

Eleto-inserção de  $\text{Li}^+$  em Filmes de Óxido de Titânio:  
Relação entre Eletrocromismo e  
Propriedades Físicoquímicas do Material

**Mauricio Pereira Cantão**

*Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese  
defendida pelo aluno Mauricio  
Pereira Cantão e aprovada  
pela Comissão Julgadora.*

Trabalho apresentado ao Instituto de Física "Gleb  
Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para  
obtenção do título de Doutor em Física.

*Alcides*  
Campinas 22 de Dezembro de 1993.

Membros da banca julgadora:

Prof. Dr. Carlos V. D'Alkaine (Depto. Química, UFSCar)

Prof. Dr. Ernesto R. Gonzales (Depto. Química, IFQSC-USP)

Prof. Dr. Fernando Alvarez (IFGW-UNICAMP)

Prof. Dr. Mauricio U. Kleinke (IFGW-UNICAMP)

Prof. Dr. Jorge Ivan Cisneros (orientador) (IFGW-UNICAMP)

Dezembro de 1993

UNIDADE

IF

Nº CHAMADA:

52516

20321

286194

VALOR CR\$ 800,00

DATA 12/04/94

Nº CPJ

IF 52516/IF 20321

CM00052516-0

**Para Isa, Mariana e André,  
novamente (e sempre).**

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão àquelas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. São elas:

Prof. Dr. Franco Decker e Profa. Dra. Annette Gorenstein, que me deram a oportunidade de trabalhar no Laboratório de Optoeletrônica e que muito ajudaram no direcionamento do trabalho.

Profa. Dra. Susana Inés Cordoba de Torresi, que me apresentou à disciplina de Eletroquímica.

Meus colegas de pós-graduação, em especial Carla e Humberto, pelas constantes discussões sobre o meu tema de pesquisa, além da companhia.

Airton Lourenço e Antônio Carlos Costa, pelo inestimável apoio técnico e sugestões durante a realização do trabalho.

Prof. Dr. José Antonio Sanjurjo, que realizou as medidas de Raman e ajudou na interpretação.

Prof. Veríssimo Manoel de Aquino e Prof. Dr. Manuel Simões, anterior e atual chefes do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, e aos demais colegas professores, que muito me ajudaram durante o ano de 1991.

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi, que apontou a direção final da tese, além da grande ajuda que me deu na definição da minha carreira.

Prof. Dr. Jorge Ivan Cisneros, meu professor de tantos anos.

Os órgãos de fomento à pesquisa FINEP, CNPq e FAPESP.

Agradeço especialmente às nossas famílias, por tudo.

## RESUMO

Neste trabalho se apresenta um estudo do eletrocromismo de filmes finos de óxido de titânio crescidos por *sputtering* RF. A caracterização das amostras foi feita através de eletroquímica (voltametria cíclica, cronopotenciometria e salto potencioestático) e de medidas ópticas (transmissão espectral e transmissão ou reflexão monocromáticas). Destas últimas se obteve o coeficiente de absorção molar, que relaciona a absorção de luz com a quantidade de íons  $\text{Li}^+$  intercalados nos filmes. Pela primeira vez, dados de variação de transmitância foram usados para verificar quantitativamente a intercalação de íons num material electrocrômico.

Experimentos de deintercalação galvanostática foram analisados à luz de um modelo difusional, através do qual verificou-se que o coeficiente de difusão não varia com a concentração e que a difusão ocorre numa região limitada dos filmes. Esta limitação foi interpretada como um produto das propriedades semicondutoras do óxido; especificamente, ela está relacionada com a camada de acumulação de eletrons, que surge quando o filme é polarizado a potenciais mais negativos que o potencial de banda plana do material.

Foi estudada a influência da estrutura sobre a intercalação de  $\text{Li}^+$  em filmes tratados termicamente, e verificou-se o coeficiente de difusão tende a diminuir com a cristalização. Observou-se que a inserção iônica aumenta a desordem na rede, através da distorção dos ângulos e comprimentos de ligação que geram tensões internas nos filmes intercalados.

## ABSTRACT

In this work a study of the electrochromism of titanium oxide thin films grown by RF sputtering is presented. The samples characterization has been performed by electrochemistry (cyclic voltammetry, chronopotentiometry and potentiostatic step) and by optical measurements (spectral transmittance and monochromatic transmittance or reflectance), which allow to derive the molar absorption coefficient. This parameter relates the light absorption to the amount of inserted  $\text{Li}^+$  ions. For the first time transmittance variation data were used in order to quantitatively verify the ion insertion in an electrochromic material.

Galvanostatic deinsertion experiments were analyzed with a diffusional model, from which it was verified that the diffusion coefficient does not vary with the concentration and that diffusion takes place in a limited region of the films. This limitation was interpreted as a consequence of the semiconductor properties of the oxide; specifically, it is related to the electron accumulation layer, which grows up when the material is polarized at potentials more negative than the material's flat band potential.

The influence of the structure on  $\text{Li}^+$  insertion process was studied for thermally annealed films and it was verified that diffusion coefficient tends to decrease with crystallization. It was observed that ionic insertion increases the network disorder, by means of bond angles and lengths distortions which produces internal stresses in the intercalated films.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	<b>COR: INTERAÇÃO ENTRE LUZ E MATÉRIA</b>	<b>1</b>
1.1.1	<i>Transições Eletrônicas em Átomos e Íons</i>	3
1.1.2	<i>Eletrons em Bandas de Energia: Metais e Semicondutores</i>	5
1.1.3	<i>Centros de Cor</i>	8
1.1.4	<i>Modelo de Valência Mista</i>	9
1.2	<b>DISTRIBUIÇÃO DE CARGA EM SEMICONDUCTORES</b>	<b>12</b>
1.2.1	<i>Semicondutor em Solução</i>	17
1.2.1.1	Camada de Acumulação	18
1.3	<b>ELETROCROMISMO</b>	<b>21</b>
1.3.1	<i>Mudança de Cor: Alguns Modelos</i>	23
1.3.2	<i>Óxidos Metálicos Eletrocromicos</i>	25
1.3.2.1	Técnicas e resultados obtidos para vários óxidos metálicos	26
1.3.2.2	Eletrocromismo em TiO <sub>2</sub>	29
1.3.3	<i>Intercalação Iônica em Óxidos Metálicos e Outros Materiais</i>	30
1.4	<b>OBJETIVO DA TESE</b>	<b>35</b>
<b>2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>37</b>
2.1	<b>ELETRODO DE TRABALHO</b>	<b>37</b>
2.1.1	<i>Deposição das Amostras</i>	37

2.1.1.1	Princípio do método	37
2.1.1.2	Sistema de deposição e parâmetros utilizados	41
2.1.2	<i>Determinação da Composição das Amostras</i>	42
2.1.3	<i>Tratamento Térmico</i>	46
2.2	<b>ELETRODO DE REFERÊNCIA</b>	46
2.3	<b>CÉLULA, SOLUÇÃO ELETROLÍTICA E ELETRODO AUXILIAR</b>	47
2.4	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	49
2.4.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	49
2.4.2	<i>Cronopotenciometria</i>	50
2.4.3	<i>Medidas Ópticas</i>	52
2.4.3.1	Propriedades ópticas	52
2.4.3.2	Espectroeletróquímica	53
2.4.4	<i>Espalhamento Raman</i>	54
3	<b>RESULTADOS</b>	56
3.1	<b>INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO</b>	56
3.2	<b>ESTRUTURA DO TiO<sub>2</sub></b>	59
3.3	<b>PROPRIEDADES ÓPTICAS</b>	61
3.3.1	<i>Cálculo dos Parâmetros Ópticos</i>	61
3.3.2	<i>Análise dos Espectros de Transmissão</i>	63
3.3.2.1	Influência do fluxo de oxigênio	63
3.3.2.2	Mudança de estrutura	64

3.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA	66
3.5	CRONOPOTENCIOMETRIA	72
3.6	ESPECTROELETROQUÍMICA	77
3.7	CIRCUITO ABERTO	79
3.8	CURVA POTENCIAL <i>versus</i> CONCENTRAÇÃO	80
4	<b>DISCUSSÃO</b>	83
4.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS DO TiO <sub>2</sub>	83
4.1.1	<i>Borda de Absorção</i>	83
4.1.2	<i>Banda de Absorção no Visível e Infravermelho</i>	85
4.2	INTERCALAÇÃO DE Li <sup>+</sup> EM TiO <sub>2</sub> AMORFO	89
4.2.1	<i>Análise dos Perfis Potenciodinâmicos</i>	89
4.2.2	<i>Cronopotenciometria</i>	92
4.2.2.1	Potencial medido e concentração de intercalante	92
4.2.2.2	Perfil de concentração	94
4.2.3	<i>Análise das Curvas Cronopotenciométricas</i>	96
4.3	INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO TiO <sub>2</sub> NA INTERCALAÇÃO DE Li <sup>+</sup>	107
4.3.1	<i>Análise dos Perfis Potenciodinâmicos</i>	107
4.3.2	<i>Análise das Curvas Cronopotenciométricas</i>	108
4.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	111

5	<b>CONCLUSÕES</b>	115
6	<b>REFERÊNCIAS</b>	118
7	<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	125

# 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho se apresenta um estudo sobre a intercalação do cátion  $\text{Li}^+$  em dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) eletrocromico, baseado em medidas ópticas e eletroquímicas. Eletrocromismo é a mudança de espectro óptico, ou mudança de cor, através da aplicação de um campo elétrico e está relacionado, nos óxidos de metais de transição, à injeção de elétrons e cátions monovalentes. Os primeiros são os responsáveis pela coloração, os segundos pela cinética do processo e ambos são inseridos e retirados de um material semiconductor. Assim sendo, três aspectos gerais devem ser discutidos de início.

Na seção 1.1 a origem da cor, como uma propriedade física dos objetos, é discutida. Ênfase será dada aos modelos aplicáveis ao efeito eletrocromico. Na seção 1.2 são apresentadas algumas propriedades de sólidos semicondutores em vácuo e em solução, principalmente a distribuição de carga no seu interior. Na seção 1.3 é apresentada uma visão geral do eletrocromismo: os principais resultados para diversos óxidos metálicos, os modelos para mudança de cor e a interpretação da cinética de intercalação segundo modelos difusionais.

A motivação e o objetivo deste trabalho, balizados nos aspectos mencionados, são apresentados na seção 1.4.

## 1.1 COR: INTERAÇÃO ENTRE LUZ E MATÉRIA

A luz é composta de ondas eletromagnéticas, caracterizadas por um comprimento de onda e por um vetor de propagação, e é classificada segundo o valor do seu comprimento de onda,  $\lambda$ , conforme mostra a tabela 1.1:

Nome da radiação	Espectro de $\lambda$
Raios gama	$< 0,01 \text{ \AA}$
Raios X	$0,01 \text{ \AA} - 120 \text{ \AA} (=12 \text{ nm})$
Luz ultravioleta	$12 - 380 \text{ nm}$
Luz visível	$380 - 760 \text{ nm}$
Infravermelho	$760 - 10^6 \text{ nm} (=1 \text{ mm})$
Ondas de rádio	$> 1 \text{ mm}$

**Tabela 1.1** Designação da luz segundo seu comprimento de onda.  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  e

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}.$$

O olho humano possui três sensores de luz, cada um respondendo ao sinal luminoso em uma determinada faixa de  $\lambda$ : o primeiro responde à luz azul (entre 380 e 450 nm), o segundo à luz verde (entre 430 e 530 nm) e o terceiro à luz vermelha (entre 630 e 760 nm) [1,2]. Quando a luz incide sobre um objeto ela pode ser absorvida, refletida, transmitida ou reemitida. A cor de um objeto é percebida como a resposta combinada dos três sensores do olho humano à luz refletida, transmitida ou emitida pelo objeto. O cérebro interpreta a combinação das respostas e nos dá a sensação de cor.

Portanto, a origem das cores é uma mistura da interação da luz com a matéria da qual o objeto é composto e da resposta do olho à luz resultante desta interação. Ou seja, a cor de um objeto pode indicar suas características microscópicas se o tipo de interação entre a luz e a matéria deste objeto for conhecida. K. Nassau [3] propôs a classificação das causas da cor em 14 categorias diferentes, divididas em 5 grandes grupos. Todas as causas da cor, com exceção de uma, dependem da resposta dos elétrons da matéria à luz incidente. A classificação, que certamente não é completa, se encontra na tabela 1.2:

transições eletrônicas em átomos e íons livres, transições vibracionais em moléculas	excitações eletrônicas	chamas, arcos, faíscas relâmpagos, descargas em gases, alguns lasers
	vibrações	aparência azul-esverdeada da água pura e do gelo
cores devidas ao campo cristalino	compostos de metais de transição	maioria dos pigmentos, alguns lasers, alguns materiais fluorescentes
	impurezas de metais de transição	rubi, esmeralda, alguns lasers
	centros de cor	ametista, quartzo colorido
transições entre orbitais moleculares	transferência de carga	safira azul, magnetita
	ligações conjugadas	corantes orgânicos, maioria das cores de plantas e animais, vagalumes, lasers de corante
transições em materiais com bandas de energia	condutores metálicos	cores dos metais (p.ex.: cobre, ouro, prata)
	semicondutores puros	silício, diamante
	semicondutores dopados	diamante azul, diamante amarelo, diodos emissores de luz (LED's), lasers de semicondutores
óptica física e geométrica	refração dispersiva	arco-íris, aberração cromática
	espalhamento	azul do céu, vermelho do nascer e do por do sol
	interferência	filme de óleo em água, filmes finos para lentes, algumas cores de insetos
	grade de difração	opala, cristais líquidos, algumas cores de inseto

**Tabela 1.2.** *Causas das cores da matéria. A terceira coluna mostra exemplos de sistemas cujas cores são devidas às diferentes categorias. Apenas a água e o gelo possuem cor por vibrações moleculares. Todas as outras categorias se devem à interação entre a luz e os elétrons.*

### 1.1.1 Transições Eletrônicas em Átomos e Íons

O primeiro tipo de cor, devido a transições em átomos e íons, serve como exemplo da interação entre luz e matéria. Num átomo os elétrons ocupam níveis de energia cuja distribuição é discreta: os elétrons passam a níveis de energia mais alta mediante absorção de luz com comprimentos de onda bem específicos. Luz com qualquer outro comprimento de

onda não é absorvida e o espectro de absorção é uma característica do átomo, ion ou molécula. A luz absorvida nestas transições é dita *quantum de luz*, ou *foton* e é caracterizada pelo seu comprimento de onda, frequência ou energia. A energia do foton é proporcional à sua frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda, mediante a relação:

$$\text{Energia do foton} = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (1.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J·s ou  $4,136 \times 10^{-15}$  eV·s),  $\nu$  é a frequência do foton e  $c$  é a velocidade da luz. A unidade eV (eletron-volt) é bastante adequada para descrever transições na região da luz visível. A relação entre energia e comprimento de onda sai diretamente da equação 1.1:

$$1 \text{ eV} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (1.2)$$

onde  $\lambda$  é dado em nm =  $10^{-9}$  m. Em unidades de energia a região da luz visível se estende entre 1,63 e 3,26 eV.

Tomando o átomo de sódio como exemplo, sabe-se que luz ultravioleta com energia maior que 5,12 eV produz ionização do átomo. Abaixo de 5,12 eV apenas algumas energias podem ser absorvidas, fazendo com que o único eletron da camada externa passe a ocupar estados excitados (a energia necessária para que um eletron das camadas fechadas, ou eletron de caroço, seja excitado é muito maior, na região de raios X). Quando o eletron ocupa um estado excitado ele pode voltar ao estado fundamental (denominado  $3S_{1/2}$ ) emitindo fotons correspondentes às diferenças de energia entre os estados. No caminho de volta apenas alguns estados podem ser temporariamente ocupados, segundo regras de seleção bem definidas, e o eletron sempre passa por um dos dois primeiros estados excitados (denominados por  $3P_{1/2}$  e  $3P_{3/2}$ ). Todos os fotons emitidos a partir de um estado excitado até o estado fundamental

possuem energias de 1eV ou menos (infravermelho) com exceção dos ftons emitidos a partir dos estados  $3P_{1/2}$  (2,103eV ou 589,6 nm) e  $3P_{3/2}$  (2,105 eV ou 589,1 nm). Estes ftons correspondem à cor amarela emitida pelo vapor de sódio numa chama, onde a excitação se dá por calor, ou numa lâmpada, onde os átomos são excitados por energia elétrica. Outros elementos emitem outras cores, por exemplo: no plasma (gás parcialmente ionizado) gerado no sistema de deposição descrito na seção 2.1.1.2, o argônio emite luz azul, que passa a rosa quando se mistura oxigênio.

### 1.1.2 *Eletrons em Bandas de Energia: Metais e Semicondutores*

Num sólido a distribuição de níveis de energia também obedece ao princípio de exclusão, e portanto também é discreta; entretanto o número de estados ocupados e vazios é tão grande que a distribuição é quase um contínuo. Esta distribuição, chamada densidade de estados, depende da natureza do sólido e ocorre em *bandas de energia*. Assim, os estados ocupados formam a *banda de valência* e os estados não ocupados, a *banda de condução*. O nível ocupado de energia mais alta é chamado de *nível de Fermi*, e as propriedades do sólido são basicamente determinadas pela posição deste nível em relação às bandas de energia.

Um metal possui o nível de Fermi no interior de uma banda e qualquer energia (não discreta) transferida aos eletrons faz com que estes ocupem níveis não ocupados, imediatamente acima. Se a energia vier na forma de uma tensão elétrica, o sólido conduz corrente, através do movimento dos eletrons; se a energia vier na forma de luz, esta é absorvida e pode ser transformada em calor ou ser reemitida (reflexão). Como qualquer energia pode ser absorvida o metal deveria, em princípio, ser escuro ou negro. Entretanto, por terem grande mobilidade os eletrons reemitem a luz sem alterarem o seu comprimento de onda e por isso o metal brilha, se a sua superfície for lisa. A cor do metal depende da sua distribuição eletrônica particular, e assim os metais podem ter diferentes cores (vermelho/cobre, amarelo/ouro, branco/prata, ou cinza/platina).

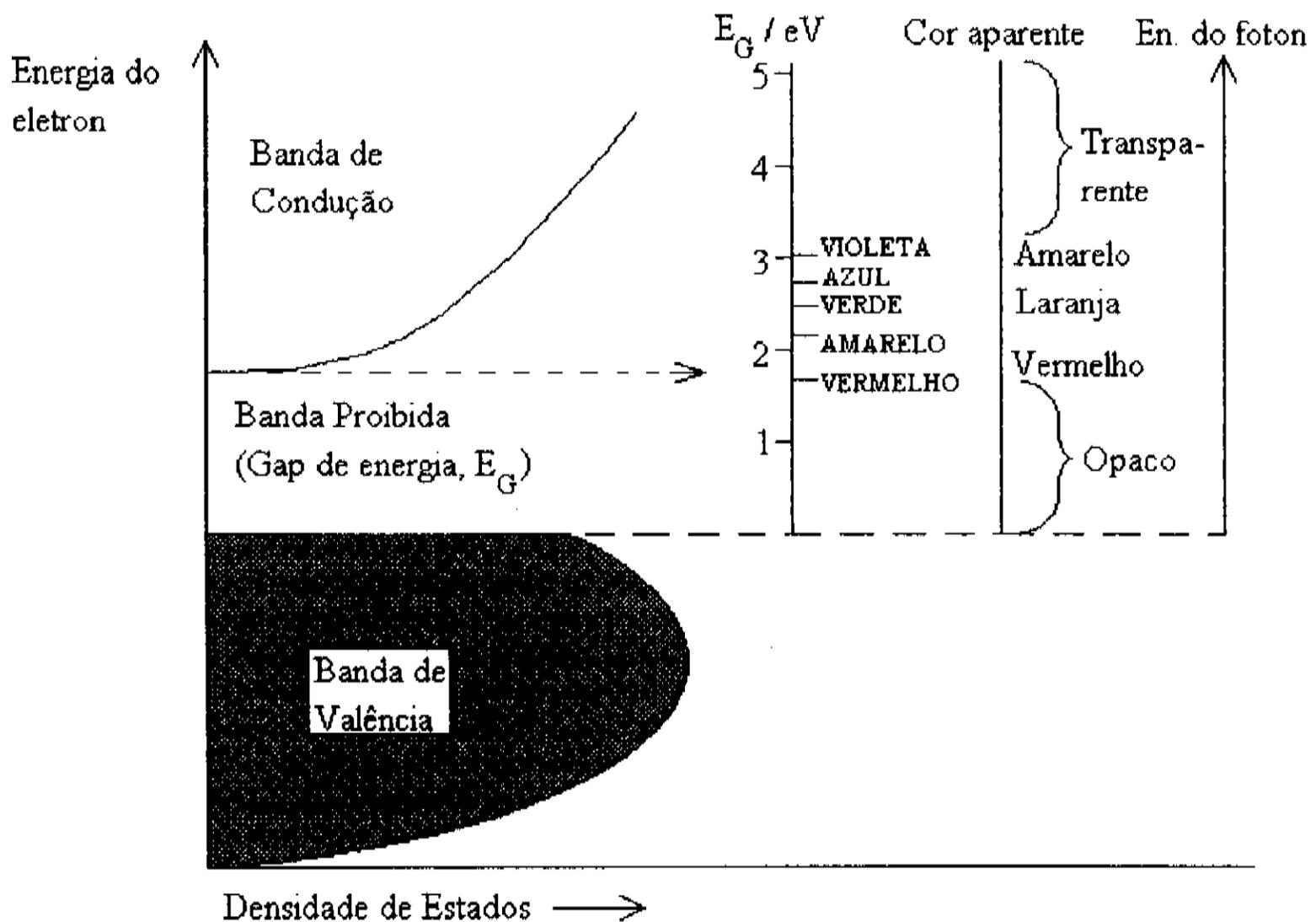
Num semicondutor e num isolante as bandas de valência e condução estão separadas por uma região onde não existem estados que os eletrons possam ocupar, que é chamada de *banda proibida* ou *gap de energia* e cuja largura em energia é expressa por  $E_G$ . A diferença entre um semicondutor e um isolante está no valor de  $E_G$  e na condutividade, razão pela qual não será feita uma distinção entre eles, já que do ponto de vista da cor o fato importante é a existência de uma banda proibida.

A figura 1.1 mostra um diagrama de bandas, ou seja, a distribuição da densidade de estados em energia, para um semicondutor puro. Na temperatura 0 K (zero absoluto) todos os estados da banda de valência (BV) devem estar ocupados por eletrons e todos os estados da banda de condução (BC) devem estar vazios. A temperaturas finitas alguns eletrons são promovidos a estados da BC e o nível de Fermi se encontra no meio do gap (neste caso a definição de nível de Fermi é estatística, pois não há estados disponíveis na banda proibida). Na temperatura ambiente o número de eletrons promovidos é muito pequeno e não influi na resposta do semicondutor à luz incidente.

O eixo vertical mais próximo ao diagrama de bandas da figura 1.1 indica os valores de  $E_G$  em eV e as cores dos fons segundo sua energia, na mesma escala. Quando um foton de energia  $h\nu > E_G$  incide no material um eletron é levado da BV para a BC, e o foton é absorvido. Se  $E_G$  é maior que 3 eV toda a luz visível e infravermelha passa pelo sólido sem ser absorvida, e conforme  $E_G$  seja menor fons de energia mais alta passam a ser absorvidos: primeiro a luz violeta, depois a violeta e a azul, posteriormente só a luz vermelha passa e finalmente toda a luz visível é bloqueada. A cor aparente do sólido segundo o valor de  $E_G$  é dada na segunda vertical; para  $E_G$  na região do ultravioleta o sólido é transparente (toda luz visível é transmitida) e para  $E_G$  na região do infravermelho o sólido é opaco (toda luz visível é absorvida). Quando  $E_G$  cai na região da luz visível a cor do sólido depende da interpretação que o cérebro faz da luz transmitida: se apenas a luz violeta é cortada a cor resultante é a sua complementar, ou seja, amarelo. Conforme a luz de comprimentos de onda menores vão sendo cortados, o sólido apresenta cores relativas a comprimentos de onda maiores, ou seja,

diminuindo  $E_G$  o sólido passa de transparente a amarelo, laranja, vermelho e opaco. Num semiconductor puro as cores verde, azul e violeta não podem ser obtidas através de  $E_G$ , pois não há como cortar luz de energias baixas e transmitir luz de energias altas.

No entanto a manipulação das bandas permite obter outros efeitos. Esta manipulação é feita pela introdução de impurezas no semiconductor puro em quantidades muito pequenas (dopagem), o que cria estados ocupados ou vazios no interior da banda proibida. Tomemos como exemplo o diamante, que consiste de átomos de carbono ligados tetraedricamente entre si, e que possui  $E_G$  da ordem de 5,4 eV. O diamante é transparente, o que pode ser compreendido pela figura 1.1.



**Figura 1.1.** Diagrama de bandas de um semiconductor puro. A vertical ao lado das bandas indica o valor do gap de energia  $E_G$  e a posição em energia das cores. A segunda vertical mostra a aparência do sólido conforme o valor de  $E_G$ .

Se o diamante for dopado com nitrogênio este elemento substitui alguns átomos de carbono na rede, e como o nitrogênio possui um elétron de valência a mais que o carbono um nível de energia é criado no interior da região proibida (a 1,4 eV acima do topo da BV). Este nível é ocupado pelo elétron extra do nitrogênio, que pode ser excitado para a BC através de um fóton com  $h\nu = 4$  eV (5,4 - 1,4 eV). Este nível, chamado *doador*, é um pouco largo e permite que fótons correspondentes à luz violeta também produzam a transição e sejam absorvidos. O resultado é que o diamante dopado com nitrogênio apresenta cor amarelada.

Se o diamante for dopado com boro, que possui um elétron de valência a menos que o carbono, um nível *aceitador* é criado, um nível que pode receber um elétron promovido da BV. Este nível se encontra apenas 0,4 eV acima do topo da BV e, novamente devido à largura do mesmo, luz vermelha e amarela pode ser absorvida. O diamante dopado com boro possui coloração azul.

