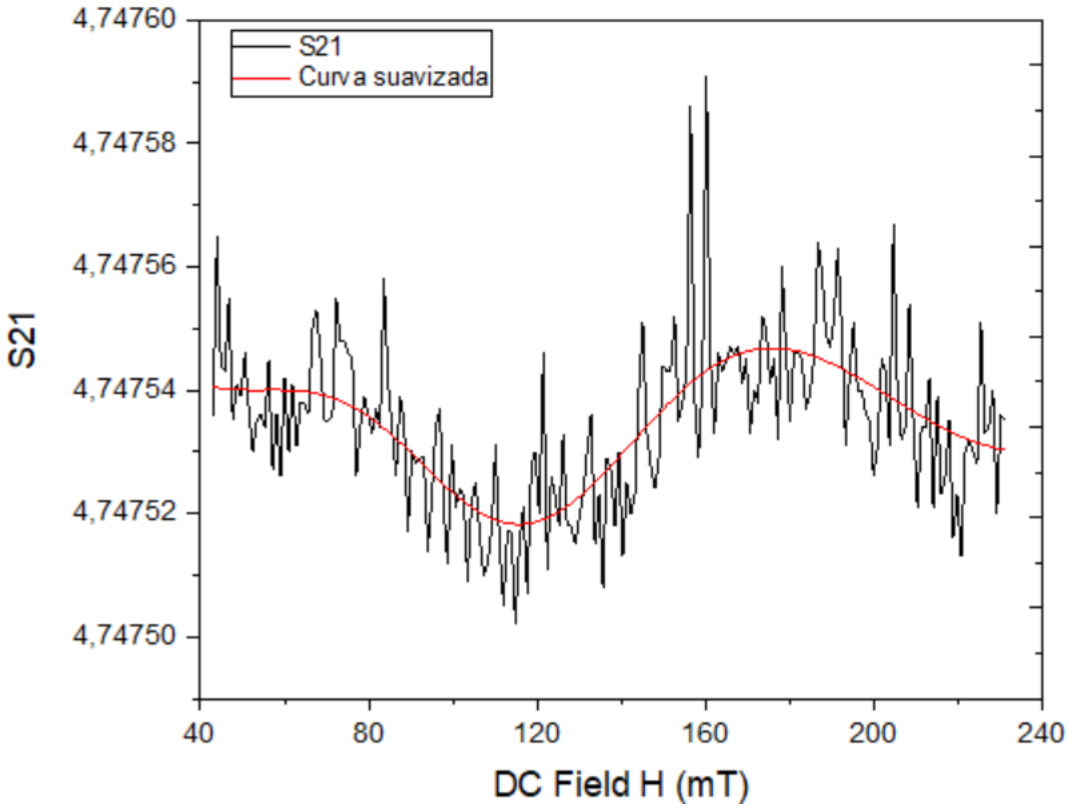


Fonte: O autor (2023)

APÊNDICE B – RESULTADOS PRÉVIOS DO VNA

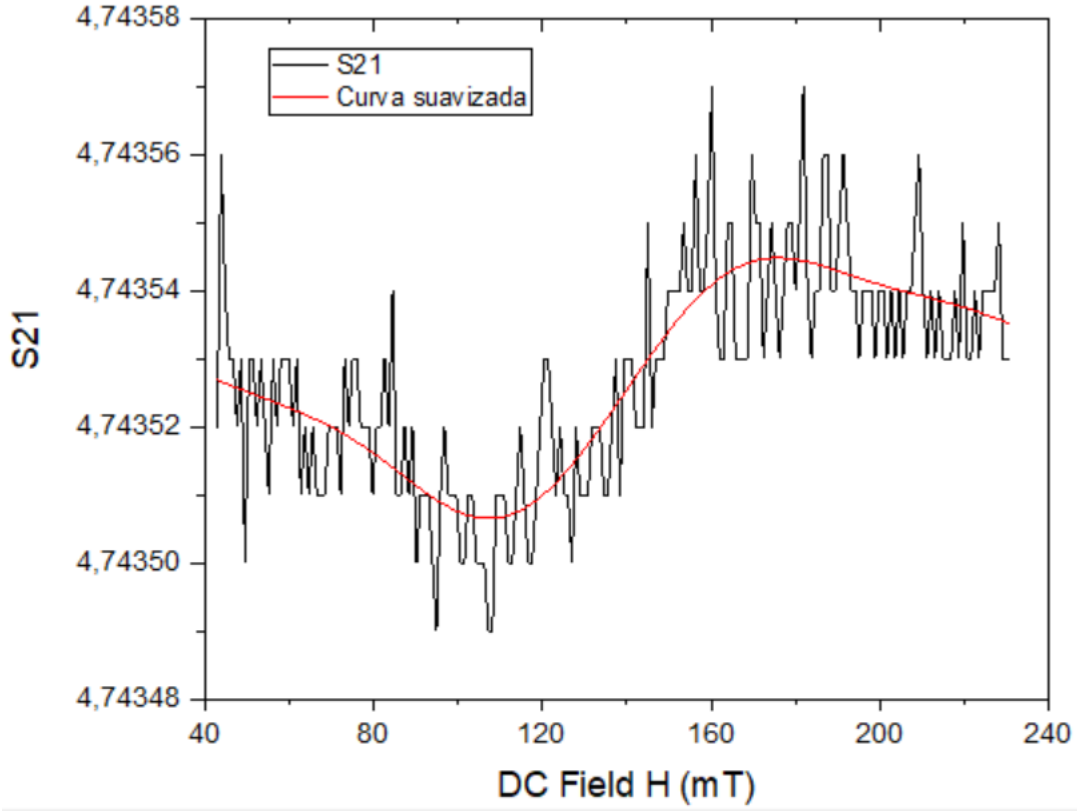
Com o intuito de aplicar as nanopartículas de VO_2(M1) no desenvolvimento de nanoantenas reconfiguráveis, foram realizados testes preliminares utilizando um analisador de redes vetorial (VNA) com o objetivo de identificar a ressonância magnéticas nas nanopartículas de VO_2(M1) em temperatura ambiente e após a transição metal-isolante, ou seja, VO_2(R), em uma temperatura acima da transição. Os dados preliminares são promissores e indicam que a ressonância ocorre em uma frequência de 5 GHz quando aplicado um campo magnético de 160 mT. Os dados preliminares das fases monoclínica e rutila estão representados nas Figuras 50 e 51, respectivamente. Através dos gráficos, para o campo de 160 mT, observa-se um ganho de tensão direta (S21) de 0,00402 V.

Figura 54 – Gráfico do ganho de tensão direta em função do campo magnético DC para as nanopartículas de VO_2 em temperatura de 20 ºC.



Fonte: O autor (2023)

Figura 55 – Gráfico do ganho de tensão direta em função do campo magnético DC para as nanopartículas de VO_2 em temperatura de 70 ºC.



Fonte: O autor (2023)