### 1.1.3 Centros de Cor [3]

Às vezes a cor de um sólido tem origem em transições que ocorrem em pontos determinados da amostra, que são chamados de *centros de cor*, em oposição à cor produzida por elétrons em bandas de energia (delocalizados no cristal). O caso mais simples é o centro de cor F, no qual um elétron é capturado por um defeito da estrutura. Um exemplo é a fluorita, ou  $\text{CaF}_2$ , quando um átomo de flúor é retirado de algum modo (aquecimento, irradiação ou eletrólise) da sua posição na rede. Nesse deslocamento o flúor pode carregar uma carga negativa, deixando uma carga positiva na sua vacância que pode ser balanceada por um elétron. Neste caso o elétron sente o efeito do campo cristalino devido aos íons de cálcio que o rodeiam, podendo ocupar um estado fundamental e vários estados excitados, através da absorção e emissão de fótons na região do visível. A cor da fluorita que surge destas transições é o púrpura.

Um elétron pode sofrer o mesmo efeito pela presença de impurezas no cristal. É o caso do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) que apresenta um aspecto esfumado quando átomos de oxigênio, próximos a impurezas de alumínio, perdem um elétron externo (gerando um *buraco*). O elétron remanescente possui uma distribuição de estados da mesma forma que o elétron na vacância do flúor no fluoreto de cálcio. Se a impureza no quartzo for o ferro o mesmo processo gera uma cor púrpura, e o mineral é chamado de *ametista*.

#### 1.1.4 Modelo de Valência Mista [4]

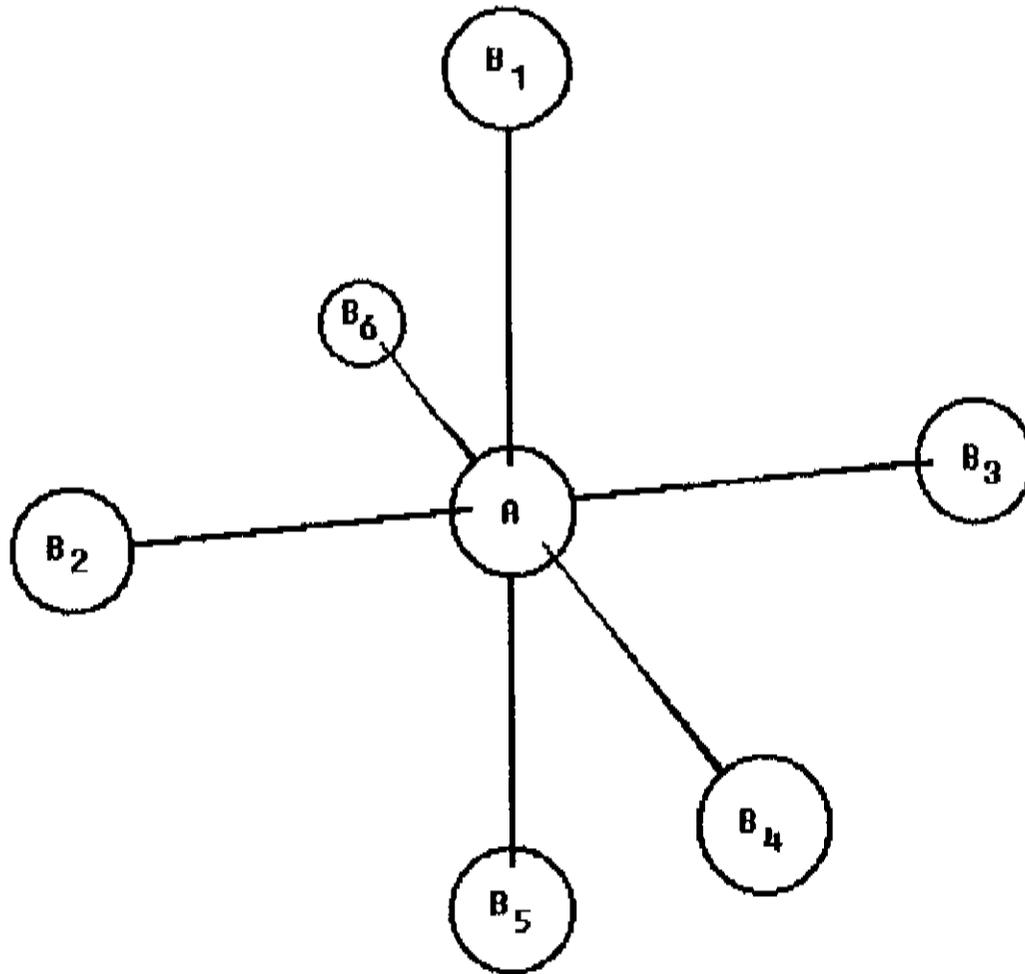
O modelo de valência mista se aplica a sólidos inorgânicos que contêm íons do mesmo elemento em dois estados de oxidação diferentes. O modelo se baseia na determinação das funções de onda de íons sujeitos a campos ligantes. Considere-se um grupo de sete íons metálicos, dispostos no espaço como indica a figura 1.2. O íon A difere dos íons B não pela sua disposição geométrica, mas devido aos campos ligantes, não mostrados na figura, que se supõe terem intensidades e/ou simetrias diferentes nos dois sítios. Suponha-se agora que os dois sítios possuam íons com valência diferente, o íon A com valência III e o íon B com valência IV ( $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , por exemplo). A função de onda para este sistema no estado fundamental, em ordem *zero*, pode ser escrita como:

$$\Psi_0 = \psi_A^{\text{III}} \psi_{B_1}^{\text{IV}} \psi_{B_2}^{\text{IV}} \dots \psi_{B_6}^{\text{IV}} \quad (1.3)$$

onde  $\psi_A^{\text{III}}$  é a função de onda do íon trivalente no sítio A e  $\psi_{B_j}^{\text{IV}}$  é a função de onda do íon quadrivalente no sítio  $B_j$ . Quando um elétron é transferido do sítio A para o sítio B o sistema passa a um dos estados excitados descritos por:

$$\Psi_k = \psi_A^{\text{IV}} \sum_j C_{kj} \psi_{B_1}^{\text{IV}} \dots \psi_{B_j}^{\text{III}} \dots \psi_{B_6}^{\text{IV}} \quad (1.4)$$

onde  $k$  varia de 1 a 6 e os  $C_{kj}$  são escolhidos para normalizar  $\Psi_k$  e dependem da simetria do sistema.



**Figura 1.2.** Sistema de valência mista hipotético. O íon metálico reduzido se encontra no sítio A e os íons metálicos oxidados, nos sítios B. Não estão indicados os campos cristalinos nem outros átomos do composto.

Suponha que uma das funções  $\Psi_k$ , que será chamada de  $\Psi_l$ , tenha simetria apropriada para se combinar com a função  $\Psi_0$ . O estado fundamental  $\Psi_0$  será então uma combinação linear destas duas funções, ou seja, uma combinação linear de  $\psi_A^{\text{III}} \psi_B^{\text{IV}}$  e  $\psi_A^{\text{IV}} \psi_B^{\text{III}}$ . Por simplicidade assume-se que a função de onda do íon num dos sítios pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \psi_A^{\text{IV}} &= \phi_A^{\text{C}} \\ \psi_A^{\text{III}} &= \phi_A^{\text{C}} \phi_A^* \end{aligned} \tag{1.5}$$

onde  $\phi_A^c$  é a função de onda das camadas fechadas do caroço e  $\phi_A^*$  é o orbital fora do caroço. O mesmo pode ser dito dos íons em  $B_j$ . O estado fundamental  $\Psi_0$  é finalmente descrito por:

$$\Psi_0 = \frac{\kappa}{N} \left[ \sqrt{1 - \alpha^2} \phi_A^* + \alpha \sum_j C_{1j} \phi_{Bj}^* \right] \quad (1.6)$$

onde  $\kappa$  é um prefator que vem de todas as camadas fechadas e  $N$  é um fator de normalização.  $\alpha$  depende dos campos ligantes e da energia  $E_l$ , ou seja, a energia que o estado  $\Psi_l$  está acima de  $\Psi_0$ . Se  $E_l$  tende a zero,  $\alpha$  e  $\sqrt{1 - \alpha^2}$  tendem a  $N\sqrt{2}/2$  e o eletrón da camada se encontra completamente delocalizado nos sítios A e B. Se  $E_l$  é muito grande  $\alpha$  tende a zero e  $\sqrt{1 - \alpha^2}$  tende a 1 e a equação 1.6 se reduz ao estado fundamental de ordem zero da equação 1.3. Valores muito grandes de  $E_l$  podem ocorrer se os íons nos dois sítios são de elementos diferentes (caso que não está sendo considerado aqui) ou se os sítios diferem na intensidade ou na simetria do campo ligante.

Robin e Day [4] propuseram uma classificação dos sólidos de valência mista segundo a intensidade e a simetria dos campos ligantes. Num sistema da classe I os íons de valência diferente ocupam sítos cujos campos ligantes possuem simetria e intensidade muito diferentes, e portanto  $E_l$  é grande e  $\alpha$  tende a zero.

Sistemas cujos sítios são exatamente equivalentes ( $E_l = 0$  e  $\alpha = N\sqrt{2}/2$ ) pertencem à classe III, que pode ser subdividida em duas, caso se possa distinguir ou não entre íons polinucleares no material (III-A e III-B, respectivamente). Existe uma classe intermediária, classe II, na qual a delocalização ocorre ( $\alpha > 0$ ), embora os sítios sejam distinguíveis; neste caso o eletrón não permanece o mesmo tempo nos diversos sítios.

De acordo com o modelo de valência mista as propriedades ópticas e elétricas de um material podem ser previstas, caso se saiba a que classe este material pertence. A análise da geometria dos íons pode ajudar na classificação, mas isto nem sempre é possível. As

propriedades dos materiais de valência mista podem ser agrupadas de acordo com as classes de valência, como mostra a tabela 1.3:

Classe I	Classe II	Classe III-A	Classe III-B
Íons em campos ligantes muito diferentes	Íons em campos ligantes parecidos com pequenas distorções	Íons indistintos, mas ocupando cachos polinucleares	Íons totalmente indistinguíveis
$\alpha=0$ ; elétron de valência firmemente capturado	$\alpha>0$ ; valências distintas, com alguma delocalização	$\alpha$ máximo localmente	$\alpha$ máximo; completa delocalização na sub-rede dos cátions
isolante; resistividade de $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ ou mais	semicondutor; resistividade entre $10$ e $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$	provavelmente isolante	condutividade metálica
nenhuma transição na região do visível	uma ou mais transições na região do visível	uma ou mais transições na região do visível	borda de absorção no IV, opaco com refletividade metálica na região do visível

**Tabela 1.3.** *Propriedades dos materiais de valência mista de acordo com sua classificação*

## 1.2 DISTRIBUIÇÃO DE CARGA EM SEMICONDUTORES

Foi dito na seção 1.1.2 que os níveis de energia num sólido se distribuem formando bandas. No caso de semicondutores e isolantes a banda dos estados ocupados (banda de valência) é separada da banda dos estados vazios (banda de condução) por uma região proibida de largura  $E_G$ , o gap de energia. A densidade de estados, isto é, o número de estados por volume e por unidade de energia, depende das características do material. O número de elétrons que ocupam estes estados (supondo que nenhum tipo de energia, exceto a térmica, seja transferida ao material) é determinado pela natureza quântica do sistema. Os elétrons são indistinguíveis no sólido e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Como resultado disto, seguem uma função estatística chamada *distribuição de Fermi-Dirac* [5,6].

O número de elétrons que ocupam uma faixa  $dE_i$  em torno da energia  $E_i$  é dado pelo produto da densidade de estados em  $E_i$ , vezes a largura  $dE_i$ , vezes  $f(E_i)$ , onde a distribuição de Fermi-Dirac  $f(E_i)$  é definida como a probabilidade de ocupação do nível com energia  $E_i$ , e é expressa por:

$$f(E_i) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right)} \quad (1.7)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura absoluta e  $E_F$  é o nível de Fermi, definido anteriormente, para metais, como a energia mais alta de um estado ocupado. Num semiconductor puro, e a 0 K,  $f$  é uma função degrau, que vale 1 para  $E_i < E_F$  e 0 para  $E_i > E_F$ . Isto significa que a banda de valência está totalmente ocupada e a banda de condução totalmente vazia. A energia de Fermi tem um significado diferente em semicondutores: ela é definida como a energia onde  $f(E_F)$  vale 1/2 e se encontra, na maioria dos casos, dentro da região proibida, ou seja, nenhum elétron ocupa o nível de Fermi na situação de equilíbrio.

Para temperaturas finitas  $f(E_i)$  não possui mais a forma de um degrau, mas apresenta formato mais suave, o que significa que existe a probabilidade de elétrons da BV serem promovidos termicamente para a BC ( $E_F$  continua sendo definida como a energia em que  $f = 1/2$ ). Por exemplo: no silício cristalino puro os átomos da rede estão ligados covalentemente formando um tetraedro regular. Os elétrons de valência se encontram presos entre os átomos, dois a dois formando as ligações químicas. A temperaturas não nulas a rede vibra e estas vibrações (os fonons) colidem com os elétrons, podendo arrancar alguns deles das ligações e liberando-os para conduzir corrente. Ao mesmo tempo uma carga positiva é criada na posição em que se encontrava o elétron, carga esta chamada de *buraco*, por se dever à ausência do elétron. As densidades de elétrons e buracos, que são os portadores de carga, são iguais num semiconductor puro, e o semiconductor é dito *intrínseco*.

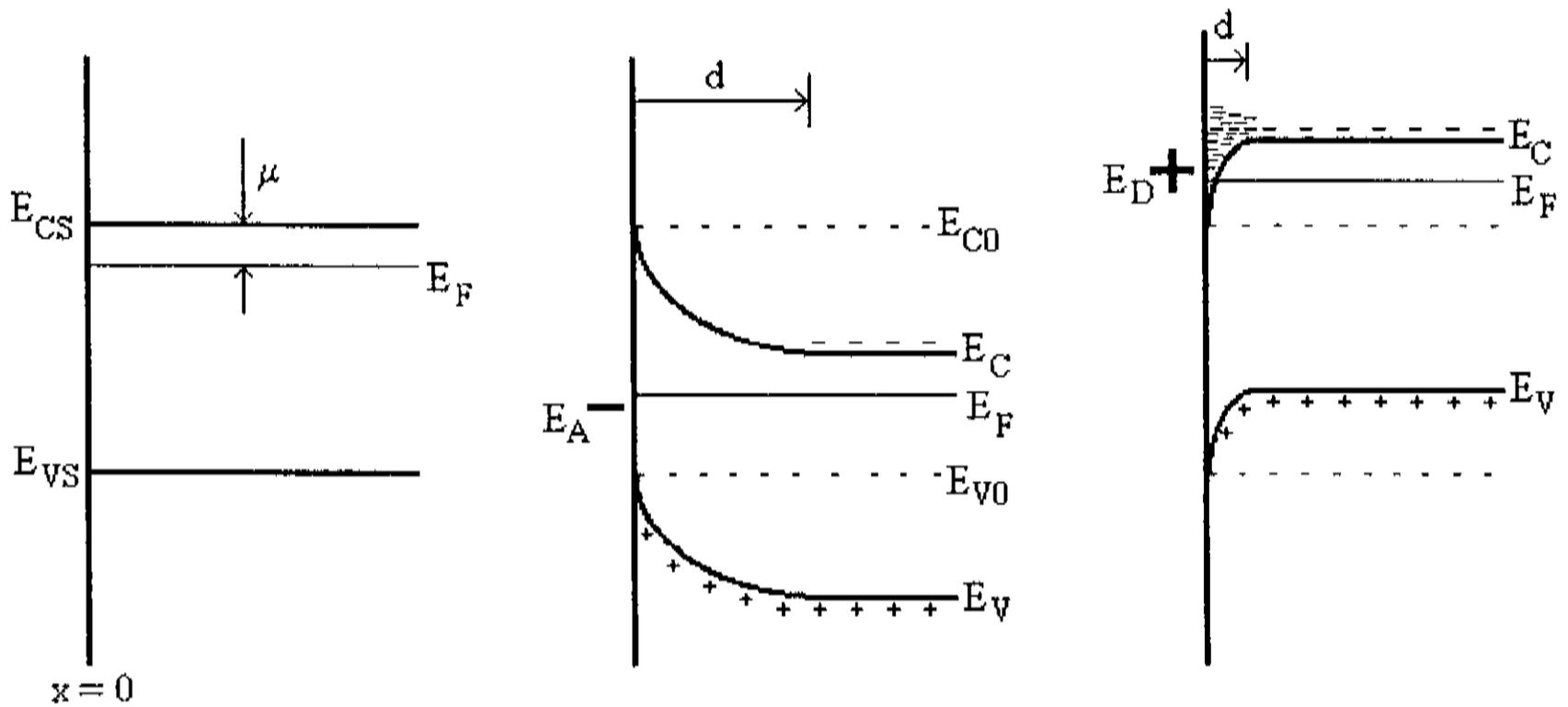
Um semicondutor extrínseco é aquele em que a densidade de portadores é alterada mediante dopagem e, conforme seção 1.1.2, uma das maneiras usuais de se dopar um semicondutor intrínseco é através da introdução de impurezas substitucionais. Por exemplo, o fósforo se coordena tetraedricamente com os átomos de silício, porém o seu quinto elétron de valência permanece fracamente ligado ao  $P^+$  e uma pequena energia pode excitá-lo para a banda de condução. Significa que um nível ocupado é criado próximo aos níveis vazios da BC e que  $E_F$  (que, por definição ocupa uma região intermediária entre o estado ocupado de mais alta energia e o estado vazio de mais baixa energia) se desloca para perto do fundo da BC. A condutividade do silício aumenta com a densidade de fósforo incorporado e a condução se dá por elétrons, razão pela qual se diz que o silício é tipo n, e o nível criado é dito *doador* de elétron.

Analogamente, se o silício for dopado com boro, que possui apenas três elétrons de valência, uma das ligações com o silício permanece com um elétron a menos. Da mesma forma um nível (*aceitador*) é criado próximo à BV, deslocando  $E_F$  para perto do topo da BV. A condutividade aumenta e se dá por buracos: o silício é chamado de tipo p.

A figura 1.3a mostra o diagrama de bandas para um semicondutor do tipo n no vácuo em função da posição. A superfície do material se encontra em  $x = 0$ ,  $E_F$  se encontra próximo à BC e as bandas são planas, o que ocorre na ausência de estados de superfície. Entretanto, toda superfície apresenta defeitos, no mínimo porque os átomos da superfície não estão coordenados, dando origem às ligações pendentes.

Vamos supor que estes defeitos gerem estados com energia  $E_A$ , bem abaixo do nível de Fermi. A função distribuição  $f$  assegura que a probabilidade de  $E_A$  estar ocupado é próxima de 1. Se este estado é um aceitador de elétrons, e portanto é um estado vazio, a situação de bandas planas é uma situação fora do equilíbrio e os elétrons vão se deslocar para a superfície a fim de preencher os níveis  $E_A$ . Quanto mais elétrons ocupam os estados de superfície mais próximo do equilíbrio o sistema se encontra, e  $E_F$  e  $E_A$  se aproximam, resultando na curvatura

de bandas mostrada na figura 1.3b. O equilíbrio é atingido quando  $E_F$  é ligeiramente maior que  $E_A$ .



**Figura 1.3.** Diagrama de bandas em função da posição para um semiconductor tipo n. a) Em vácuo, na ausência de estados de superfície, b) na presença de estados aceitadores e c) na presença de estados doadores de elétrons.

$E_F$  é o potencial eletroquímico dos elétrons, uma função termodinâmica, e portanto não varia através do sistema [7]. Além disso todas as energias na superfície ( $E_{CS}$ ,  $E_{VS}$  e  $E_A$ ) não variam em relação à energia do elétron no vácuo  $E_C$ , e a única maneira de  $E_F$  e  $E_A$  se aproximarem é através da deformação das bandas, como mostra a figura 1.3b. Uma região de carga positiva é gerada próxima à superfície do material e por ser uma região (ou camada de carga espacial) de onde os elétrons foram retirados, é chamada *camada de depleção*. Para analisar a distribuição de carga na camada de depleção usa-se a equação de Poisson (unidimensional, se a superfície for plana):

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\kappa \epsilon_0} \quad (1.8)$$

onde  $\phi$  é o potencial elétrico,  $\rho$  é a densidade de carga,  $\kappa$  é constante dielétrica do semicondutor e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. É mais conveniente falar em termos do dobramento das bandas, usando um potencial  $\psi$  e sua correspondente equação de Poisson:

$$\psi = \phi_b - \phi \quad (1.9)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\kappa \epsilon_0} \quad (1.10)$$

onde  $\phi_b$  é o potencial elétrico longe da superfície (potencial no *bulk*, constante). Para resolver a equação de Poisson é necessário conhecer  $\rho$ . Na aproximação de Schottky a carga se deve a íons imóveis e é independente da posição na camada de carga espacial [7].

Se  $N_D$  é a densidade de átomos doadores e  $N_A$  a densidade de átomos aceitadores de elétrons (ambos ionizados, com carga  $+e$  e  $-e$  respectivamente) e se  $n_b$  e  $p_b$  são as densidades de elétrons livres (na BC) e de buracos livres (na BV) no *bulk*, respectivamente, a neutralidade de carga é atingida se:

$$N_D + p_b = N_A + n_b \quad (1.11)$$

A aproximação de Schottky diz ainda que a densidade de portadores minoritários (buracos, no caso de semicondutor tipo n) é desprezível e que os estados superficiais capturam os portadores majoritários. A camada de depleção não possui portadores de carga entre  $x = 0$  e  $x = d_d$  (figura 1.3b). Assim a carga nesta região é  $\rho = e(N_D - N_A)$  e zero para  $x > d_d$ . Integrando a equação 1.10 obtem-se:

$$\psi(x) = \phi_b - \phi(x) = \frac{e(N_D - N_A)}{2 \kappa \epsilon_0} (x - d_d)^2 \quad (1.12)$$

onde foram usadas as condições de contorno  $\phi = \phi_b$  e  $d\phi/dx = 0$ , em  $x = d_d$ . A última condição vem do fato de que não há campo elétrico além da camada de carga espacial. O valor da barreira de potencial na superfície,  $\psi_s$ , sai diretamente da equação 1.12:

$$\psi_s = \frac{e(N_D - N_A) d_d^2}{2 \kappa \epsilon_0} \quad (1.13)$$

### 1.2.1 Semicondutor em Solução

O caso de um semicondutor em solução é análogo, com a diferença de que os níveis de superfície dependem da interação do semicondutor com os íons da solução. Se uma espécie oxidante adsorve na superfície, elétrons são arrancados do material e uma camada de depleção é criada; se, no entanto, a espécie adsorvida for redutora, elétrons são injetados e se forma uma camada de acumulação.

Numa análise mais geral da distribuição de carga no semicondutor, assume-se apenas que a energia de Fermi está longe das bordas das bandas, de modo que  $E_C - E_F \gg kT$  e  $E_F - E_A \gg kT$ . A distribuição de Fermi-Dirac, equação 1.7, pode ser aproximada pela distribuição de Boltzmann e a densidade de elétrons livres no *bulk* é descrita por:

$$n_b = N_C \exp \left[ - \frac{E_C - E_F}{k T} \right] \quad (1.14)$$

onde  $N_C$  é a densidade efetiva de estados na BC. Na camada de carga espacial existe um potencial elétrico e a densidade de elétrons, usando a equação 1.9, é:

$$\begin{aligned}
 n &= N_C \exp \left[ - \frac{E_C + e \psi - E_F}{k T} \right] \\
 &= n_b \exp \left( - \frac{e \psi}{k T} \right)
 \end{aligned}
 \tag{1.15}$$

e analogamente para  $p_b$  e  $p$ . Sendo a carga provida por íons imóveis e eletrons e buracos livres, a equação de Poisson é reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{e}{\kappa \epsilon_0} \left[ n_b - p_b + p_b \exp \left( \frac{e \psi}{k T} \right) - n_b \exp \left( - \frac{e \psi}{k T} \right) \right]
 \tag{1.16}$$

usando a equação 1.11 para substituir  $N_D - N_A$ . A equação de Poisson pode ser integrada

analiticamente usando a igualdade:  $\int \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2$ .

### 1.2.1.1 Camada de Acumulação [7]

Um caso bastante interessante é o que ocorre quando a espécie adsorvida injeta eletrons no semiconductor (redução) formando a camada de acumulação, como indica a figura 1.3c. Para um semiconductor do tipo n isto implica em que o último termo da equação 1.16 domina a equação de Poisson. Integrando uma vez obtem-se o campo elétrico:

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{2 k T n_b}{\kappa \epsilon_0}} \exp \left( - \frac{e \psi}{2 k T} \right)
 \tag{1.17}$$

cuja solução, com a condição de contorno  $\psi = \psi_s$  em  $x = 0$ , é:

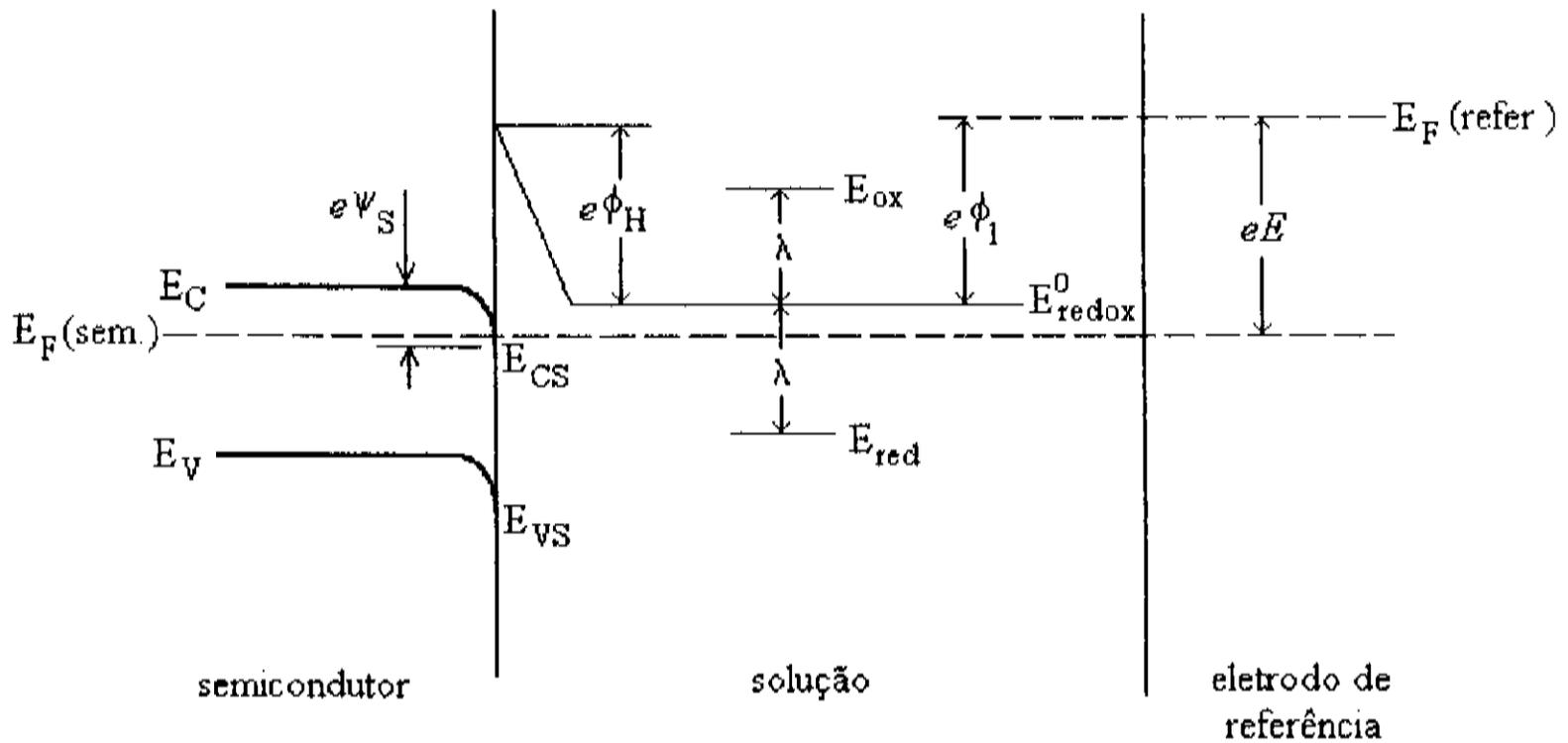
$$x = \sqrt{\frac{2 k T \kappa \epsilon_0}{e^2 n_b}} \left[ \exp\left(\frac{e \psi(x)}{2 k T}\right) - \exp\left(\frac{e \psi_s}{2 k T}\right) \right] \quad (1.18)$$

A equação 1.18 permite fazer uma estimativa da largura da camada de acumulação. Usando  $n_b$  em torno de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , uma constante dielétrica de 50 e assumindo que  $|\psi_s| \gg kT/e$ , a distância para uma queda de  $\psi_s$  até  $-2kT/e$  é  $140 \text{ \AA}$ , ou seja, a camada de acumulação é da ordem de  $14 \text{ nm}$ . Embora seja bem menor que a espessura da camada de depleção (cujo valor é da ordem de  $200 \text{ nm}$  [7]) é muito maior que a da camada formada na superfície de um metal. A razão é que a densidade de estados num semiconductor é pequena no fundo da BC (e no topo da BV, caso os portadores sejam buracos) e o excesso de eletrons deve se distribuir. Num metal a densidade de estados é enorme e praticamente todos os eletrons que estão na superfície encontram estados desocupados.

Outra maneira de introduzir ou retirar portadores da camada de carga espacial é através da aplicação de um potencial externo. A figura 1.4 mostra um esquema simplificado de uma célula eletroquímica onde o potencial aplicado sobre um semiconductor do tipo n é medido a partir de um eletrodo de referência [8].

Numa célula eletroquímica a solução eletrolítica não conduz eletrons, apenas íons. Os eletrons circulam da superfície do eletrodo de trabalho até o contra eletrodo (não indicado na figura) passando pelo potenciostato, que controla e mede o potencial e a corrente. Na solução indicada existem agentes redutores e oxidantes.  $E_{ox}$  é o nível de energia do agente oxidante e corresponde ao nível aceitador  $E_A$  da figura 1.3 (se  $E_{ox} < E_F(\text{semic.})$  eletrons são transferidos deste para a solução). Analogamente  $E_{red}$  é o nível de energia do agente redutor e corresponde ao nível doador  $E_D$ , e a posição média dos dois níveis define  $E_{redox}^\circ$ , o análogo do nível de Fermi para a solução e introduzido por Gerischer [9]. O nível  $E_{redox}^\circ$  está a um potencial  $\phi_1$  em relação ao eletrodo de referência, e o valor de  $\phi_1$  depende do par redox da solução e do eletrodo de referência utilizado.  $\phi_H$  é o potencial de Helmholtz, devido aos íons adsorvidos na superfície, e para um semiconductor não degenerado, com uma camada de depleção formada,

$\phi_H$  não varia com o potencial aplicado, como ocorre num metal [8, p.84]. O potencial medido  $E$  é definido como a diferença entre os níveis de Fermi do eletrodo de referência e do semicondutor.



**Figura 1.4.** Esquema do diagrama de bandas de um semicondutor na célula eletroquímica, mostrando a camada de acumulação. Os símbolos são explicados no texto.

Quanto mais positivo é o potencial aplicado, mais para baixo se desloca  $E_F(\text{semic.})$ , pois a carga do elétron é negativa. Uma vez que  $E_F(\text{refer.})$ ,  $E_{CS}$  e  $E_{VS}$  são fixos em relação ao elétron no vácuo, o potencial positivo aplicado aumenta  $\psi_s$  e a espessura da camada de depleção. Diminuindo o potencial a camada de depleção é reduzida, até que para um certo valor de  $E$  o semicondutor se encontra na situação de bandas planas ( $\psi_s = 0$ ), e o potencial em que isto ocorre é designado por  $E'_{fb}$ . Aplicando potenciais mais negativos que  $E'_{fb}$  cria-se uma camada de acumulação de elétrons na superfície do semicondutor. Para semicondutores do tipo p a camada de acumulação (de buracos) surge quando o potencial aplicado é mais positivo que  $E'_{fb}$ .

A resposta a um potencial aplicado depende do semicondutor e do par redox da solução. Se  $E > E_{fb}$  a camada de depleção formada (que é essencialmente um isolante) previne a passagem de corrente. Se  $E < E_{fb}$  os eletrons se acumulam na superfície e, caso existam níveis disponíveis ( $E_{ox}$ ) a corrente flui pelo semicondutor e é consumida numa reação eletroquímica.

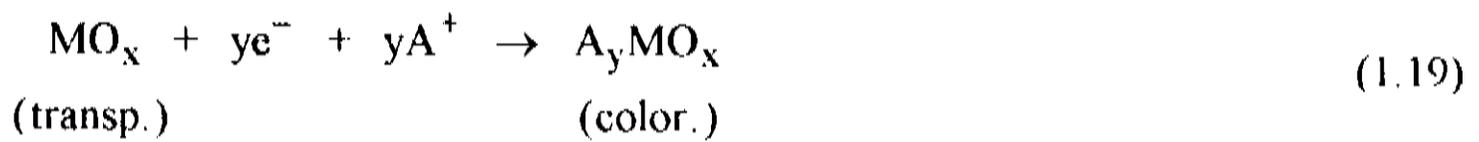
### 1.3 ELETROCROMISMO

Eletrocromismo é o nome que se dá à mudança de cor num material produzida por um campo elétrico. Foi observado pela primeira vez por Deb, em 1973 [10], em filmes de  $WO_3$  evaporados termicamente. No seu experimento os filmes foram crescidos sobre quartzo com dois eletrodos de ouro nas bordas, e um campo elétrico intenso foi criado por uma diferença de potencial sobre estes eletrodos. Foi observado que os filmes mudaram de transparentes para azuis, com uma banda de absorção centrada em 910 nm. A coloração tinha início no catodo e se dirigia para o anodo, os filmes passando progressivamente de um estado isolante para condutor.

Além disso, Deb observou que não ocorria coloração por campo elétrico quando o experimento era realizado em vácuo, porém a coloração era mais forte quanto mais úmido o ambiente. Também observou que o efeito era mais pronunciado em filmes amorfos que em cristalinos. Sua interpretação foi de que o material mudou de cor por criação de centros de cor (vide seção 1.1.3), provavelmente devido a eletrons em vacâncias de oxigênio. Os eletrons foram fornecidos pelo catodo e o balanço de carga no interior das amostras foi conseguido mediante reação com a água da atmosfera, que permitiu incorporação de protons na rede.

Pouco depois Crandall e Faughnan [11] observaram o mesmo efeito para um filme de  $WO_3$  imerso em ácido sulfúrico diluído. A diferença de potencial foi aplicada entre um fio de índio preso no filme e um eletrodo na solução. Os autores atribuíram a coloração à injeção de

eletrons pelo contato de índio e o balanço de carga à intercalação de protons da solução. Posteriormente, os autores introduziram o conceito de *reação eletrocromica* [12], baseados na dupla injeção de eletrons e íons monovalentes ( $H^+$ ,  $Li^+$ , etc.). Esta reação é escrita da seguinte forma:



onde M é o metal que forma o óxido (tungstênio no caso estudado) e  $A^+$  é o íon intercalado. Verificou-se que a reação era reversível para  $WO_3$ .

O assunto ganhou interesse, pela possibilidade de construção de dispositivos ópticos (displays, janelas para controle de luminosidade ambiente, espelhos retrovisores automáticos) [13]. Descobriu-se que muitos outros materiais apresentavam o efeito eletrocromico, quer fossem orgânicos (polímeros) ou inorgânicos. Em particular, sabe-se que vários óxidos de metais de transição apresentam eletrocromismo ( $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $IrO_x$  e  $Rh_2O_3$  [14],  $CoO_x$  [15],  $NiO_x$  [16],  $MnO_2$  [17]) e acredita-se que todos os óxidos de metais de transição apresentam o efeito. Os óxidos eletrocromicos podem ser classificados em dois tipos:

-de coloração *catódica*: o material apresenta cor no estado reduzido, isto é, quando eletrons e íons são injetados (exemplos:  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ )

-de coloração *anódica*: o material apresenta cor no estado oxidado, ou seja, quando eletrons e íons são retirados do mesmo (exemplos:  $NiO_x$ ,  $IrO_x$ ,  $CoO_x$ )

Embora o eletrocromismo tenha sido descoberto no início da década de 70, a intercalação é conhecida a bem mais tempo, pelo menos no caso do  $MnO_2$  [18,19] e no do  $V_2O_5$  [20], devido ao interesse em materiais adequados para construção de baterias primárias

e secundárias. Nos dois casos, eletrocromismo e baterias, os experimentos são realizados em células eletroquímicas. Entretanto, em eletrocromismo é comum que a eletroquímica seja apenas um meio de produzir a coloração dos materiais, enquanto outros experimentos (de caráter físico) são realizados para caracterização do efeito. O estudo do eletrocromismo tende a ser multidisciplinar, o que por vezes parece dificultar o aprofundamento das questões. Na área de acumulação de carga, ao contrário, a eletroquímica desempenha papel fundamental e esta especialização leva a uma maior profundidade na discussão dos resultados obtidos. É interessante, no estudo do efeito eletrocromico, tentar aliar a multidisciplinaridade com o rigor da especialização, embora esta conjugação não seja tarefa simples.

### 1.3.1 *Mudança de Cor: Alguns Modelos*

Já no primeiro trabalho sobre o efeito eletrocromico, Deb propôs [10] que a cor azul produzida no  $\text{WO}_3$  se devia a centros de cor F (vide seção 1.1.3). Os eletrons injetados pelo catodo seriam presos em vacâncias de carga positiva, que o autor propôs serem de átomos de oxigênio. Sua argumentação se baseou no fato, por ele observado, de que filmes coloridos eletricamente e clareados por exposição a atmosfera fortemente oxidante (fluxo de ozônio, por exemplo) não mais podiam ser escurecidos. No entanto, como veremos a seguir, é razoável pensar que a deficiência de oxigênio no óxido metálico por si só gere uma absorção do  $\text{WO}_3$  na região do visível, o que não foi relatado por Deb para suas amostras *as grown*. Além disso, o efeito eletrocromico foi observado diversas vezes em materiais estequiométricos, o que deveria ser impossível, segundo sua argumentação.

Outra hipótese para a mudança de cor no  $\text{WO}_3$  seria uma transição associada ao eletron preso ao sítio do tungstênio, gerando um íon  $\text{W}^{5+}$ , proposta por Faughnan, Crandall e Heyman [21]. Uma variante desta hipótese é que o eletron injetado interage com uma distorção da rede. Esta interação é chamada em física de *polaron*, e o modelo que explica o eletrocromismo desta forma é chamado modelo do *small polaron* [22], segundo o qual um

nível é criado abaixo do fundo da banda de condução e a transição deste nível para a BC acarreta na banda de absorção do material colorido. Para os filmes amorfos a ausência de ordem de longo alcance seria a responsável pela distorção da rede, e os autores procuram explicar desta maneira o fato do  $\text{WO}_3$  cristalino (com menos distorções na rede) ser menos eletrocromico que o  $\text{WO}_3$  amorfo.

Medidas de fotoemissão por raios X (XPS) [23], no entanto, não confirmam a presença dos níveis de polaron. Ao contrário, os autores concluem que o fundo da banda de condução é preenchido pelos eletrons injetados e que a cor é resultado da transição destes eletrons para níveis superiores desocupados, isto é, uma transição do tipo *intrabanda*. Os eletrons na BC explicam de maneira razoável a condutividade do  $\text{WO}_3$  no estado colorido, enquanto que os modelos de centro de cor *F* e *small polaron* assumem que o eletron permanece fixo, seja na vacância de oxigênio, seja próximo ao átomo de tungstênio. Entretanto, os autores de [23] não explicam como a transição intrabanda gera o formato de banda de absorção no material intercalado nem porque esta banda se encontra centrada em 910 nm.

A mudança de cor do  $\text{WO}_3$  pode ser explicada por um modelo de valência mista (seção 1.1.4). Robin e Day relatam na sua revisão [4, p. 340] que a redução de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com zinco em ácido clorídrico produz a cor azul do material. Mais adiante [4, p. 343] os autores relatam que uma liga  $\text{A}_x\text{WO}_3$  (onde A é um metal alcalino) poderia ser descrita como um material de valência mista da classe III-B (tabela 1.3), pois todos os átomos de tungstênio se encontram em posições equivalentes qualquer que seja o valor de x. Os átomos do metal alcalino A se ionizam e os eletrons são jogados para a banda de condução, distribuindo-se por todos os átomos de tungstênio. A banda de absorção seria explicada pelos estados excitados relativos às diferentes distribuições eletrônicas no material.

A conclusão é que nenhuma explicação para as diferentes propriedades do  $\text{WO}_3$  no estado oxidado e reduzido é definitiva. De concreto sabe-se que as mudanças de cor e da condutividade estão relacionadas com a injeção e retirada de eletrons do óxido. Supõe-se que

o mesmo ocorra para os outros óxidos metálicos, uma vez que nenhum destes tenha sido tão estudado quanto o  $\text{WO}_3$ .

### 1.3.2 *Óxidos Metálicos Eletrocromicos*

Várias técnicas tem sido usadas na caracterização de materiais eletrocromicos e no estudo do eletrocromismo, das quais as mais comuns são, sem dúvida, as técnicas eletroquímicas. Através destas técnicas determinam-se parâmetros importantes na construção de dispositivos eletrocromicos, como o potencial em que ocorre a reação eletrocromica e a eficiência eletrocromica ( $\eta$ ), definida como a razão entre o contraste e a carga envolvida na mudança de cor e dada em  $\text{cm}^2/\text{C}$ .

Saber o potencial de reação não basta para se compreender a natureza do efeito eletrocromico: é preciso as causas deste efeito para buscar materiais de melhor desempenho. Também a eficiência eletrocromica é um conceito a ser ressaltado, pois um contraste pequeno obtido com pouquíssima carga pode resultar num valor alto de  $\eta$  [24]. Mais adequada é a determinação do coeficiente de absorção e da capacidade de inserção de carga do material [25].

Nesta seção será apresentada uma visão geral dos experimentos realizados na área, para diversos óxidos metálicos e em particular para o  $\text{TiO}_2$ . Os dados apresentados não cobrem o volume total de trabalho realizado, mas servem como um exemplo do que se faz na área e dos princípios gerais do eletrocromismo.

### 1.3.2.1 Técnicas e resultados obtidos para vários óxidos metálicos

*Transmitância espectral:* mede-se a transmissão em função do comprimento de onda, em diferentes estados de coloração. Em geral estes estados são atingidos mediante aplicação de um potencial constante e o espectro óptico é medido após estabilização da amostra. Pode-se compreender a origem das cores dos diferentes materiais.

O  $\text{WO}_3$  [26] e o  $\text{MoO}_3$  [26, 27], por exemplo, são azuis no estado colorido pois a absorção ocorre na forma de uma banda centrada entre 900 e 1000 nm (infravermelho próximo), mas que se estende pelo vermelho, amarelo e verde. Apenas uma parte do azul e do violeta é transmitido. Já o  $\text{MnO}_2$  [17] e o  $\text{NiO}_x$  [28] são marrons no estado colorido, e a banda de absorção apresenta máximo entre o ultravioleta e o azul.

Outros resultados interessantes que saem da transmitância espectral são (1) o corrimento da borda de absorção para energias maiores, observado em materiais de escurecimento catódico [26] e (2) a determinação de uma frente de intercalação [29] no  $\text{NiO}_x$ , que é um material de escurecimento anódico.

*Difração de raios X (XRD):* medidas *in situ* de XRD indicam mudanças de estrutura devido ao processo de intercalação/deintercalação. A liga  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , por exemplo, apresenta mudança de estrutura cristalina, de hexagonal para monoclinica, quando o lítio é retirado eletroquimicamente [30].

*Fotoemissão de elétrons por raios X (XPS):* permite o estudo dos estados eletrônicos nos diferentes estados de coloração. Nem sempre os resultados são interpretados de maneira coerente; no caso do  $\text{WO}_3$  alguns autores afirmam que os elétrons injetados no material entram na banda de condução, e portanto são livres para conduzir corrente [23], enquanto outros mencionam o fato dos íons metálicos servirem como armadilhas para os elétrons [26]. De

qualquer maneira os experimentos de XPS confirmam a intercalação iônica como parte da reação eletrocromica.

*Absorção de raios X:* a análise dos dados obtidos por esta técnica permite a determinação dos comprimentos das ligações entre o metal e o oxigênio, e portanto determinar a distorção da rede pela inserção iônica. Resultados obtidos para o  $\text{MoO}_3$  [27] mostram que a intercalação de  $\text{H}^+$  distorce menos a rede que a intercalação de  $\text{Li}^+$ . Uma vez que os autores mencionam que a cinética de inserção dos dois íons é diferente, conclui-se que esta cinética é controlada pelo íon e pela interação deste com a rede.

*Microbalança a cristal de quartzo:* nesta técnica o filme é depositado sobre um cristal piezoelétrico de quartzo. Quando a reação eletroquímica produz alteração de massa na superfície do cristal a frequência de ressonância deste muda, e pode-se avaliar qual foi a mudança de massa que ocorreu. Deste modo controla-se a deposição eletroquímica de filmes e o processo de intercalação/deintercalação. Exemplos de resultados obtidos por esta técnica são filmes de  $\text{WO}_3$  crescidos eletroquimicamente, para os quais verificou-se que com a intercalação ocorria a dissolução do material [25], e filmes de  $\text{NiO}_x$  crescidos eletroquimicamente (deposição anódica e catódica) e por evaporação por feixe eletrônico, a partir dos quais verificou-se que a reação eletrocromica para o óxido de níquel não é tão simples como mostra a equação 1.19 e depende da composição inicial do filme [16].

*Espalhamento Raman:* outra técnica utilizada no estudo da estrutura dos materiais eletrocromicos em função da intercalação. Se o material é cristalino o espectro de espalhamento apresenta picos, que podem se deslocar com a intercalação iônica. No caso do  $\text{NiO}_x$  [31] o espalhamento Raman permitiu a determinação das reações eletrocromicas para filmes crescidos de diferentes maneiras, em conjunto com dados de microbalança a cristal de quartzo [16].

Um resultado surpreendente, obtido com Raman, foi apresentado por J. N. Yao e outros para amostras de  $\text{MoO}_3$  amorfo [32]. Pelo fato de não terem estrutura cristalina as amostras apresentam espectros sem picos; porém, após iluminação com luz ultravioleta (lâmpada de mercúrio, de 500 W) por 10 minutos o espectro passou a apresentar picos, ou seja, as amostras cristalizaram devido à irradiação UV. Embora os autores mencionem que o material poderia ser usado num dispositivo operado pelas vias eletroquímica e óptica, não fica claro se a cristalização não é meramente fruto do tratamento térmico provocado pela luz UV.

*Medidas de tensão mecânica:* a intercalação de uma espécie iônica varia o volume da rede hospedeira, o que produz tensão mecânica do material. Se o filme é crescido sobre um substrato suficientemente flexível (uma laminula de vidro, por exemplo) a variação de tensão é acompanhada de deformação do substrato, a qual pode ser facilmente monitorada [33]. Medidas de tensão em  $\text{NiO}_x$  [34] e  $\text{WO}_3$  [25, 34] indicam que a intercalação provoca aumento da tensão de compressão, relacionada ao aumento do volume da rede. A comparação entre os dois materiais [34] mostra que no  $\text{WO}_3$  a tensão é menor e o processo de intercalação é mais rápido. Infere-se daí que a reação é controlada pelo movimento dos íons na rede do óxido.

*Medidas de impedância em eletroquímica:* nesta técnica um sinal variável no tempo é aplicado e a resposta medida, também variável, é analisada em termos da defasagem em relação àquele sinal, ou seja, em termos da impedância do sistema. Suponhamos que a amostra esteja submetida a um potencial constante, e que este sofra uma perturbação na forma de uma pequena variação de amplitude, senoidal no tempo. A corrente medida também terá comportamento senoidal, e a defasagem entre potencial e corrente dependerá do processo de intercalação, que pode, portanto, ser analisado em função da impedância medida. Na seção 1.3.3 será discutido o uso desta técnica, entre outras, na determinação do coeficiente de difusão em diversos materiais.

Nesta seção analisou-se o comportamento de vários materiais eletrocromicos, estudados por diferentes técnicas. Nada se falou, no entanto, acerca do substrato. Se este for

um metal nada de extraordinário acontece, pois nenhum metal é eletrocromico. Porém, quase todos os experimentos em eletrocromismo são realizados com filmes crescidos em condutores transparentes, os mais comuns sendo o  $\text{SnO}_2$  dopado e o  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (óxido de índio dopado com estanho, ou ITO). Já que eletrocromismo é comum a quase todos os óxidos metálicos pensou-se que estes condutores transparentes pudessem apresentar o mesmo efeito. De fato, alguns trabalhos reportam a intercalação iônica nestes materiais, sem mudança de transmissão [35] ou acompanhada de absorção no infravermelho [36]. A intercalação não é, porém, comum a todos os condutores transparentes. Svensson e Granqvist [37] afirmam que ela existe ou não, dependendo das condições de preparação do material.

### 1.3.2.2 Eletrocromismo em $\text{TiO}_2$

Embora o dióxido de titânio seja, seguramente, o óxido de metal de transição mais estudado, quer seja por suas propriedades ópticas [38], quer seja pelo largo uso em eletroquímica [39], o efeito eletrocromico do mesmo foi observado e estudado por poucos pesquisadores [40-46]. O primeiro trabalho sobre  $\text{TiO}_2$  eletrocromico de que se tem notícia [40] relata a mudança de índice de refração em filmes crescidos anodicamente sobre titânio metálico em solução aquosa de tetraborato de amônia. Os autores concluem que a alteração das propriedades ópticas se deve à formação do hidróxido  $\text{TiOOH}$ .

Em 1982 o  $\text{TiO}_2$  é proposto como material base para construção de um dispositivo eletrocromico [41], através da intercalação de  $\text{Li}^+$ . O espectro de transmissão óptica relatado pelos autores mostra três picos de absorção: em 850, 480 e 350 nm, que resultam na cor verde escuro. Este espectro não coincide com outros dados da literatura [43-46] nem com os dados a serem apresentados no capítulo 3. Nestes dados a absorção do  $\text{TiO}_2$  intercalado mostra uma banda apenas, centrada entre 750 e 800 nm e que resulta na cor azul escuro.

Alguns autores tem proposto o uso do  $\text{TiO}_2$  como componente de ligas eletrocromicas, tais como  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ . O óxido de titânio, na proporção de até 15%, aumenta o tempo de vida (número de ciclos intercalação/deintercalação sem perda de contraste e eficiência eletrocromica) do óxido de tungstênio [47] e o único efeito é diminuir a eficiência eletrocromica do  $\text{WO}_3$  [48].

O óxido de titânio-vanádio possui um comportamento óptico diferente dos dois materiais sozinhos. Enquanto o  $\text{TiO}_2$  passa de transparente a azul escuro e o  $\text{V}_2\text{O}_5$  muda de amarelo claro a azul, passando pelo verde, o  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  percorre o ciclo amarelo→verde → cinza→marrom durante a redução [49].

A liga  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  foi analisada na ref. [50]. Os resultados apresentados indicam um material capaz de sofrer intercalação de  $\text{Li}^+$  acompanhada de injeção de eletrons, mas que não muda de cor por isso. Foi proposto como um material adequado como contra-eletrodo em dispositivos eletrocromicos.

### 1.3.3 Intercalação Iônica em Óxidos Metálicos e Outros Materiais

Vimos na seção anterior que a mudança de cor dos óxidos metálicos eletrocromicos se deve aos eletrons que entram ou saem dos mesmos. Em outras palavras, se o óxido estiver no estado mais oxidado ele será claro (colorido) e se estiver no estado mais reduzido ele estará colorido (claro), caso seja um material de coloração catódica (anódica).

Como regra geral verifica-se que no estado reduzido os óxidos metálicos são condutores eletrônicos. Portanto a reação eletrocromica, equação 1.19, não deve ser controlada pelo movimento dos eletrons, mas sim dos íons na rede. Todo trabalho sobre efeito eletrocromico se além ao estudo da intercalação iônica na rede. A primeira idéia que se tem do mecanismo de intercalação é que ela se dá por difusão, isto é, movimento devido a gradientes

de concentração. O problema se reduz portanto a resolver as equações corretas usando as condições de contorno e iniciais adequadas.

Os trabalhos mais recentes sobre intercalação iônica em sólidos usam o procedimento geral estabelecido pelos pesquisadores da Universidade de Stanford [51-53]. A ref. [53] apresenta uma revisão sobre a determinação do coeficiente de difusão usando experimentos de eletroquímica. Antes de mais nada é suposto que a difusão segue as leis de Fick:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = -J \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.21)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão (em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  é a concentração de intercalante (em  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $J$  é o fluxo (em  $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) e  $x$  é a posição. Em seguida postula-se que o coeficiente de difusão não depende da concentração, o que resulta no segundo termo da equação 1.21 ser

escrito como  $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ . Finalmente utiliza-se três considerações de ordem experimental: (1) os

trabalhos [51] e [53] foram feitos sobre ligas metálicas, podendo-se desprezar qualquer efeito de campo elétrico sobre os íons, enquanto que para óxidos metálicos (em geral semicondutores de gap aberto) usou-se o fato de serem condutores quando intercalados [52]; (2) a difusão iônica no eletrólito é ordens de grandeza maior que no sólido e (3) toda a análise deve ser feita na região em que o potencial medido ou aplicado é linear na concentração de intercalante.

Se todas as condições são satisfeitas as leis de Fick (equações 1.20 e 1.21) são resolvidas segundo condições de contorno determinadas pelo tipo de experimento. Quatro métodos são revistos por Wen e outros [53]: *potenciostático*, *galvanostático*, *potenciométrico* e *corrente alternada em estado estacionário*. O procedimento e análise para cada método são apresentados a seguir.

*Método potencioestático:* no instante  $t = 0$  aplica-se um potencial constante e mede-se a corrente em função do tempo. Ao aplicar o potencial a concentração de íons na superfície do eletrodo de trabalho (o material a ser estudado) muda instantaneamente. A condição de contorno é  $C_s$  na superfície para  $t > 0$ , e assume-se que a condição inicial é concentração constante  $C_0$  por todo o material. A resolução de 1.20 e 1.21 permite encontrar o perfil de concentração dentro do eletrodo,  $C(x,t)$ , e a derivada de  $C$  na superfície fornece uma fórmula para o fluxo, ou seja, para a corrente. Se o eletrodo é planar, e a profundidade de difusão é denominada por  $l$ , a solução final tem a forma:

$$j(t) = z F (C_s - C_0) \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}, \quad \text{para } t \ll \frac{l^2}{D} \quad (1.22)$$

$$j(t) = \frac{2 z F D (C_s - C_0)}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4 l^2}\right), \quad \text{para } t \gg \frac{l^2}{D} \quad (1.23)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente (em  $A/cm^2$ ),  $z$  é o número de elétrons envolvidos na reação ( $z = 1$ , no caso de intercalação de metais alcalinos) e  $F$  é a constante de Faraday (96500 C/mol). A análise destas equações é feita da seguinte maneira: da inclinação da curva de  $\log(j)$  versus  $t$  obtem-se  $l^2/D$  e da extrapolação da parte linear da mesma curva obtem-se o parâmetro  $D(C_s - C_0)/l$ . Se a profundidade de difusão, ou a carga que passa após tempo infinito, é conhecida determina-se automaticamente o coeficiente de difusão. Se não, usa-se a curva  $j$  versus  $t^{-1/2}$ , que deve ser uma reta no início do processo, e determina-se  $D(C_s - C_0)$ . Junto com os outros dois parâmetros determina-se  $D$ ,  $l$  e  $(C_s - C_0)$ .

*Método galvanostático:* partindo de circuito aberto, aplica-se uma corrente constante e mede-se o potencial. As equações 1.20 e 1.21 são resolvidas com a condição de contorno de fluxo (ou  $\partial C / \partial x$ ) constante. Novamente duas situações tem lugar: o limite de tempos pequenos e o limite de tempos grandes. Para eletrodos planares, e no caso de potencial linear em  $C$ , o potencial varia com  $t^{1/2}$ , e da inclinação de  $E$  versus  $t^{1/2}$  ( $E$  é o potencial medido)

determina-se diretamente o valor de  $D$ . Para tempos grandes a determinação do coeficiente de difusão é possível se se conhecer o comprimento de difusão e a queda de potencial na solução. No capítulo 4 este método e sua aplicabilidade serão discutidos extensamente.

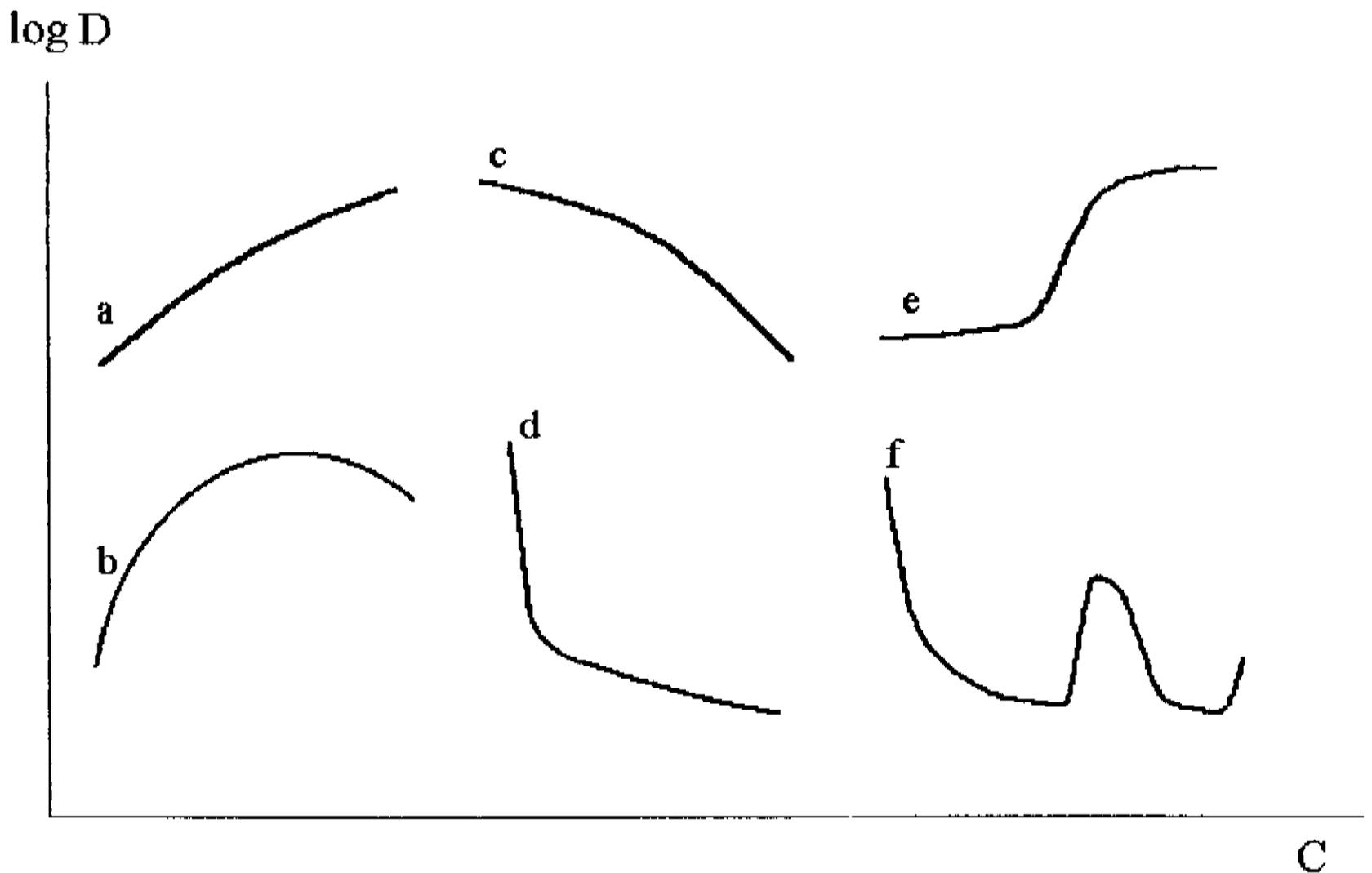
*Método potenciométrico:* a partir de uma situação de equilíbrio (potencial constante, concentração no eletrodo constante) aplica-se um pulso de corrente ou potencial de curta duração e analisa-se o potencial de circuito aberto em função do tempo. A condição de contorno corresponde à de uma fonte instantânea (ou sumidouro instantâneo) de íons na superfície. Para o eletrodo planar determina-se  $D$  a partir da curva  $i$  versus  $t^{-1/2}$ .

*Método do estado estacionário ac:* novamente parte-se de uma situação de equilíbrio, onde não há fluxo líquido de corrente na superfície, e aplica-se uma perturbação do potencial de equilíbrio variável no tempo e de pequena amplitude. A condição de contorno a ser colocada nas equações de Fick é a de concentração variável no tempo na superfície. Esta é a análise usada para determinar  $D$  a partir dos experimentos de impedância, descritos na seção anterior.

Vários compostos foram analisados por alguns dos métodos acima, todos interessantes para baterias ou dispositivos electrocrômicos. Os resultados observados na literatura estão sumarizados na figura 1.5, que mostra o comportamento do coeficiente de difusão com a concentração de íons intercalados. O grupo de Stanford estudou a intercalação de lítio no  $\text{WO}_3$  amorfo (impedância [52]) e nas ligas  $\text{Li}_3\text{Sb}$  (método galvanostático [51]) e  $\text{LiAl}$  (todos os métodos [53]). Obtiveram, como resultado, que  $D$  cresce com  $C$  de acordo com a curva 1.5a no  $\text{WO}_3$  e 1.5e no  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Na liga  $\text{LiAl}$  os autores observaram que  $D$  cai com  $C$  de acordo com 1.5d. Verifica-se um problema de análise: partindo da resolução das equações de Fick para  $D$  constante determinou-se  $D$  dependente de  $C$ , numa clara incoerência.

Outros autores estudaram a difusão iônica usando métodos iguais. A intercalação de protons em  $\text{WO}_3$  amorfo e cristalino foi estudada através de impedância por Randin e Vienet

[54], que observaram valores de  $D$  diferentes para as duas estruturas, porém com comportamento similar à curva 1.5a. Kumagai e outros [55], no entanto, observaram comportamento de  $D$  em  $\text{WO}_3$  cristalino seguindo a curva 1.5c, também por impedância. Outros materiais similares entre si apresentaram comportamento diferente. Por exemplo:  $\text{NbS}_2$  e  $\text{TiS}_2$  com  $D(C)$  de acordo com 1.5d [56] e  $\text{TiS}_2$  de acordo com 1.5b [57]; ambos usaram métodos galvanostáticos. Outros resultados obtidos foram:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  seguindo comportamento 1.5d (galvanostático [58] e impedância [59]) e  $\text{V}_2\text{O}_5$  com o complicado perfil 1.5f (impedância [60]).



**Figura 1.5.** *Variação do coeficiente de difusão com a concentração iônica para vários materiais (referências no texto).*

Outros autores, no entanto assumem que  $D$  é constante nas suas análises.  $\text{NbS}_3$  e  $\text{TiS}_2$  (vários métodos [61]) e hidróxido de níquel (potenciostático [62]) foram estudados desta forma. Deve-se ressaltar que pelo menos um trabalho relata a determinação de  $D$  (constante)

usando um método alternativo, através dos picos observados em voltametria cíclica [63]. A fórmula utilizada é o análogo da equação de Randles-Sevcik (corrente de pico proporcional  $D^{1/2}$ ) para filmes finos, na qual a corrente de pico é proporcional a  $D$ . Os autores de [63] estudaram o óxido de rutênio.

#### 1.4 OBJETIVO DA TESE

O estudo da reação eletrocromica passa necessariamente, como vimos acima, pelo estudo da intercalação iônica. Embora seja consenso de que esta se dê por difusão, ainda há muita controvérsia sobre os valores e o comportamento do coeficiente de difusão nos vários materiais estudados. Os dados observados na literatura foram obtidos com o uso incorreto das equações de Fick (partindo de  $D$  constante em  $C$  e chegando em  $D$  variável), e não mostram claramente uma interpretação para a mudança do coeficiente de difusão com a concentração. Uma explicação fornecida é de que o campo elétrico gerado pelos íons intercalantes mais rápidos acelera os íons mais lentos [51, 56]. Porém, a mesma hipótese é usada para explicar o aumento [51] e a diminuição [56] de  $D$  em  $C$ ; além disso, ninguém explica como este campo elétrico atua nos íons.

Dois procedimentos são corretos: (1) resolver as equações de Fick para  $D$  constante e variar outros parâmetros, de modo que o resultado seja coerente, ou (2) resolver as mesmas equações para  $D(C)$ . Usando o primeiro procedimento MacArthur [62] obteve o coeficiente de difusão para prótons em hidróxido de níquel e observou que  $l$  era menor que a espessura, porém, não interpretou essa limitação. O segundo procedimento nem sempre é possível.

A controvérsia e a escassez de interpretações nesta área serviu como motivação para o trabalho a ser apresentado. A escolha do óxido de titânio se deu porque é um material cujas propriedades ópticas, semicondutoras e eletroquímicas são muito conhecidas. No entanto o eletrocromismo do  $TiO_2$  não foi muito estudado, o que o torna um material praticamente novo

na área. O caminho escolhido foi usar o conhecimento disponível para o material na interpretação da intercalação iônica no mesmo.

Como procedimento de análise procurou-se explorar ao máximo a mudança de cor do  $\text{TiO}_2$ . Tanto quanto se saiba, pela primeira vez os dados de densidade óptica foram usados na determinação da concentração de intercalante e na interpretação de outros dados. Também pela primeira vez, a intercalação iônica em um material é explicada através das suas propriedades semicondutoras, o que permitiu fazer uma interpretação dos resultados obtidos coerente com a análise realizada. Esta análise pode ser estendida a outros óxidos eletrocromicos, que também possuem propriedades semicondutoras.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 ELETRODO DE TRABALHO

O eletrodo de trabalho consiste de filmes finos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) depositados pelo método de *sputtering* sobre um condutor eletrônico. Foram usados como substrato plaquetas de platina com 0,5 mm de espessura e vidro Corning recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) com resistência de folha de  $30 \Omega/\square$  e ~90% de transmitância na região do visível. A área geométrica útil dos filmes variou entre 0,5 e 1,5  $\text{cm}^2$ .

Os eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  foram usados em experimentos de eletroquímica com medição simultânea de transmissão óptica. Os eletrodos  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  foram tratados termicamente e usados em experimentos com medição de reflexão. A superfície de platina não recoberta por  $\text{TiO}_2$  foi isolada do eletrólito com Parafilm.

Os mesmos filmes foram crescidos sobre outros tipos de substrato, para caracterização não eletroquímica. Para medida do espectro de transmitância foram usados vidro Corning 7059 ou quartzo; a massa dos filmes foi medida para filmes crescidos sobre lamínulas de vidro comum com 200  $\mu\text{m}$  de espessura. Todos os substratos, com exceção do vidro/ $\text{SnO}_2$ , foram limpos com acetona, tricloroetileno e água tridestilada, em processo padrão para uso em vácuo.

#### 2.1.1 Deposição das Amostras

##### 2.1.1.1 Princípio do método

As amostras de dióxido de titânio foram crescidas na forma de filmes finos pelo método de *sputtering*, que é um dos processos de deposição a plasma e que consiste de íons que

incidem sobre um material arrancando átomos do mesmo. Estes átomos se dirigem ao substrato, onde se depositam.

Em geral, o plasma utilizado em processos de deposição consiste de um gás parcialmente ionizado (fração de ionização entre  $10^{-5}$  e  $10^{-1}$ ). Pode ser excitado de várias maneiras, as mais comuns sendo: por aplicação de altas voltagens entre eletrodos metálicos; por meio de um campo elétrico através de um isolante; injetando grandes correntes a partir de fontes de emissão termiônica de elétrons. O processo de *sputtering* se insere no primeiro caso, onde o alvo é o catodo e os substratos se encontram no anodo.

O processo de criação e manutenção do plasma pode ser rapidamente descrito da seguinte forma [64, 65]. Após a aplicação da diferença de potencial (ddp) alguns átomos ou moléculas do gás são ionizados, quer seja por raios cósmicos ou por ftons UV que incidem na câmara. Se a pressão do gás e a ddp são adequadas, os íons são acelerados até o catodo e os elétrons até o anodo; estes últimos podem colidir com átomos neutros e, se a colisão é inelástica, dois processos podem ocorrer: a excitação dos átomos para estados que decaem rapidamente com emissão de ftons (e por isso o plasma assim gerado é conhecido por *glow discharge*), ou a ionização, que normalmente é simples, no caso dos gases nobres, devido às energias dos elétrons envolvidos. Os íons são neutralizados antes de atingirem o catodo, a distâncias da ordem do diâmetro atômico. O elétron que neutraliza o íon incidente é arrancado do catodo e neste processo parte de sua energia é transferida a um outro elétron do catodo, que também é arrancado e se dirige ao anodo. Este elétron é chamado de *elétron secundário* e é o grande responsável pela manutenção do plasma.

Outro aspecto interessante é o que ocorre no catodo, ou alvo [65, 66]. Um processo já foi mencionado, que é ejeção dos elétrons secundários. Outros processos podem vir a acontecer, e são eles:

- reflexão do íon incidente, quer seja neutralizado ou não;

- implantação iônica, devido à perda de energia que o íon sofre após sucessivas colisões com os átomos do alvo;
- rearranjo do material do alvo, com criação de defeitos tais como vacâncias, interstícios e até mudança da estequiometria, no caso de ligas;
- ejeção de átomos do alvo após várias colisões (*sputtering*). Estes átomos saem em várias direções e quando atingem uma superfície podem ser refletidos ou se alojarem na mesma, dando origem a um filme fino.

As características gerais dos filmes finos crescidos por *sputtering*, e que o tornam tecnologicamente interessante, são [67]:

- Uniformidade de espessura e composição (principalmente para grandes áreas);
- Controle de espessura e da rugosidade da superfície. Podem-se obter filmes onde a rugosidade é praticamente determinada pelo estado da superfície do substrato;
- Propriedades similares ao do material na forma *bulklike*, previsíveis e estáveis;
- Boa adesão;
- Altas taxas de deposição, comparáveis à da evaporação térmica.

A configuração mais simples de um sistema de deposição por *sputtering* consiste de uma fonte de tensão contínua (dc) e de uma entrada para o gás inerte a ser ionizado (gás de *sputtering*), além, é claro, de um sistema de vácuo com controle da velocidade de bombeamento e da injeção do gás e de uma linha de água gelada para resfriamento do alvo. A fim de dar versatilidade ao sistema várias modificações podem ser introduzidas

O método de deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , utilizado no Laboratório de Optoeletrônica, é denominado de *magnetron sputtering RF reativo*, devido às seguintes modificações incorporadas pelo fabricante ao sistema:

a) fonte de tensão alternada, com frequência na faixa de megahertz (rádio-frequência).

No *sputtering* dc o alvo é bombardeado continuamente por íons que geram um acúmulo de carga positiva. Se o material do alvo for isolante este acúmulo não pode ser neutralizado por um contato elétrico com o alvo e a carga na superfície impede a incidência de novos íons, o que faz com que o processo de *sputtering* termine. Se a tensão é alternada, durante uma pequena parcela de tempo o alvo é atingido por elétrons e o acúmulo de carga positiva é neutralizado. Deste modo cria-se a possibilidade do uso de materiais isolantes para fabricação do alvo. Um exemplo é a deposição de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) no nosso laboratório a partir de um alvo do próprio óxido.

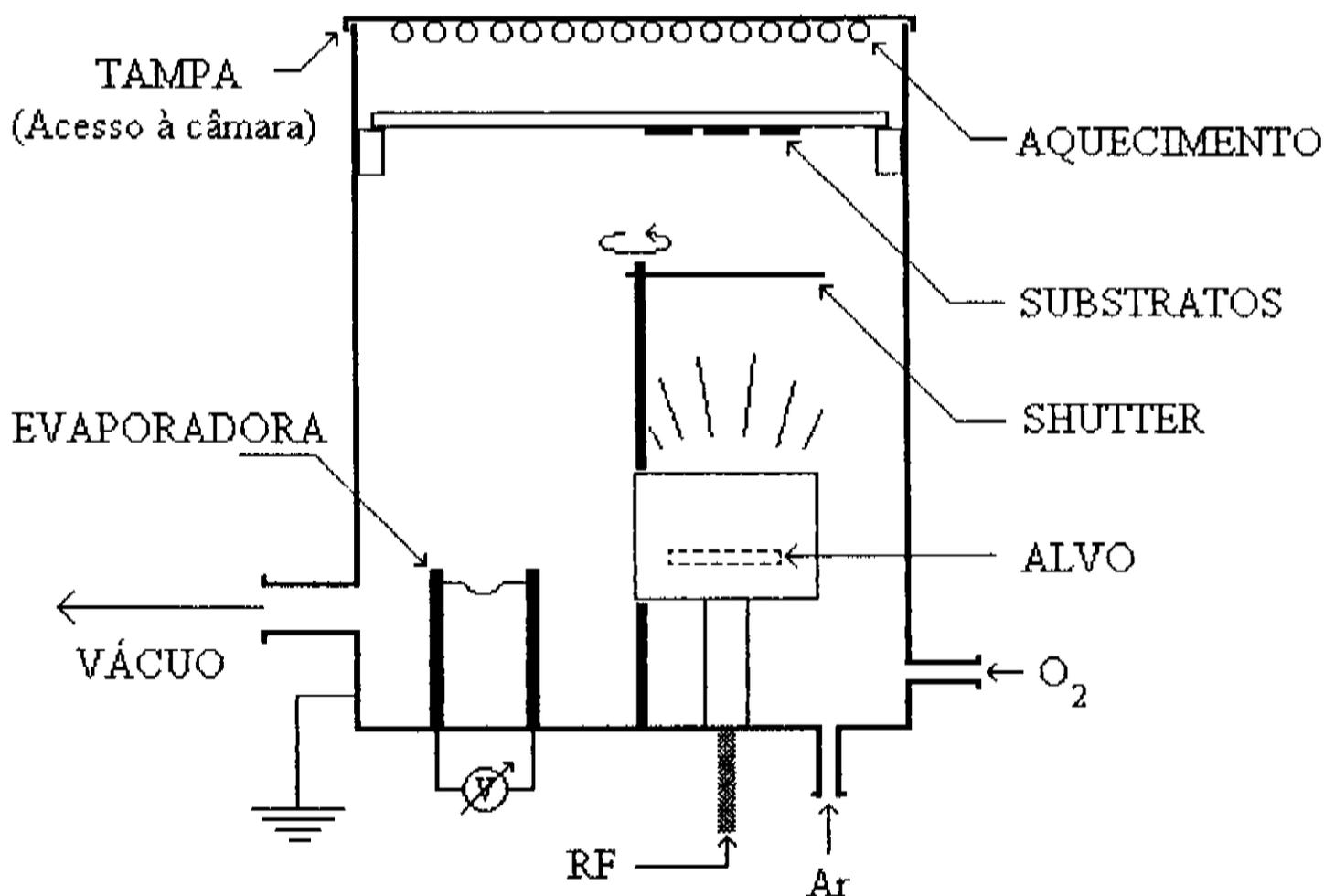
b) possibilidade de injeção controlada de outro gás, que pode reagir com os átomos arrancados do alvo (no nosso caso o gás reagente é o oxigênio). Voltando ao exemplo do  $\text{WO}_3$ , a análise dos filmes depositados a partir do óxido como alvo mostrou que eles eram subestequiométricos ( $\text{WO}_{3-x}$ ). Com a injeção de oxigênio na câmara de deposição foi possível controlar a estequiometria das amostras. É claro que os gases reagentes admitidos também são ionizados, o que altera as características do plasma. Entre outras coisas eles também podem arrancar átomos do alvo, e por estarem ionizados sua reatividade é muito grande e podem modificar a superfície do alvo, dos substratos e mesmo das paredes da câmara.

c) colocação de um magneto imediatamente abaixo do alvo. Como resultado da força de Lorentz os elétrons secundários são desviados da sua trajetória perpendicular ao alvo e permanecem mais tempo no plasma, sem perda da sua energia cinética, aumentando a ionização e, portanto, a ejeção de átomos e a taxa de deposição. Além disso, também pela força de Lorentz, surge a possibilidade de os íons incidirem em ângulos diferentes da normal. Usando uma analogia entre o processo de *sputtering* e o choque de esferas rígidas, conclui-se

que com a incidência oblíqua o número de choques necessários para que um íon arranque um átomo do alvo (ou seja, que este adquira uma componente paralela à normal ao alvo) diminui quanto maior o ângulo com a normal. Como a cada choque o íon perde energia cinética, se a incidência é oblíqua é também mais eficiente. Portanto o campo magnético nas imediações do alvo aumenta a taxa de deposição devido à força de Lorentz agindo nos eletrons e nos íons.

### 2.1.1.2 Sistema de deposição e parâmetros utilizados

As amostras foram crescidas num sistema de deposição Balzers BAE 250 com fonte de alimentação RF da Advanced Energy, composta do gerador RFX-600 e do tuner ATX-600, e possibilidade de aquecimento dos substratos e deposição por evaporação térmica, como mostra a figura 2.1.



**Figura 2.1.** Câmara de deposição do sistema BAE 250.

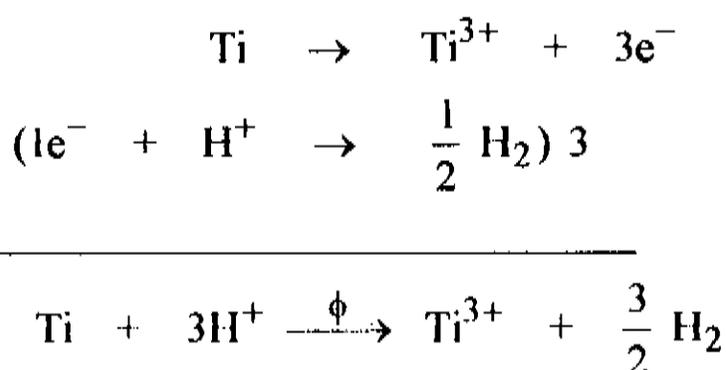
A entrada de argônio ultrapuro foi controlada por uma válvula reguladora de pressão Balzers RVG 040 e o fluxo de oxigênio foi regulado por uma válvula agulha e medido por um fluxômetro Edwards mod. 1605. Utilizou-se um alvo de titânio metálico com 50 mm de diâmetro por 3 mm de espessura e os parâmetros de deposição controlados foram a pressão total (Ar + O<sub>2</sub>) com plasma ligado, o fluxo de O<sub>2</sub> e a potência de alimentação do plasma.

Todas as amostras foram crescidas à potência de 300 Watts (meio da escala) numa pressão total de  $\sim 7 \times 10^{-3}$  mbar, e o fluxo de oxigênio ( $\phi(\text{O}_2)$ ) variou entre 1 e 5 sccm (centímetros cúbicos por minuto, em condições padrão). Após análise do efeito do fluxo sobre as características dos filmes foi escolhido um valor padrão de  $\phi(\text{O}_2)$ , em torno de 1,7 sccm, e todas as amostras estudadas foram crescidas com este fluxo. A taxa de deposição variou entre 0,3 e 2,6 Å/s.

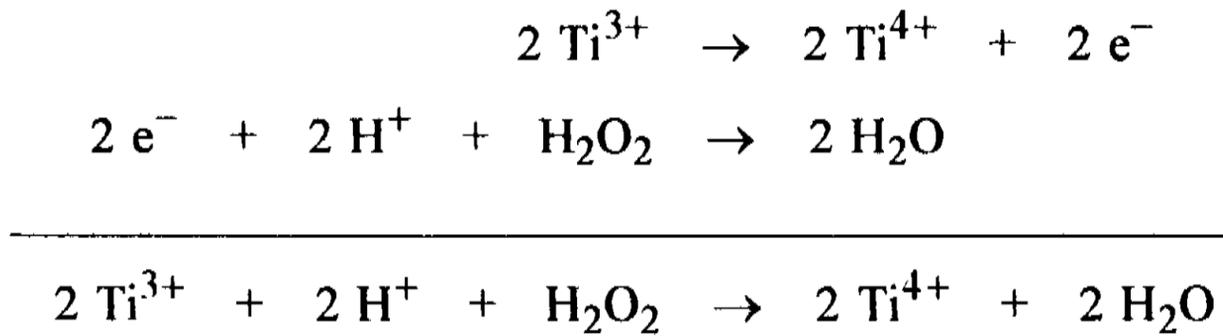
### 2.1.2 Determinação da Composição das Amostras

Como foi visto na seção 2.1.1.1, controlando-se  $\phi(\text{O}_2)$  pode-se controlar a composição do óxido de titânio, TiO<sub>x</sub>. Para a determinação de x foi usado um método espectrofotométrico, baseado na absorção de luz por íons Ti<sup>4+</sup> em solução.

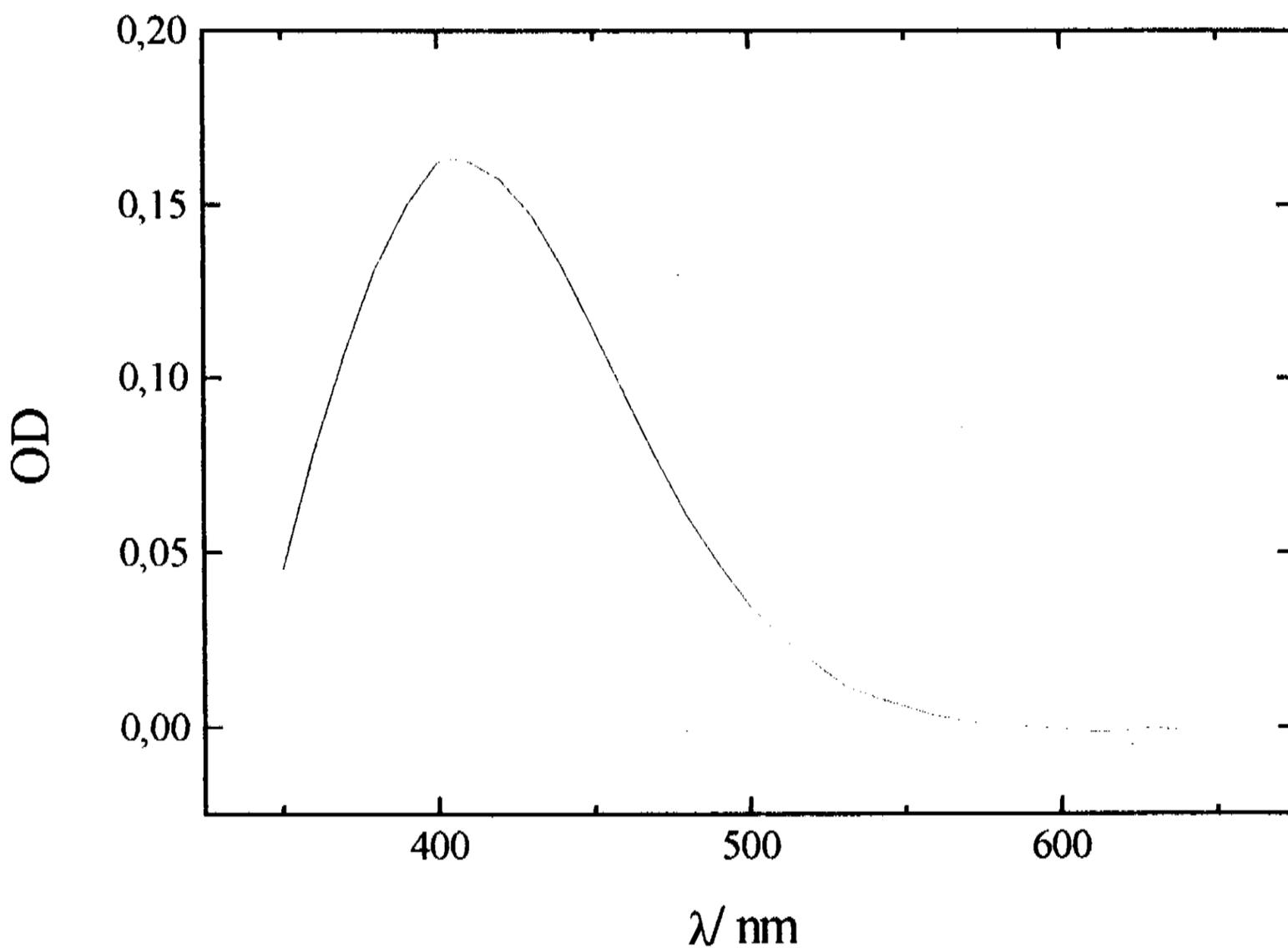
Primeiramente foi determinada uma curva de trabalho de absorção (ou densidade óptica, daqui em diante expressa por OD) em função da concentração de Ti<sup>4+</sup> (C(Ti<sup>4+</sup>)). Uma massa conhecida de titânio metálico (Ti<sup>0</sup>) foi aquecida em ácido sulfúrico concentrado, e o titânio passou ao estado de oxidação Ti<sup>3+</sup>, segundo a reação:



Neste processo o titânio assume a forma do complexo  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [68], de cor violeta. A cor deste complexo se deve a que a banda de absorção está centrada em 500 nm (verde), e portanto a solução transmite um pouco do azul e do vermelho. A adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) muda o estado de oxidação do titânio para  $\text{Ti}^{4+}$ , segundo a reação:



onde o íon  $\text{Ti}^{4+}$  aparece na forma do complexo  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{4+}$  [69], cujo espectro de absorção é mostrado na figura 2.2.



**Figura 2.2.** Espectro de absorção do complexo  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{4+}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ /meio ácido.

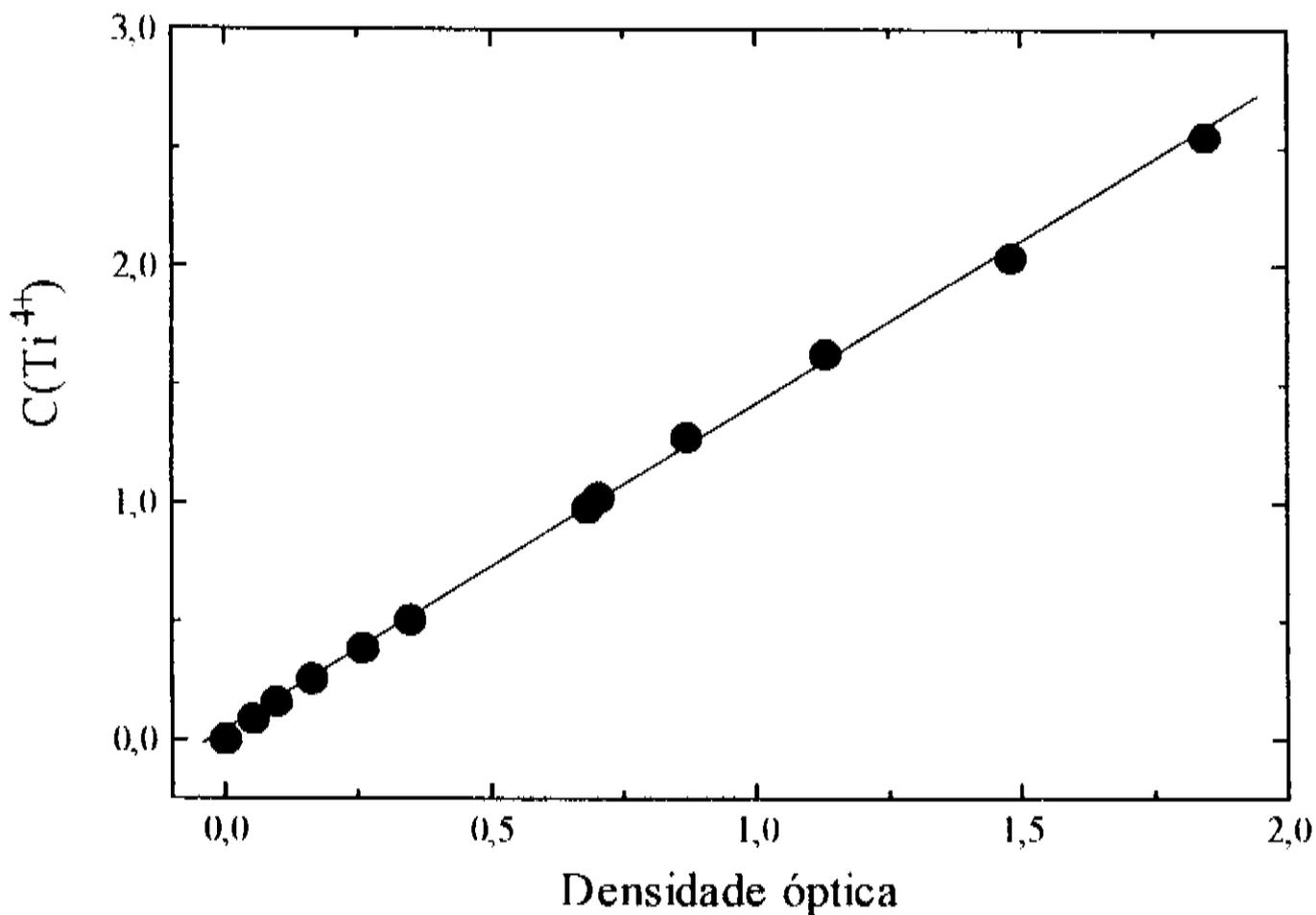
A solução possui cor entre amarelo escuro e laranja, pois absorve no azul e no verde. O peróxido foi adicionado em excesso para completa oxidação do  $Ti^{3+}$  para  $Ti^{4+}$ , e água tridestilada foi adicionada mantendo-se a concentração de ácido sulfúrico em 1 mol/litro (1M) a fim de evitar hidrólise (com formação de sulfato básico) ou condensação (que resulta em ácido metatitânico) [69], o que alteraria o espectro de absorção.

Uma vez que a quantidade inicial de titânio era conhecida, bastou aumentar sucessivamente a diluição da concentração para se obter a curva de trabalho, medindo a densidade óptica no comprimento de onda do máximo de absorção da figura 2.2. A curva de trabalho está mostrada na figura 2.3. O coeficiente de absorção molar  $\epsilon$ , é definido por:

$$OD = \epsilon / C \quad (2.1)$$

onde  $l$  é o caminho óptico (1 cm) e  $C$  a concentração da espécie absorvedora, em mol/cm<sup>3</sup>. A partir da inclinação da reta foi determinado o valor de  $\epsilon$  como sendo  $7,25 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/mol.

A composição dos filmes de  $TiO_x$  pode ser determinada usando a curva de calibração obtida. Para isso as laminulas foram pesadas numa balança com precisão de 0,1  $\mu$ g antes e depois da deposição dos filmes para determinação da massa  $m$  dos mesmos ( $m$  variou entre 0,1 e 0,7 mg; abaixo de 0,1 mg não foi possível determinar a composição). Os filmes foram então dissolvidos em  $H_2O_2$  meio ácido, produzindo o complexo  $[Ti(H_2O_2)_6]^{4+}$ , e as soluções foram completadas com água tridestilada até um volume  $V$  (foram usados balões de 5 e 10 ml). A medida da densidade óptica forneceu para cada filme a concentração de  $Ti^{4+}$ , e usou-se a igualdade:  $C(Ti^{4+}) = C(Ti) = C(TiO_x)$ , uma vez que todo titânio do filme foi usado na formação do complexo. Tomou-se o cuidado de evitar as bolhas que se formam na superfície de um recipiente em que se coloca  $H_2O_2$ .



**Figura 2.3.** Curva de trabalho para determinação da concentração de titânio nos filmes. O coeficiente de absorção molar  $\epsilon$  é o inverso da inclinação da reta e vale  $7,25 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ .

Concentração é o número de moles por unidade de volume, o número de moles é a razão entre a massa do filme  $m_f$  e a massa molecular do  $\text{TiO}_x$ , e a massa molecular do óxido depende de  $x$ , o que permite colocar  $x$  em função diretamente da densidade óptica medida:

$$x = \frac{m \epsilon l}{M(\text{O}) \cdot V \cdot \text{OD}} - \frac{M(\text{Ti})}{M(\text{O})} \quad (2.2)$$

onde  $M(E)$  é a massa atômica do elemento  $E$ ,  $\text{OD}$  é densidade óptica para a solução obtida a partir da dissolução do filme e  $l$  é o mesmo caminho óptico usado no levantamento da curva de trabalho, 1 cm.

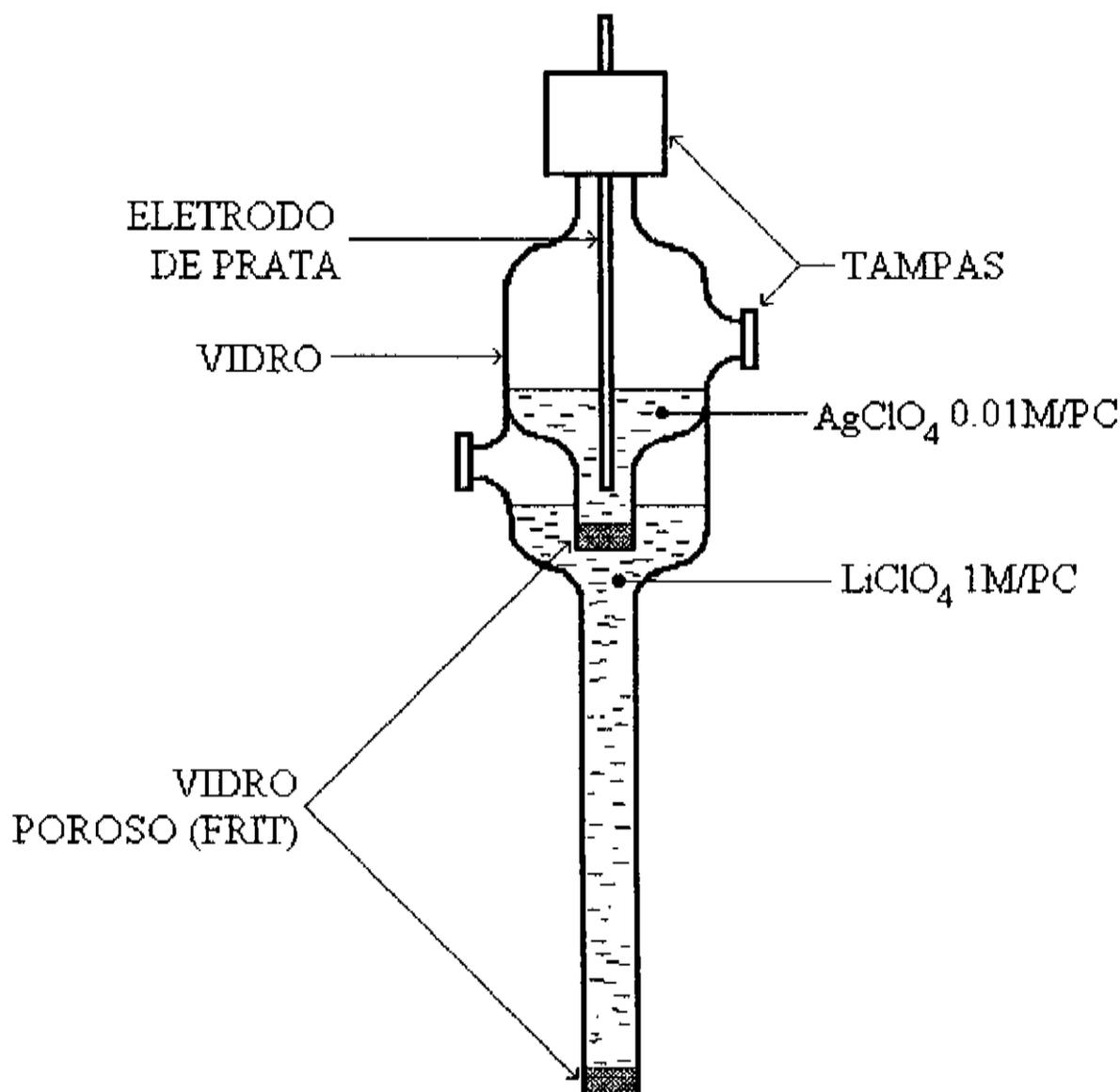
### 2.1.3 Tratamento Térmico

Conforme se verá na seção 3.2 as amostras de  $\text{TiO}_2$  crescidas por *sputtering* no sistema descrito na seção 2.1.1.2 são amorfas, isto é, não existe ordenamento de longo alcance, embora localmente o titânio se coordene ao oxigênio de maneira parecida ao que ocorre no cristal.

A cristalização do  $\text{TiO}_2$  amorfo pode ser induzida por tratamento térmico, o que foi feito para as amostras crescidas sobre quartzo e platina. Numa mesma deposição foram colocados no porta-amostras três plaquetas de platina e três de quartzo. Um par foi mantido sem tratamento, como controle, os outros foram tratados a 700 e a 1000°C, respectivamente. As amostras foram aquecidas em um forno elétrico acoplado a um sistema de vácuo a uma taxa de 200°C/hora, permanecendo na temperatura final por ~2 horas. Durante o processo de aquecimento e resfriamento a pressão foi mantida em  $4 \times 10^{-5}$  mbar (em torno de  $4 \times 10^{-8}$  atm). O tempo total de resfriamento foi de ~15 horas.

## 2.2 ELETRODO DE REFERÊNCIA

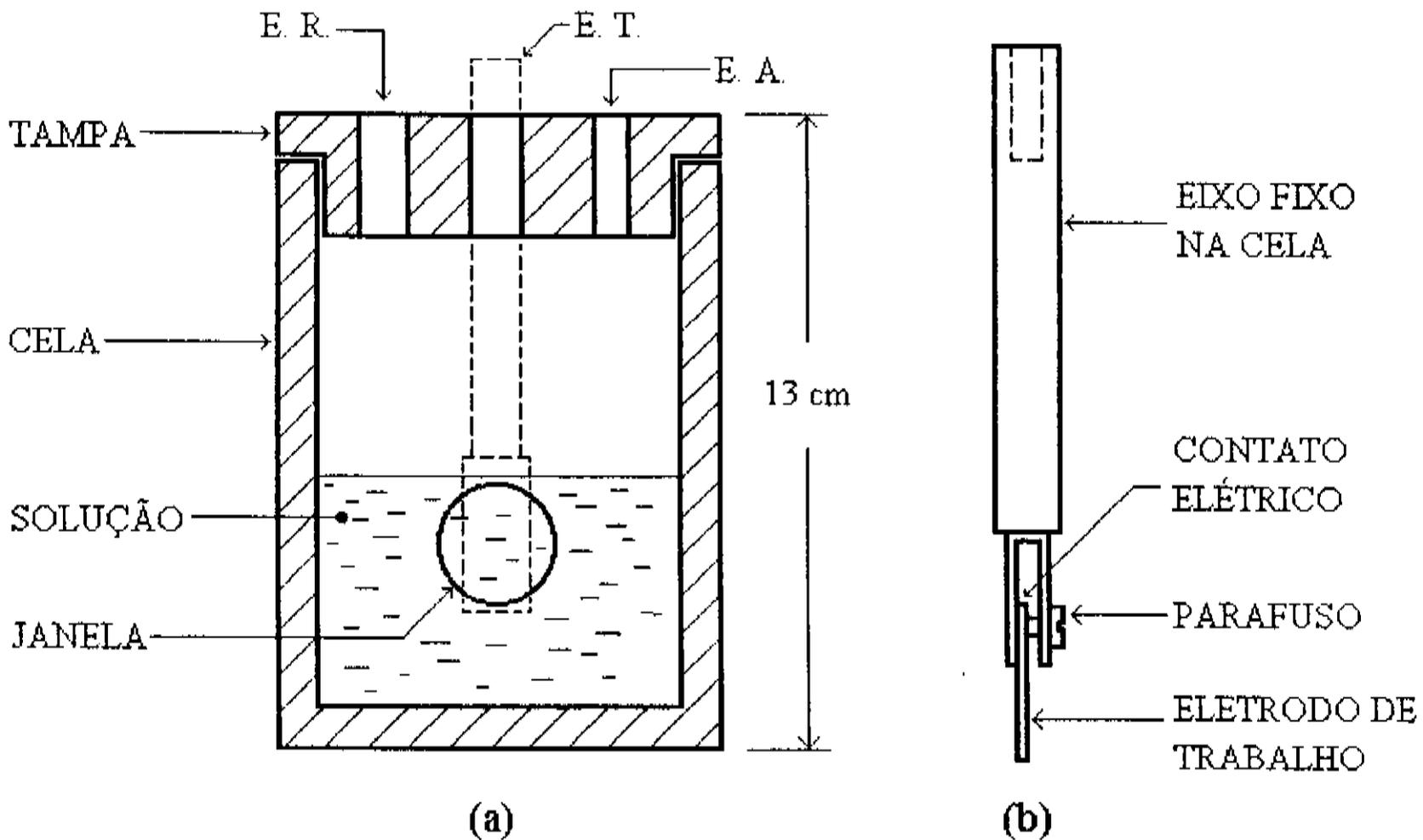
Todas as medidas foram feitas tomando o par como referência. O eletrodo foi construído no Laboratório de Optoeletróquímica do IFGW para ser usado com solvente carbonato de propileno. A figura 2.4 mostra o eletrodo, cujas dimensões são de 15 cm por 8 mm de diâmetro na extremidade imersa. Na parte inferior foi colocada a mesma solução usada como eletrólito, enquanto na parte superior foi colocada uma solução de perclorato de prata no mesmo solvente do eletrólito. Em relação ao eletrodo de calomelano saturado (SCE) o eletrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  está a um potencial de 600 mV.



**Figura 2.4.** Eletrodo de referência construído no Laboratório de Optoeletrônica.

### 2.3 CÉLULA, SOLUÇÃO ELETROLÍTICA E ELETRODO AUXILIAR

As experiências foram feitas numa célula de teflon com janelas ópticas de vidro Corning, presas externamente à célula e vedadas com anéis de silicone. O volume aproximado de solução na célula foi de  $80 \text{ cm}^3$ . A figura 2.5 mostra um esquema da célula com o eletrodo de trabalho, parcialmente imerso na solução, e preso à tampa da célula por um eixo em cuja extremidade era feito o contato com o potenciostato. O eletrodo de trabalho ocupou a posição central da célula, e ao seu lado foram colocados o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar, como indica a mesma figura.



**Figura 2.5.** Célula eletroquímica usada na caracterização dos eletrodos. a) corte transversal da célula, b) suporte do eletrodo de trabalho, rosqueado à tampa.

Como solução eletrolítica foi usado o perclorato de lítio,  $\text{LiClO}_4$ , dissolvido em carbonato de propileno (PC), ambos produzidos pela Aldrich para uso em laboratório e utilizados diretamente dos frascos, sem nenhum tipo de processamento. A concentração utilizada foi de 1 molar.

O eletrodo auxiliar, ou contraeletrodo, consistiu de um fio de platina preso a um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro para fixação na tampa da célula e para que o contato de cobre não tocasse a solução.

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

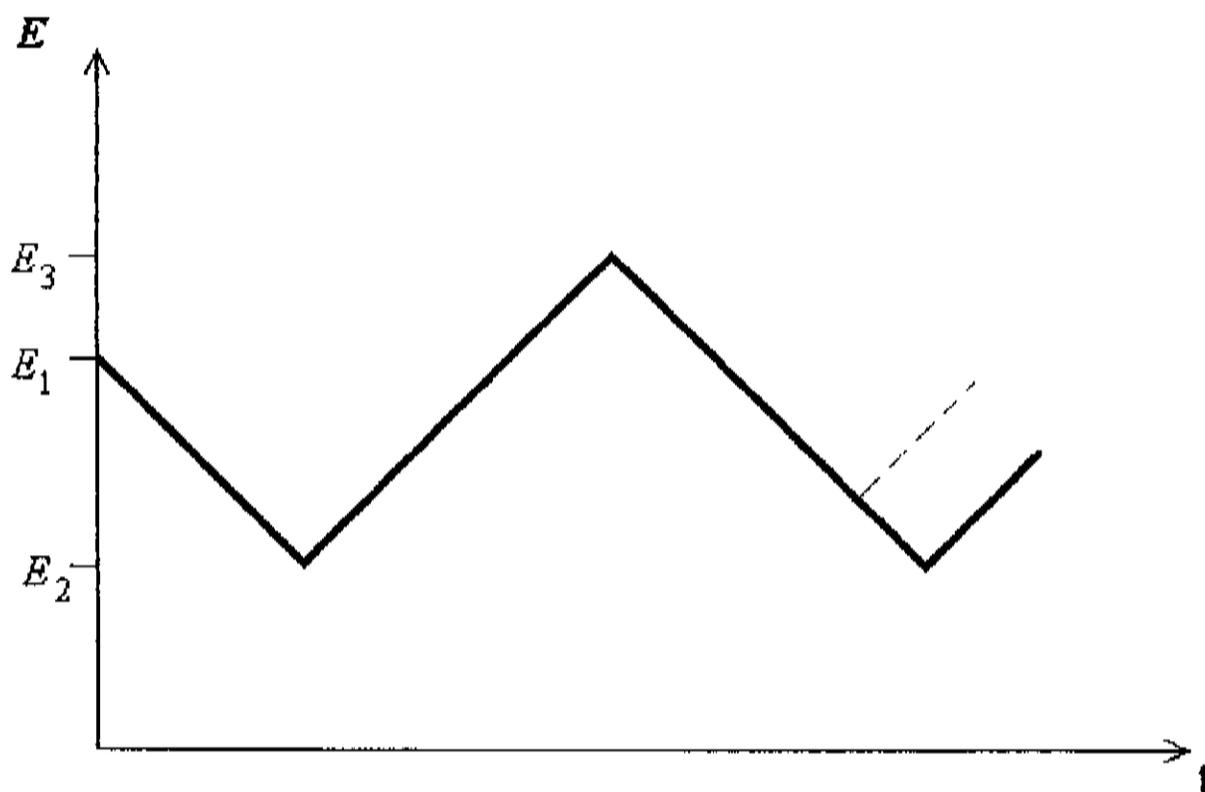
### 2.4.1 Voltametria Cíclica

Esta técnica é muito utilizada como primeira caracterização de um sistema. Consiste [70] da aplicação de uma onda triangular de potencial e da medição da resposta do sistema (corrente). A onda está esquematizada na figura 2.6. Partindo de  $E_1$  o potencial é variado a uma velocidade de varredura constante até  $E_2$ , quando a varredura é revertida (usualmente à mesma velocidade) e o potencial é levado até  $E_3$ . É claro que os parâmetros  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  e as velocidades de varredura podem ser variados, de acordo com o sistema que se quer analisar.

A resposta do sistema é a corrente medida no potenciostato. Este aparelho possui um amplificador operacional que controla (ou mede) o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência e mede (ou controla) a corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. Uma vez que o eletrólito não conduz corrente eletrônica, mas iônica, e que dentro do potenciostato são os elétrons que carregam a corrente, deve ocorrer troca de carga na superfície do eletrodo de trabalho. Esta troca se dá por meio de *reações eletroquímicas*, que ocorrem a potenciais bem determinados. O valor do potencial é uma característica da reação e do sistema em que ela ocorre; varia também com o eletrodo de referência e com o eletrólito usado. Quando uma reação eletroquímica ocorre vê-se, em geral, um pico de corrente.

Para a determinação dos voltamogramas, ou seja, a resposta corrente *versus* potencial, foi usado um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273 e registrador Hewlett-Packard 7046B (x-y1-y2). Antes de analisar as amostras de  $\text{TiO}_2$ , os eletrodos de  $\text{SnO}_2$  e platina foram colocados como eletrodos de trabalho para que se pudesse determinar a *janela* do eletrólito, isto é a faixa de potencial em que não ocorre decomposição do solvente (vide seção 3.4). Os voltamogramas dos eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  foram obtidos com velocidade de varredura de 1 mV/s entre -3 V e +1 V, em relação ao par  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . O potencial inicial  $E_1$  foi escolhido como o potencial de repouso do sistema (medido a circuito aberto), entre -0,7 e -1,0

$V$  ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), para evitar o pulso de corrente que ocorre quando o potencial muda imediatamente de zero a um valor finito.



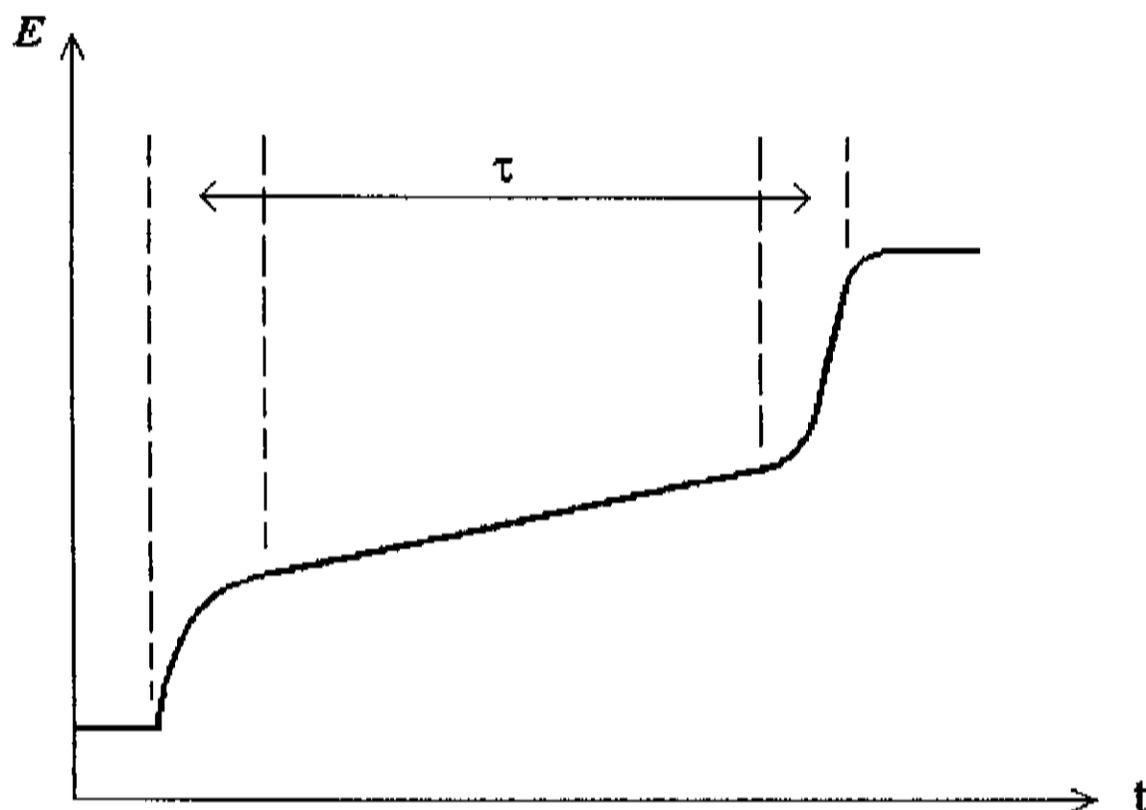
**Figura 2.6.** Perfil do potencial aplicado versus tempo, para o experimento de voltametria cíclica.

#### 2.4.2 Cronopotenciometria

Na cronopotenciometria [70] o galvanostato aplica uma corrente constante entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar. A resposta medida, como o nome da técnica antecipa, é o potencial em função do tempo.

No instante em que a corrente é aplicada o potencial varia rapidamente devido à carga induzida numa dupla camada, que se forma na superfície do eletrodo. A partir daí o potencial varia mais suavemente até que uma reação tenha fim e outra se inicie. Quando isto ocorre o potencial muda de maneira novamente brusca. A figura 2.7 ilustra o que ocorre com o

potencial durante este processo. A forma do perfil de potencial depende da cinética das reações eletroquímicas envolvidas e um modelo para este perfil dependerá do *tempo de transição* da reação, indicado na figura por  $\tau$ .



**Figura 2.7.** Cronopotenciograma típico para um sistema reversível.  $\tau$  é o tempo de transição da reação eletroquímica.

Se a cinética da reação é controlada pelo movimento dos íons em solução, o tempo de transição  $\tau$  pode ser de difícil determinação, pois o tempo de carga da dupla camada nem sempre é desprezível. Este é o motivo pelo qual a técnica não é largamente utilizada. Entretanto, como será discutido no capítulo 4, a reação eletroquímica no sistema  $(\text{SnO}_2, \text{Pt})/\text{TiO}_2/\text{LiClO}_4$  (PC) ocorre no interior do eletrodo de trabalho, o que faz com que o tempo de carga da dupla camada seja desprezível.

Para a realização dos experimentos de cronopotenciometria os mesmos equipamentos descritos na seção 2.4.1 foram utilizados. O procedimento consistiu da aplicação de uma

corrente catódica (o galvanostato injeta elétrons no eletrodo de trabalho, que funciona como um catodo) seguida da aplicação de uma corrente anódica (eletrodo de trabalho funcionando como anodo). A corrente catódica foi a mesma para todas as amostras, e cada uma foi levada de um mesmo estado inicial para um mesmo estado final. Várias correntes anódicas foram aplicadas quando as amostras atingiam o estado final e os tempos de transição foram analisados.

Uma vez que os filmes são electrocrômicos os estados inicial e final, mencionados acima, foram relacionados e monitorados pela transmitância das amostras. Os detalhes experimentais das medidas ópticas são mostrados a seguir.

### 2.4.3 Medidas Ópticas

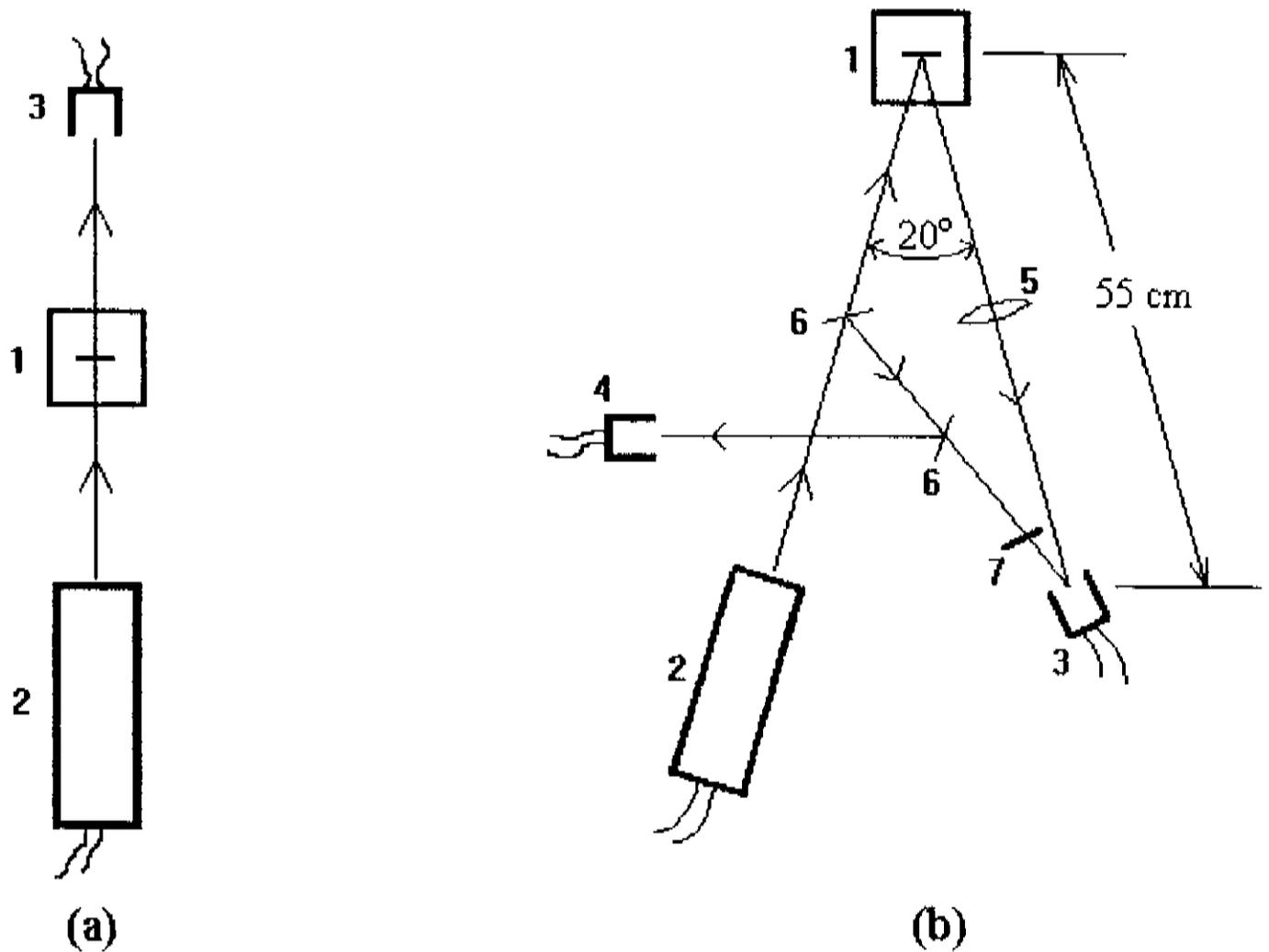
#### 2.4.3.1 Propriedades ópticas

Todas as amostras foram caracterizadas opticamente logo após a deposição em um espectrofotômetro de duplo feixe Perkin-Elmer Lambda 9, operado na faixa de 200 a 2500 nm. Os espectros de transmitância e/ou refletância de cada amostra puderam ser adquiridos em disquete para posterior análise.

Simultaneamente aos experimentos de voltametria cíclica e cronopotenciometria, descritos acima, foi medida a transmitância ou refletância dos eletrodos de trabalho. Como fonte de luz foi usado um laser de He-Ne (comprimento de onda  $\lambda = 632,8$  nm), monitorada por fotodiodos de silício.

Para os eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , transparentes, a célula com a solução eletrolítica e sem o eletrodo de trabalho foi usada como referência, uma vez que o estado claro dos filmes podia ser alterado (figura 2.8a). Para os eletrodos  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  não foi possível medir transmissão, apenas

reflexão. A solução encontrada para a referência foi usar o próprio laser como 100%, através da montagem mostrada na figura 2.8b. Um pequeno anteparo foi colocado na frente do detector, cortando o feixe que vinha ora da amostra, ora do laser. Um segundo detector foi usado como divisor para diminuição do ruído.



**Figura 2.8.** Medição *in situ* a) da transmitância do  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  e b) da refletância do  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . 1- Célula eletroquímica, 2- laser de He-Ne, 3- detector de Si (medição), 4- detector de Si (para eliminação de ruído não indicado em (a)), 5- lente colimadora, 6- divisor de feixe, 7- anteparo.

#### 2.4.3.2 Espectroeletroquímica

Mais do que uma técnica, espectroeletroquímica é um conjunto de técnicas espectroscópicas aplicadas a medidas *in situ* durante experimentos de eletroquímica. Entre as várias espectroscopias adaptadas à eletroquímica destacam-se medidas de transmissão na faixa

do UV-visível, elipsometria, infravermelho, Raman, ressonância de spin eletrônico, Mössbauer, entre outras.

As técnicas convencionais de eletroquímica (seções 2.4.1 e 2.4.2) informam sobre o conjunto de todos os processos envolvidos numa reação eletroquímica [70]. Já a espectroeletroquímica é útil na identificação de intermediários de reações e na determinação da concentração dos mesmos, bem como no estudo das propriedades da superfície de eletrodos. No caso de sistemas electrocrômicos pode-se estudar as propriedades eletrônicas dos materiais, ou projetar um dispositivo electrocrômico, baseado no espectro de coloração dos mesmos materiais.

A reação electrocrômica dos eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  foi estudada por espectroscopia de transmissão na região do UV-visível-infravermelho próximo (350 a 850 nm), no espectrofotômetro descrito na seção 2.4.3.1, calibrado em 100% com a célula+eletrólito. Foi usada a técnica de salto potencioestático: o eletrodo de trabalho foi mantido em um potencial até a estabilização, mediu-se o espectro de transmissão e aplicou-se novo potencial. O monocromador do espectrofotômetro foi mantido em 632,8 nm quando da mudança de potencial e a estabilidade foi relacionada à transmitância constante neste comprimento de onda.

#### 2.4.4 *Espalhamento Raman*

Espectroscopia de espalhamento Raman foi usada para (1) verificar a mudança de estrutura das amostras tratadas termicamente (seção 2.1.3) e (2) estudar o efeito da estrutura sobre o electrocromismo do  $\text{TiO}_2$ . Foi usado um espectrômetro Jobin Yvon T64000, e as condições de medida foram: linha do laser = 514,5 nm, potência do laser = 15 mW, fenda =  $2 \times 200 \mu\text{m}$  ( $5 \text{ cm}^{-1}$  de resolução) e fenda intermediária de 13 mm.

Antes de qualquer experiência eletroquímica comparou-se o espalhamento das amostras tratadas a 700 e 1000°C com o da amostra sem tratamento. Para o estudo do efeito

da estrutura sobre o electrocromismo as amostras tratadas foram escurecidas galvanostaticamente, em dois eletrólitos:  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{KClO}_4$  em carbonato propileno (1M e 0,1M respectivamente). A seguir foram retiradas da célula e limpas com álcool isopropílico no menor espaço de tempo possível. Foram tomados espectros sucessivos a intervalos regulares. Os espectros das amostras no estado claro foram comparados com os obtidos no estado escuro e com os das amostras virgens. Medidas *in situ* não foram possíveis devido à luminescência do solvente.

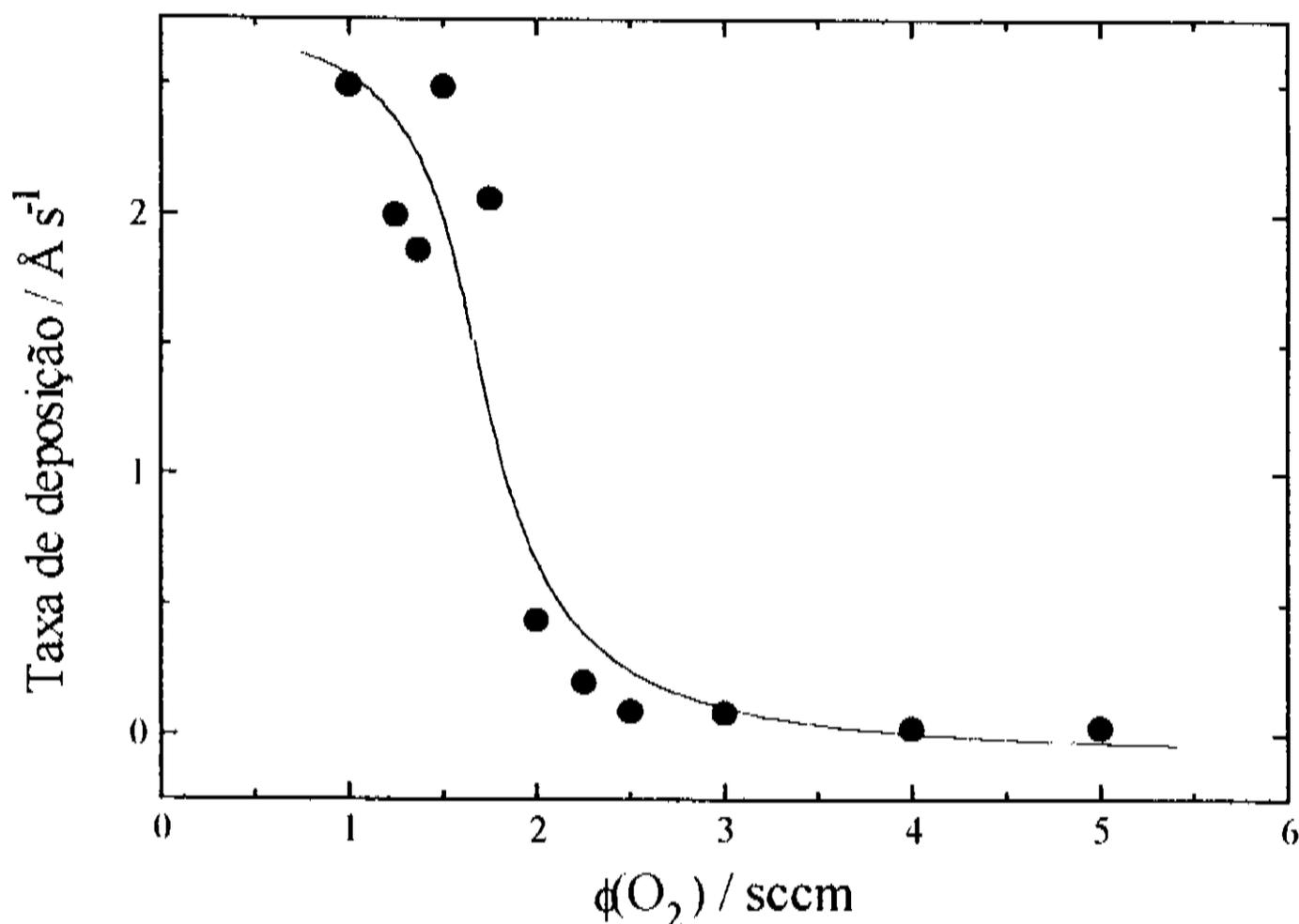
### 3. RESULTADOS

#### 3.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

A análise das primeiras amostras obtidas mostrou que, do ponto de vista da taxa de deposição, parece haver uma faixa ideal de pressão na câmara, fora da qual a taxa cai. Não é surpreendente: quanto menor a pressão, menos íons disponíveis existem para efetuar o *sputtering*, ao passo que pressões elevadas diminuem o livre caminho médio tanto dos íons quanto dos átomos ejetados. Já a potência aumenta tanto a taxa de deposição quanto a temperatura do alvo. Para evitar danos ao sistema trabalhou-se com a metade do valor permitido.

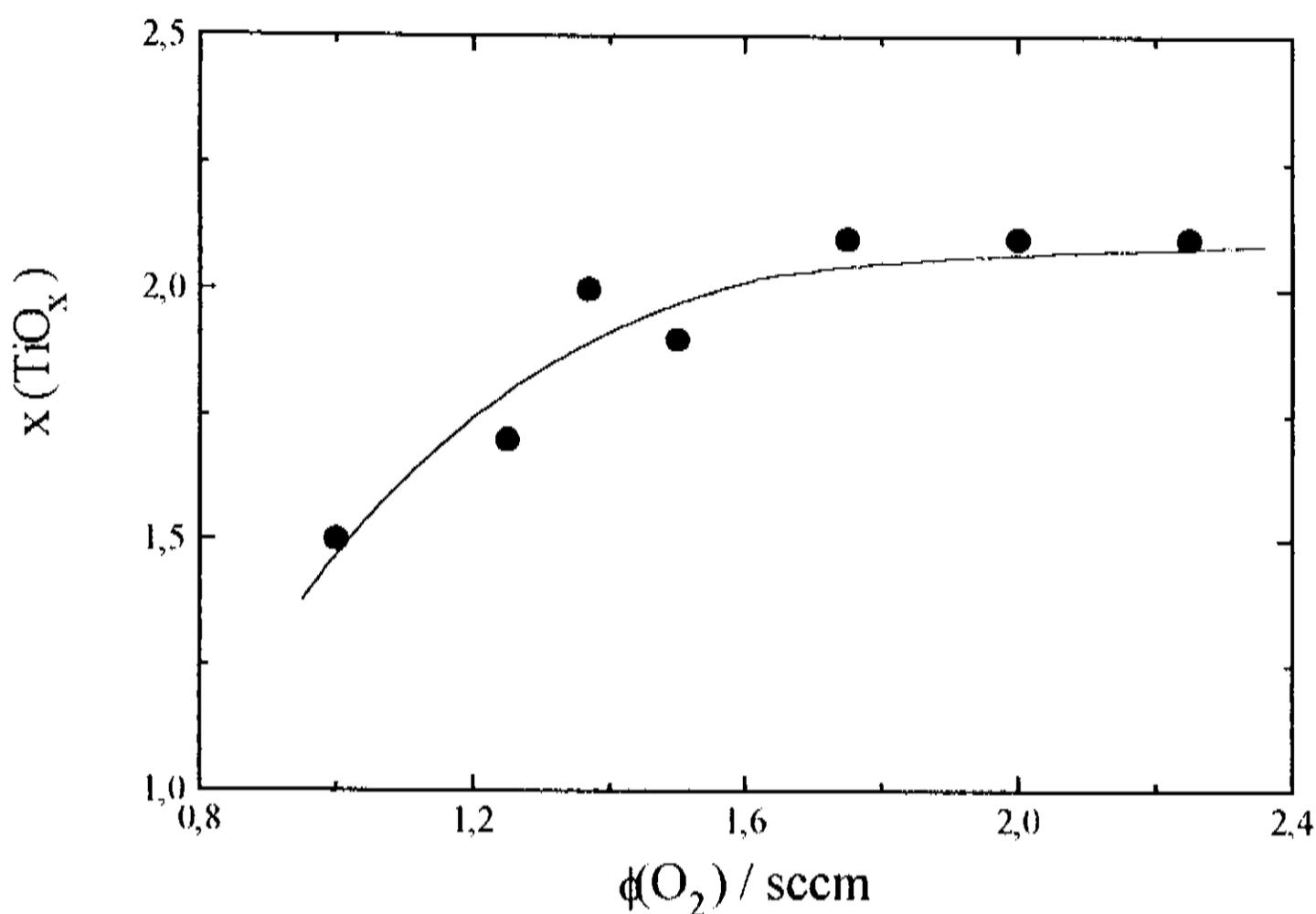
De todos os parâmetros controláveis (potência de plasma, fluxos de argônio e oxigênio e temperatura de substrato) apenas o fluxo de oxigênio foi mudado sistematicamente para uma série de amostras. A pressão total, praticamente igual à pressão parcial de argônio, e a potência foram mantidos em valores intermediários aos extremos permitidos (vide seção 2.1.1.3) e o porta-amostras foi deixado à temperatura ambiente, atingindo temperaturas entre 40 e 80°C após a deposição.

A figura 3.1 mostra que a taxa de deposição cai bruscamente em torno de 2 sccm. O oxigênio foi admitido na câmara depois de ligado o plasma, o que significa que o óxido da superfície do alvo já havia sido arrancado pelos íons  $\text{Ar}^+$ . Portanto a queda da taxa deve estar ligada à oxidação do alvo. A oxidação se dá mais rapidamente que a erosão e a taxa de deposição cai, pois em geral o *yield* (número de átomos ejetados por íon incidente) do óxido é bem menor que o do metal [66].



**Figura 3.1.** Taxa de deposição em função do fluxo de oxigênio na câmara.

Taxas de deposição muito baixas dificultam a obtenção de filmes com espessuras razoáveis. Para obter um filme de 300 nm a uma taxa de 0.1 Å/s seriam necessárias em torno de 8 horas de deposição, o que representa muito em termos de desgaste do alvo e consumo de gases. Isto significa que seria desejável trabalhar com fluxos mais baixos de oxigênio. Entretanto, deve-se observar se as características das amostras obtidas (por exemplo, estequiometria e transparência) são adequadas. A figura 3.2 apresenta medidas de composição, segundo procedimento descrito na seção 2.1.2, para amostras crescidas a diferentes fluxos de oxigênio (todos os outros parâmetros foram mantidos constantes - vide seção 2.1.1.3). As medidas foram feitas logo após a deposição dos filmes.

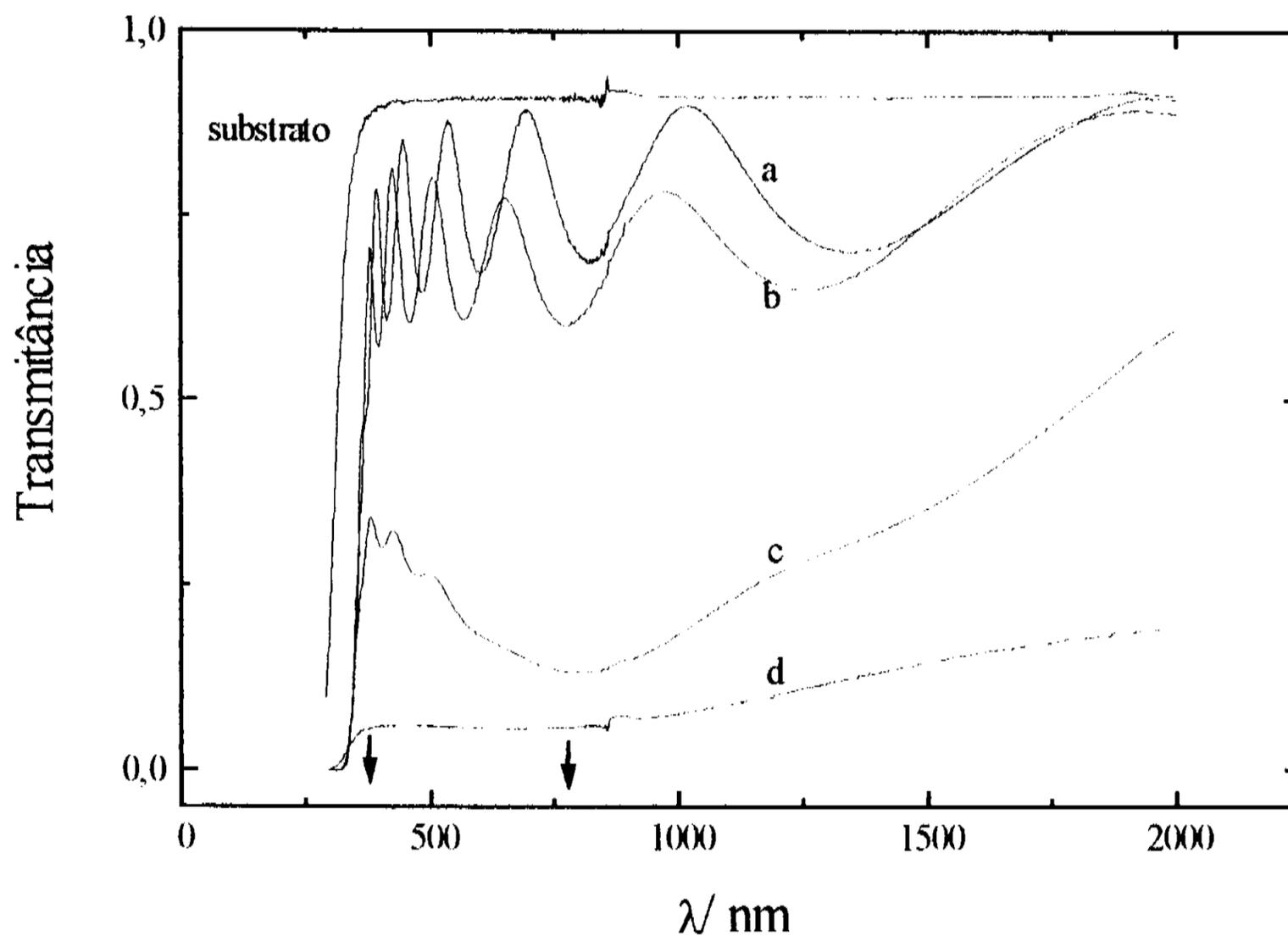


**Figura 3.2.** Composição de filmes de  $TiO_x$  crescidos a diferentes fluxos de oxigênio.

Comparando as figuras 3.1 e 3.2 percebe-se que as taxas de deposição mais altas correspondem às amostras subestequiométricas. Por isso foi escolhido o valor de  $\phi(O_2) = 1,7$  sccm, que corresponde à maior taxa de deposição para a qual ainda se obtém  $TiO_2$ . A estequiometria afeta o espectro de transmissão do óxido de titânio, ou seja, também a transmitância é função do fluxo de oxigênio. Esta dependência é mostrada na figura 3.3, onde estão representados os espectros de transmissão de amostras crescidas com  $\phi(O_2)$  entre 1 e 1,75 sccm e do substrato sobre o qual foram depositadas.

A figura 3.3 mostra uma banda de absorção centrada no vermelho (as setas na figura indicam a região de luz visível) e que se estende entre o azul e o infravermelho próximo. Esta banda é mais intensa quanto menor o fluxo, que corresponde a amostras subestequiométricas.

As mesmas amostras apresentaram um aumento de transmissão, quando medidas 1 ano após a deposição.



**Figura 3.3.** Espectros de transmissão de filmes crescidos a diferentes fluxos de oxigênio.

a) 1,75 sccm, b) 1,37 sccm, c) 1,25 sccm e d) 1,0 sccm. As setas indicam a região de luz visível, entre 380 e 760 nm.

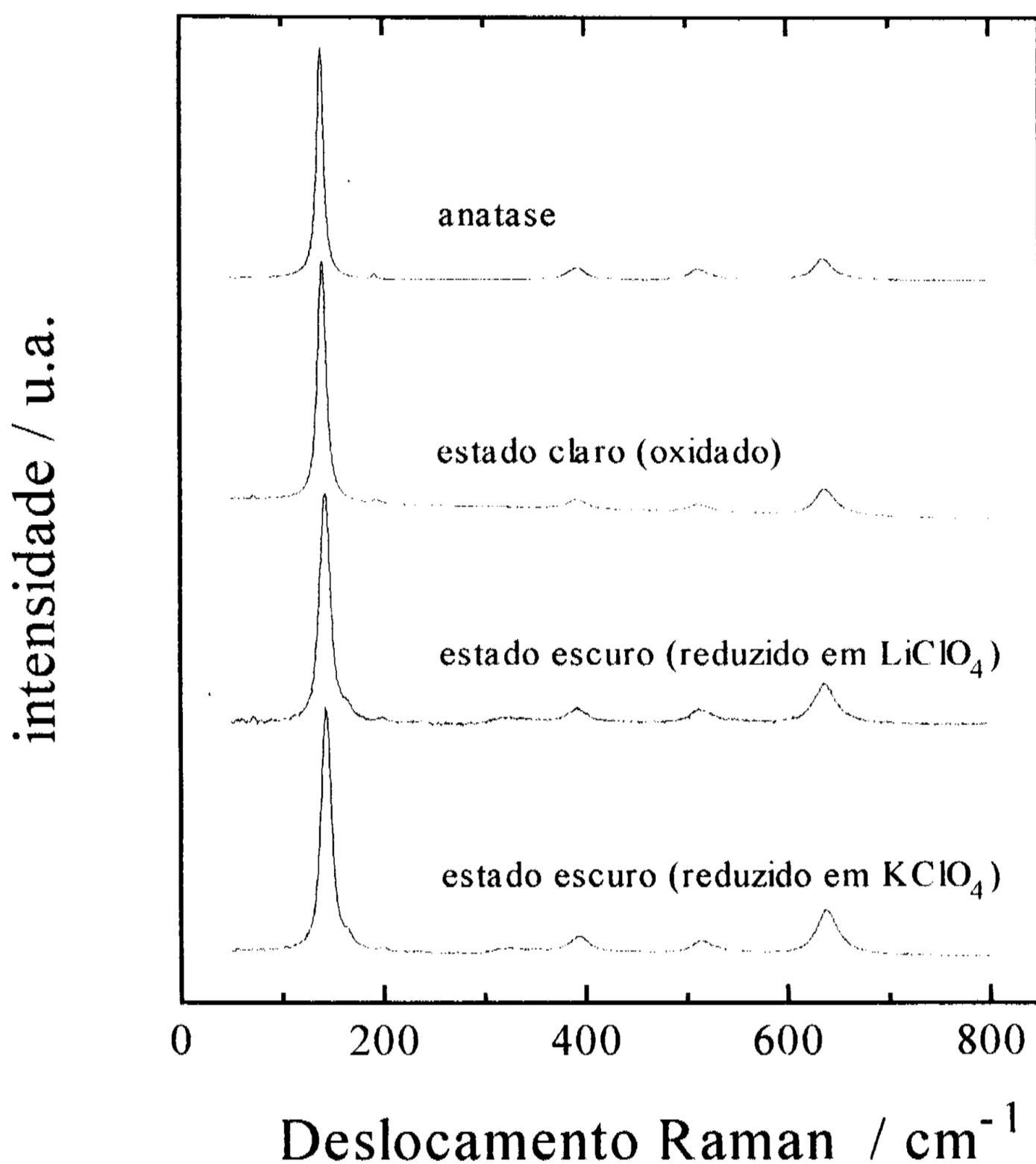
### 3.2 ESTRUTURA DO TiO<sub>2</sub>

A figura 3.4 mostra o espectro Raman de um eletrodo Pt/TiO<sub>2</sub> tratado termicamente a 1000°C no estado claro (sem intercalação), intercalado com Li<sup>+</sup>, e intercalado com K<sup>+</sup>. Os espectros da amostra intercalada foram feitos *ex situ*, pois o solvente apresenta fluorescência. A figura mostra, para comparação, o espectro de pó de TiO<sub>2</sub> cristalino comercial (Carlo Erba),

com estrutura *anatase* (picos em 139, 192, 393, 514 e 636  $\text{cm}^{-1}$ ). A comparação entre os espectros mostra que:

- (1) o fato da amostra ter sofrido ciclos de intercalação/deintercalação não altera o espectro no estado claro (deintercalada), ou seja, a intercalação de  $\text{Li}^+$  não altera irreversivelmente a estrutura do filme;
- (2) o espectro da amostra no estado claro apresenta coincidência com o espectro do pó de anatase comercial;
- (3) a largura a meia altura dos picos é maior na amostra no estado claro comparado ao pó, e cresce com a intercalação;
- (4) a intercalação iônica provoca, também, corrimento dos picos para números de onda maiores;
- (5) O comportamento da amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$  é similar ao da amostra tratada a  $1000^\circ\text{C}$ , porém com picos mais baixos e mais largos.

Os espectros das amostras não intercaladas foram comparados com dados da literatura para  $\text{TiO}_2$  crescido por sol-gel na forma de pó e também tratado termicamente [71]. A  $950^\circ\text{C}$  os autores da ref. [71] observaram que o material se transformava completamente em rutila, enquanto os filmes crescidos no nosso laboratório, sobre platina, não mostraram nenhum pico referente a rutila, mesmo a  $1000^\circ\text{C}$ . Isto indica a forte adesão dos filmes à platina, que serve como um inibidor à transformação de fase anatase  $\rightarrow$  rutila. A diferença entre as amostras tratadas a  $700$  e  $1000^\circ\text{C}$  é que esta é mais cristalina (picos mais intensos e mais estreitos). Além disso, o corrimento das franjas de interferência no espectro de reflexão indica uma diminuição de espessura da amostra tratada a  $1000^\circ\text{C}$ , da ordem de 5 a 10%.



**Figura 3.4.** Espectros de espalhamento Raman para  $\text{TiO}_2$  tratado a  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

#### 3.3.1 Cálculo dos Parâmetros Ópticos

Os parâmetros ópticos  $n$  (índice de refração),  $k$  (coeficiente de extinção) e  $h$  (espessura) dos filmes podem ser obtidos a partir dos espectros de transmissão, como os espectros apresentados na figura 3.3. Supõe-se que o filme possui faces paralelas e que o substrato é liso e suficientemente espesso. Deste modo assume-se que as reflexões múltiplas

são coerentes no filme (geram franjas de interferência) e incoerentes no substrato. Se o substrato é transparente ou pouco absorvente a resolução das equações de Maxwell permite encontrar uma expressão para a transmissão do sistema filme/substrato [72]:

$$T = \frac{(1 - \rho_s) \tau}{1 - \rho_s \rho'} \quad (3.1)$$

onde  $\tau$  e  $\rho'$  são a transmitância e refletância do filme entre meios semi-infinitos e  $\rho_s$  é a refletividade da interface substrato/ar, todos os três expressos em termos dos coeficientes de Fresnel [73]:

$$r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \quad (3.2)$$

$$t_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}$$

onde  $N_i = n_i + k$ .

A equação 3.1 pode ser manipulada de modo a se obter  $T$  em função de  $n$ ,  $\alpha$  e  $h$ , onde  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  é o coeficiente de absorção do filme para um foton com comprimento de onda  $\lambda$ , como segue:

$$T = \frac{A \exp(\alpha h)}{B \exp(2\alpha h) + C \exp(\alpha h) + D} \quad (3.3)$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são funções de  $n$ ,  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\lambda$  e  $U$  ( $U$  é a absorção do substrato, cujo valor é próximo ou igual a 1) [74, 75]. Estas funções são de quarto grau em  $\alpha$  ou  $k$ , e variam mais suavemente que a exponencial  $e^{\alpha h}$ .

Se o coeficiente de absorção é nulo, o espectro é composto de franjas de interferência cuja transmitância nos máximos e mínimos é dada por:

$$T_{\max}^0 = \frac{2 n_s}{1 + n_s^2} \quad (3.4)$$

$$T_{\min}^0 = \frac{4 n_s n^2}{(n_s^2 + n^2) (1 + n^2)}$$

$T_{\max}^0$  depende apenas do índice de refração do substrato,  $n_s$ , e é por isso que o espectro do filme tangencia o do substrato nos máximos.  $T_{\min}^0$  depende do índice do substrato e também do filme, e assim pode-se calcular  $n$  a partir dos mínimos na região transparente. A espessura do filme é obtida da posição dos máximos e mínimos através da relação:

$$nh = \frac{m \lambda_m}{4} \quad (3.5)$$

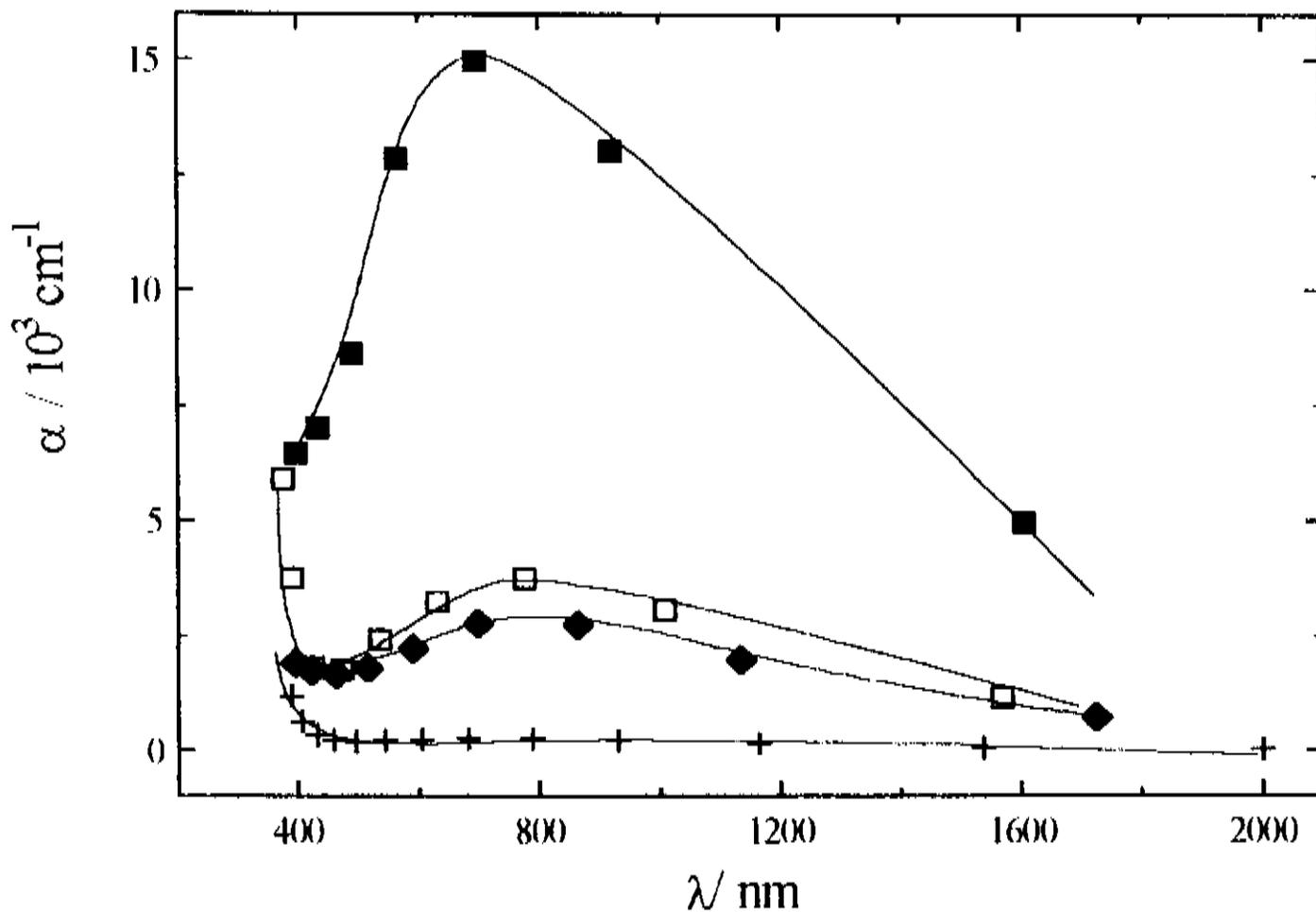
onde  $m$  é a ordem de interferência (par nos máximos e ímpar nos mínimos) e  $\lambda_m$  é o comprimento de onda do extremo de ordem  $m$ . Os valores de  $n$  e  $h$  inseridos na equação 3.3 permitem o cálculo de  $\alpha$  na região da borda de absorção, onde a transmitância cai exponencialmente e não há franjas de interferência.

### 3.3.2 *Análise dos Espectros de Transmissão*

#### 3.3.2.1 *Influência do fluxo de oxigênio*

A alteração dos espectros de transmissão com o fluxo de oxigênio foi apresentada na figura 3.3. Para aquelas amostras foi calculado o coeficiente de absorção na região do visível e

infravermelho, antes da borda de absorção. Os valores são apresentados na figura 3.5, que mostra uma banda de absorção centrada no vermelho, o que explica as amostras com deficiência de oxigênio apresentarem cor azul.



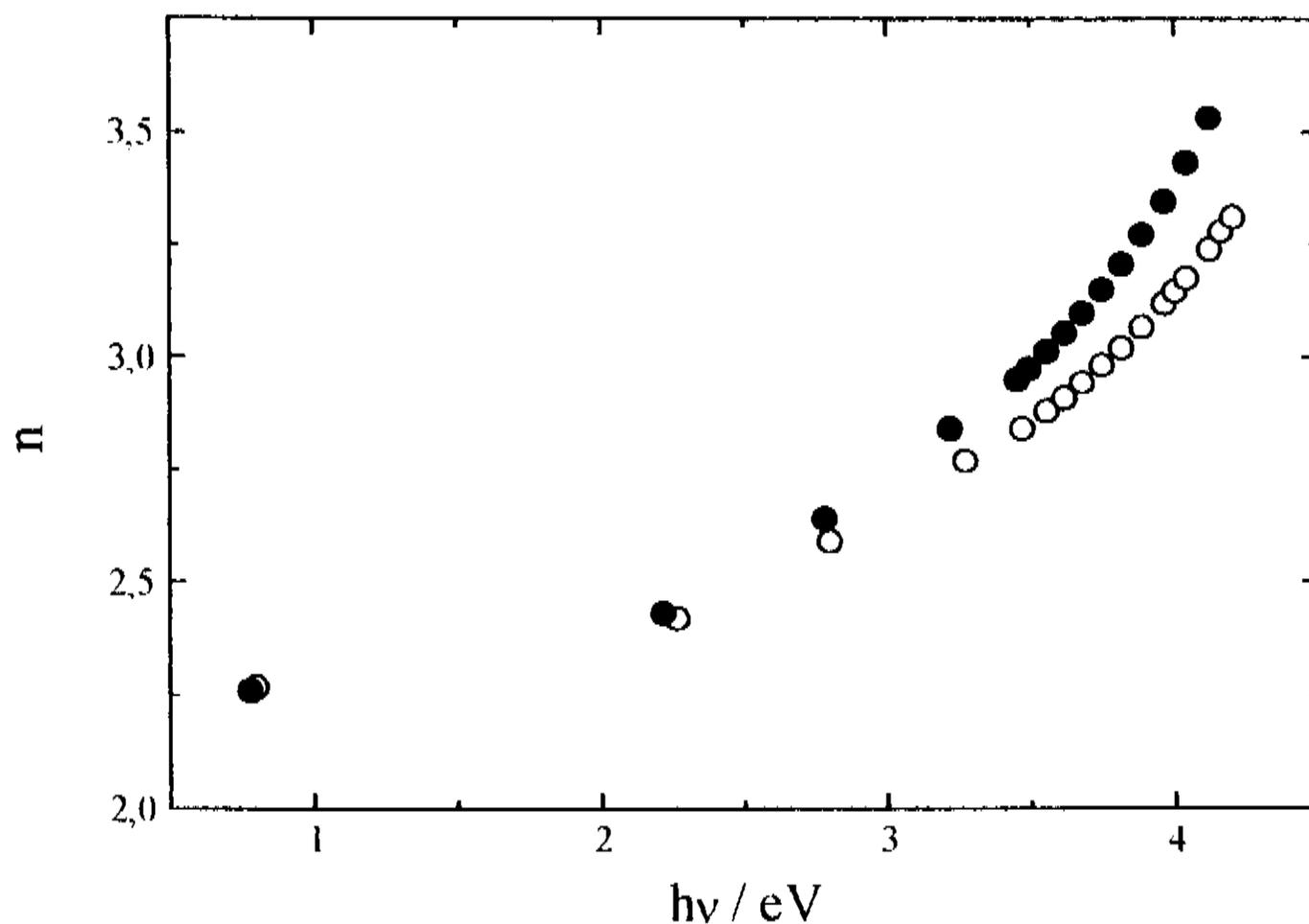
**Figura 3.5.** Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda do foton incidente.

(+) 1,75 sccm, (◆) 1,5 sccm, (○) 1,37 sccm e (■) 1,25 sccm.

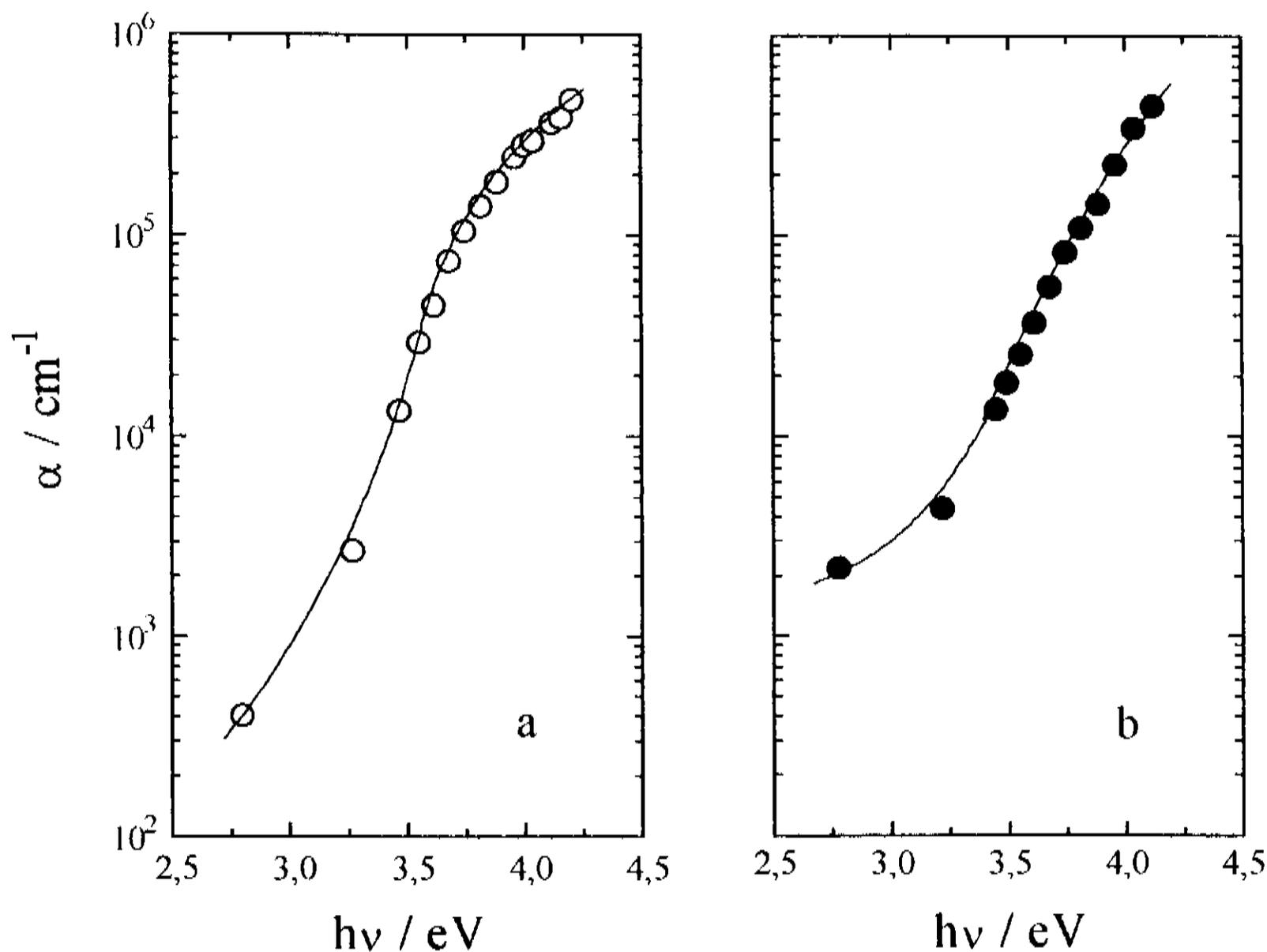
### 3.3.2.2 Mudança de estrutura

O índice de refração  $n(h\nu)$  e a borda de absorção  $\alpha(h\nu)$  para duas amostras depositadas sobre quartzo, uma sem tratamento térmico ( $\text{TiO}_2$  amorfo) e outra tratada a  $700^\circ\text{C}$  (anatase), são mostrados nas figuras 3.6 e 3.7, respectivamente. A absorção se dá por transição eletrônica entre os estados ocupados na banda de valência e os estados vazios na banda de condução, portanto a posição da borda de absorção é uma indicação do valor do gap. A forma de  $\alpha(h\nu)$

não é muito diferente nos filmes sem tratamento e tratado a 700°C. A amostra tratada a 1000°C possui espectro bem diferente das outras duas, possivelmente por problemas de descolamento do filme, e não foi possível calcular  $\alpha$  para ela. Sobre platina não houve nenhum problema de descolamento.



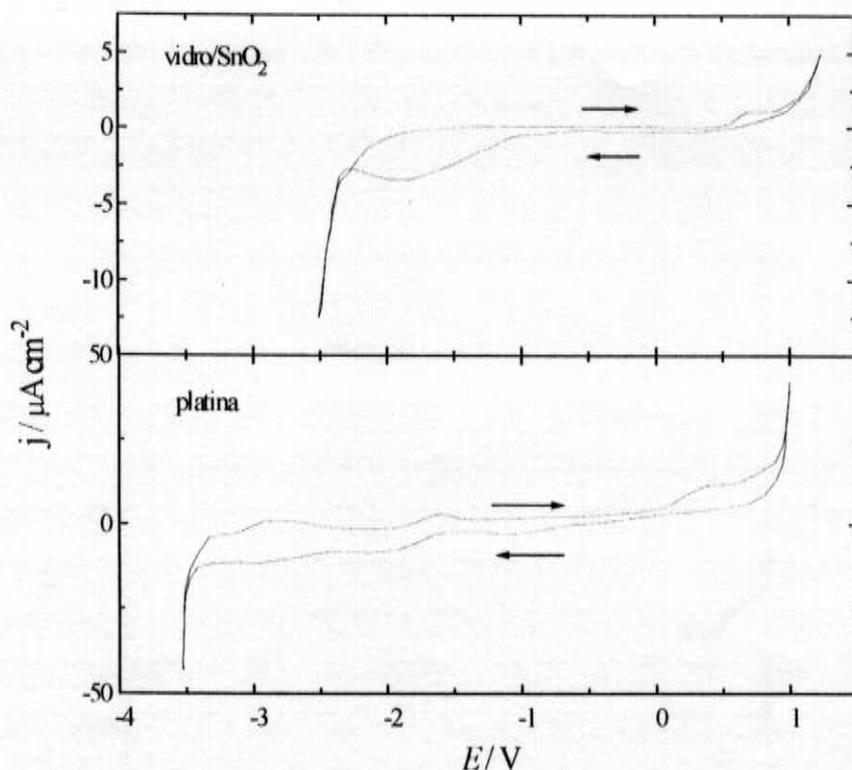
**Figura 3.6.** Índice de refração em função da energia do fóton para  $\text{TiO}_2$  sem tratamento (○), e tratado a 700°C (●).



**Figura 3.7.** Borda de absorção Para  $\text{TiO}_2$  a) sem tratamento e b) tratado a  $700^\circ\text{C}$ . As escalas de coeficiente de absorção e energia são as mesmas nas duas figuras.

### 3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A figura 3.8 mostra os voltamogramas dos eletrodos de óxido de estanho e platina, obtidos com velocidade de varredura de 1 mV/s. O solvente se decompõe a +1 e -3,5 V no caso da platina e a +1 e -2,5 V no caso do  $\text{SnO}_2$ . Pode-se notar os picos de oxidação e redução dos óxidos de platina e estanho, porém nenhuma mudança de refletância ou transmitância foi observada.

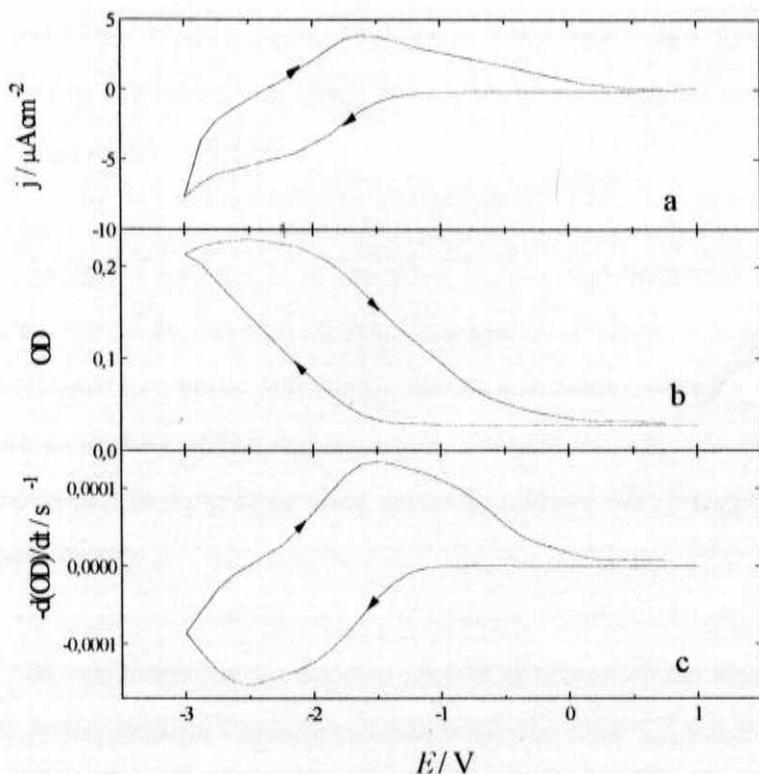


**Figura 3.8.** Voltamogramas do  $\text{SnO}_2$  e da platina, como eletrodos de trabalho, em relação ao par  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Velocidade de varredura: 1 mV/s.

Na figura 3.9 são mostrados os perfis potenciodinâmicos  $j$  versus  $E$  e OD versus  $E$  do eletrodo  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , com espessura  $h = 61$  nm, tomado a 1 mV/s e com medição simultânea da transmitância. Além do perfil da densidade de corrente versus potencial estão representadas também a densidade óptica e a derivada no tempo da mesma. A definição de densidade óptica é  $\text{OD} = -\log(T)$ . Em eletrocromismo, no entanto, é mais interessante se falar de variação de transmitância, razão pela qual escolheu-se neste trabalho a seguinte definição para densidade óptica:

$$\text{OD} = \log \frac{T_0}{T} \quad (3.6)$$

onde  $T$  é a transmitância da amostra no instante  $t$  e  $T_0$  é uma transmitância referência, definida como a transmitância no início do ciclo ou como a transmitância da amostra no estado mais claro.



**Figura 3.9.** Voltamograma do eletrodo  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  ( $h = 61 \text{ nm}$ ), com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV/s}$ . a) densidade de corrente versus potencial, b) densidade óptica e c) derivada da densidade respeito ao tempo.

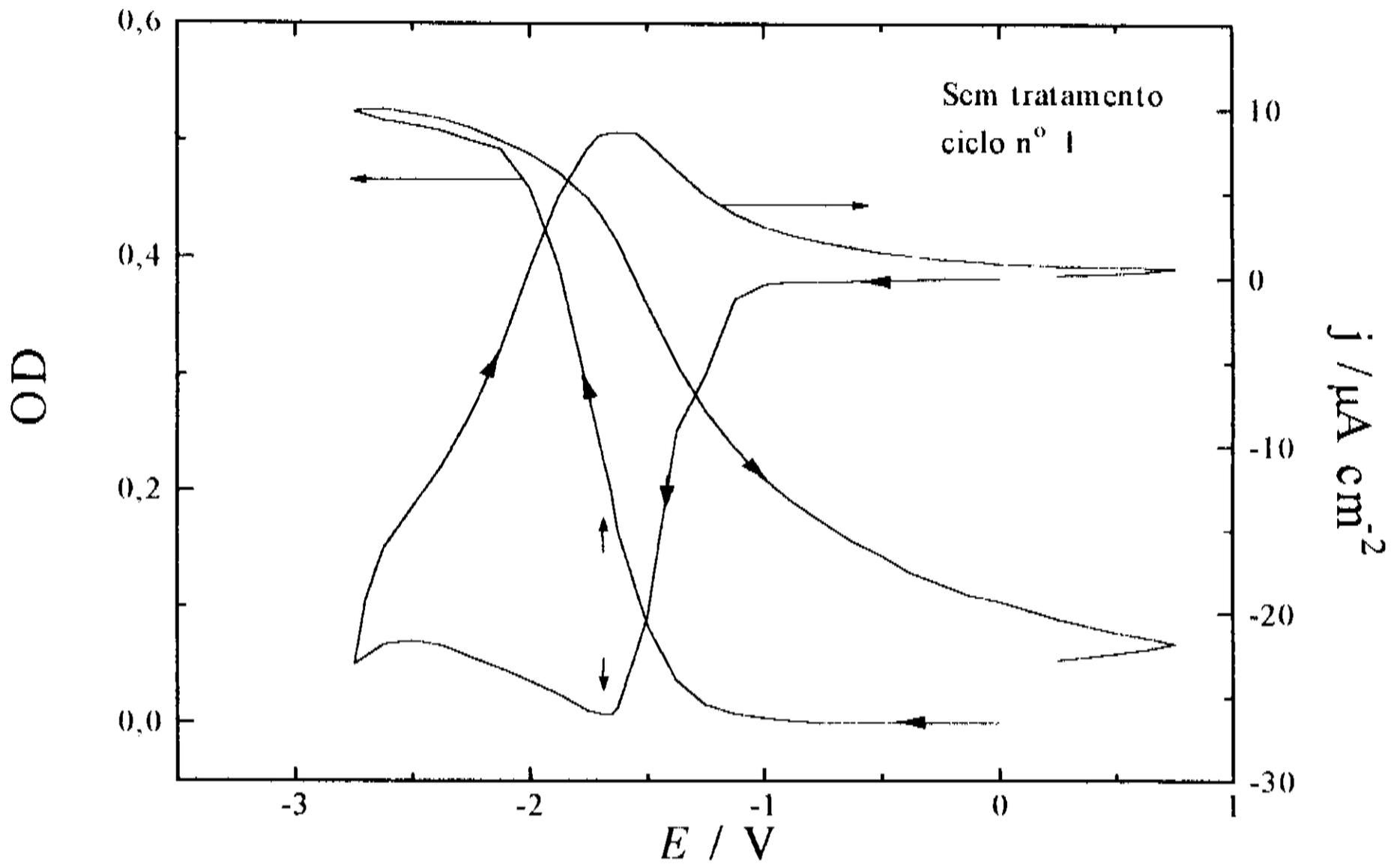
Dois processos catódicos são visíveis na figura 3.9a: um ombro de corrente em torno de  $-2,25 \text{ V}$  relacionado ao processo de intercalação de  $\text{Li}^+$  e ao escurecimento da amostra (comparar com figura 3.9b) e um rápido aumento da corrente a partir de  $-2,75 \text{ V}$ . Durante a varredura anódica vê-se um processo de oxidação entre  $-2,25$  e  $0 \text{ V}$ , relativo à deintercalação

iônica. A curva de  $d(\text{OD})/dt$  versus  $E$  tem a mesma forma da curva  $j$  versus  $E$ , exceto abaixo de -2,5 V na varredura catódica.

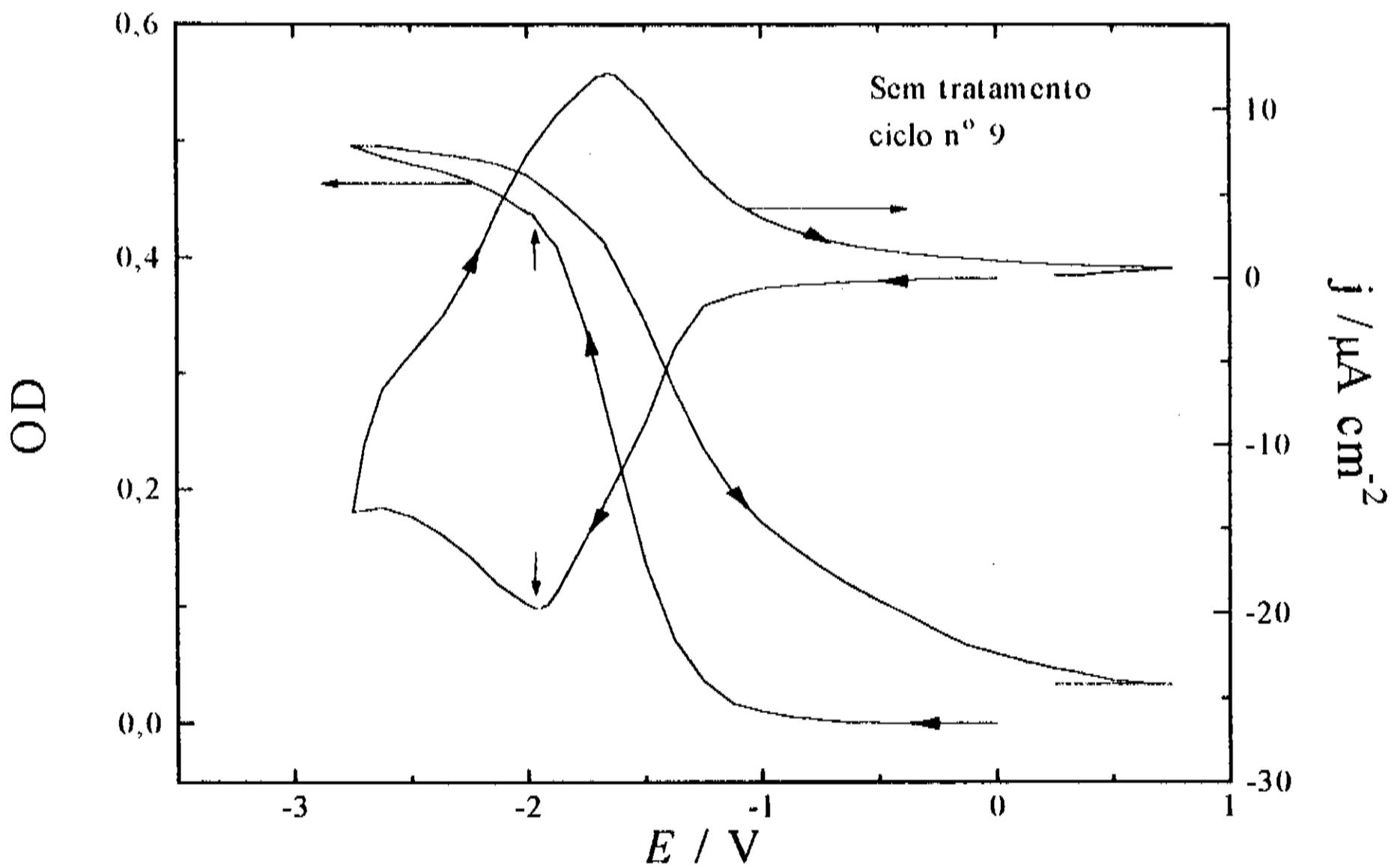
Os voltamogramas mudam com a estrutura, como pode ser visto nas figuras 3.10 a 3.13. Como foi visto no início do capítulo 2 e na seção 2.1.3 os eletrodos Pt/TiO<sub>2</sub>, crescidos ao mesmo tempo, foram tratados termicamente a diferentes temperaturas. A espessura das três amostras é de 170 nm e a voltametria foi obtida com velocidade de varredura de 1 mV/s, com medição simultânea de refletância.

As figuras 3.10 e 3.11 se referem a Pt/TiO<sub>2</sub> sem tratamento (amorfo) e mostram o primeiro e o nono de uma série de ciclos consecutivos. Pode-se notar a diferença da densidade óptica no início e no fim de cada ciclo e entre os dois ciclos mostrados; além disso, os picos de corrente anódica e catódica diminuem com o número de ciclos. As setas verticais indicam a posição do pico de corrente catódica; apenas no primeiro ciclo o pico coincide com a máxima inclinação de OD.

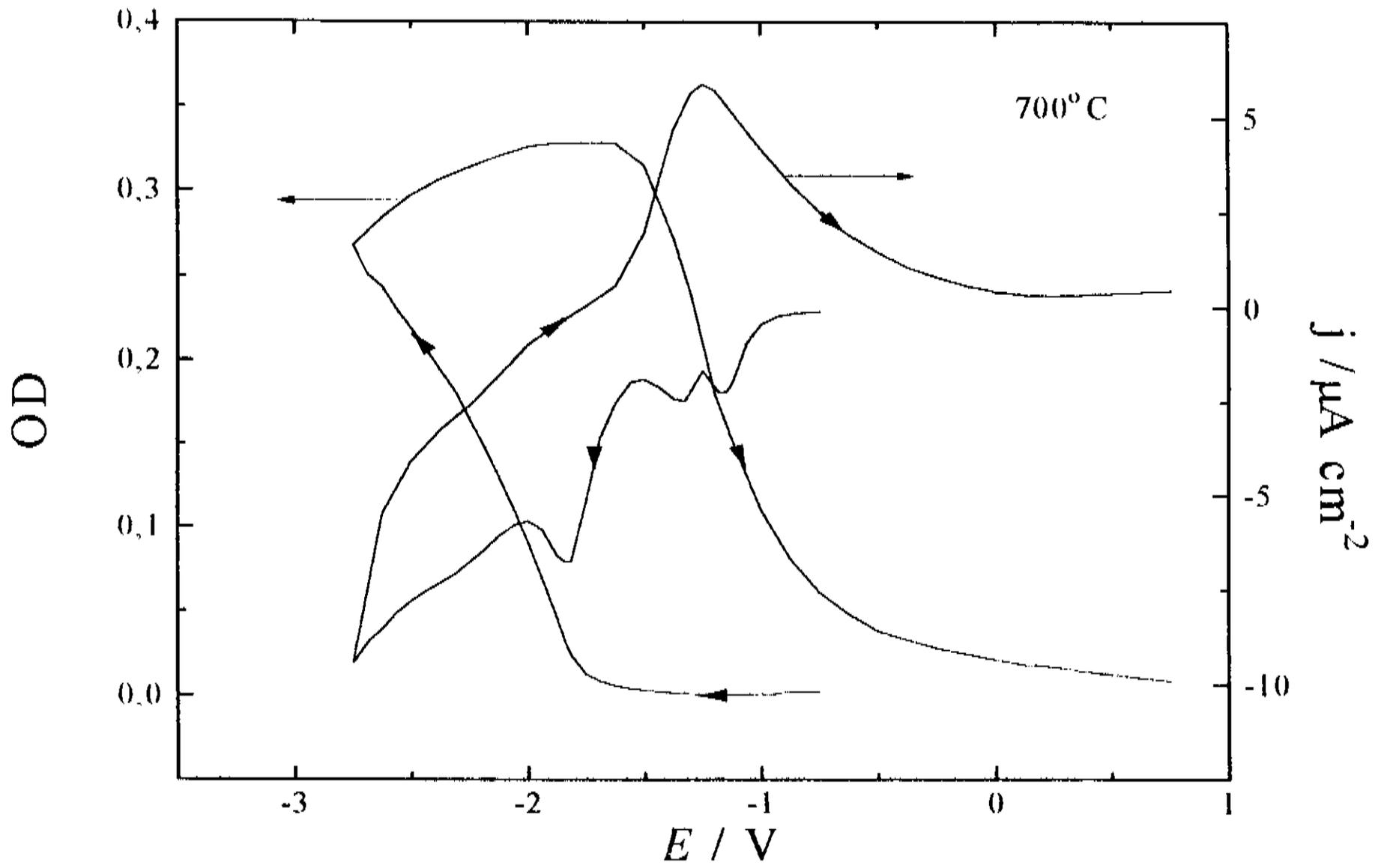
Os voltamogramas das amostras tratadas termicamente são mostrados nas figuras 3.12 e 3.13. Ambas possuem a estrutura anatase, conforme seção 3.2, porém os voltamogramas são diferentes entre si e em relação ao do Pt/TiO<sub>2</sub> amorfo. Enquanto neste último o escurecimento ocorre entre -1,5 e -2 V, no óxido cristalino o escurecimento começa em -1,75 V e continua, mesmo a -3 V. A posição do pico de corrente anódica (varredura positiva) é -1,7 V na amostra sem tratamento e -1,3 V nas amostras tratadas termicamente. Além disso as amostras cristalinas são mais reversíveis, o que se comprova observando o valor de OD no início e no fim de cada ciclo, embora o contraste ( $\text{OD}_{\text{max}} - \text{OD}_{\text{min}}$ ) diminua com o tratamento térmico.



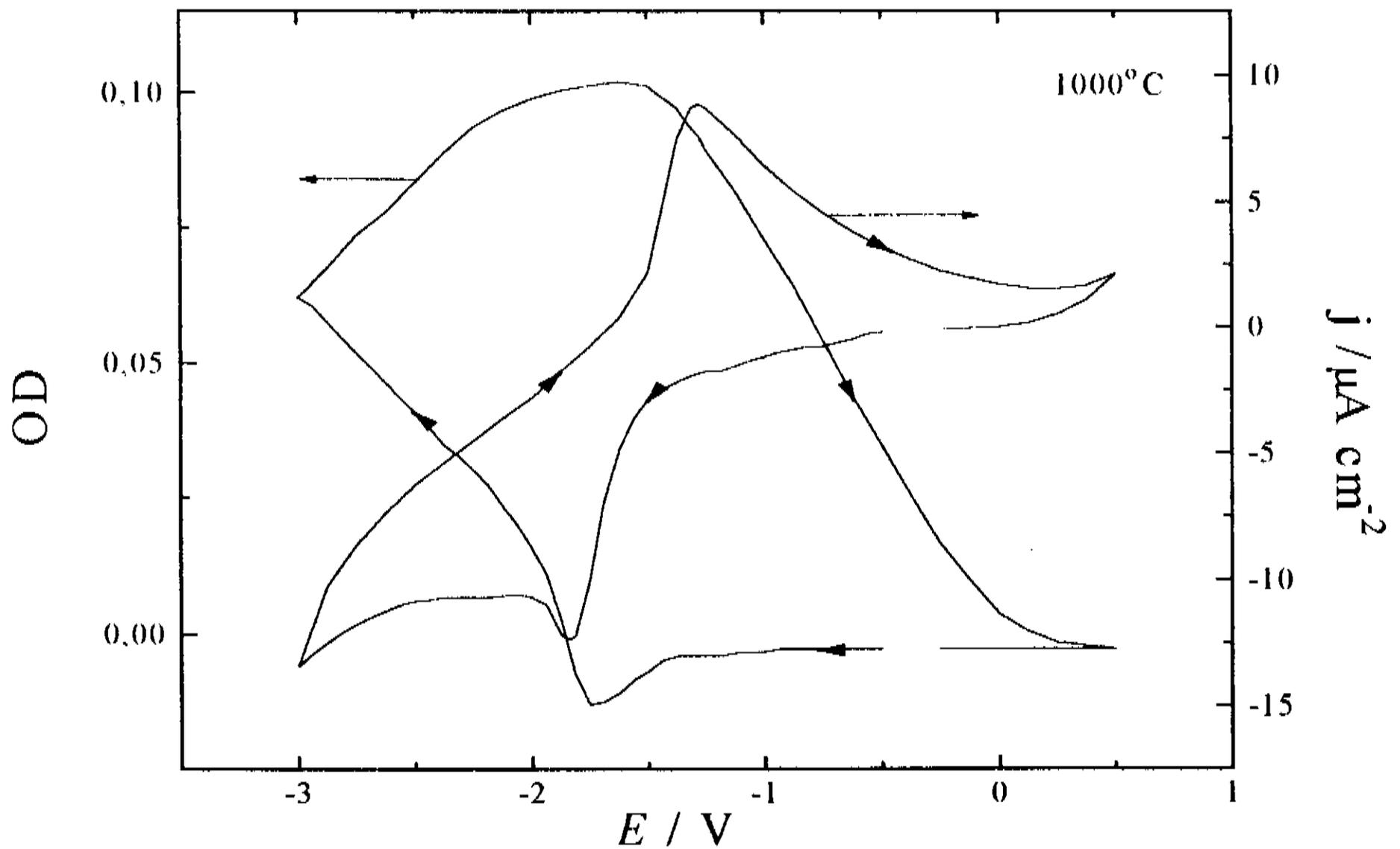
**Figura 3.10.**  $Pt/TiO_2$  ( $h = 170$  nm) sem tratamento térmico. Primeiro ciclo.



**Figura 3.11.**  $Pt/TiO_2$  ( $h = 170$  nm) sem tratamento térmico. Nono ciclo.



**Figura 3.12.** *Pt/TiO<sub>2</sub> (h = 170 nm) tratada a 700°C.*



**Figura 3.13.** *Pt/TiO<sub>2</sub> (h = 170 nm) tratada a 1000°C.*

Os voltamogramas das amostras cristalinas também são diferentes entre si. A 700°C a corrente catódica possui dois pequenos picos em -1,2 e -1,4 V, que não dizem respeito ao escurecimento do TiO<sub>2</sub>, e que não aparecem na amostra aquecida a 1000°C. A histerese na densidade óptica é mais aberta na amostra de 1000°C que na de 700°C. A amostra tratada a 1000°C apresenta uma característica não observada em nenhuma outra de TiO<sub>2</sub>, e mesmo em outros óxidos metálicos electrocrômicos: quando a corrente catódica começa a aumentar, em torno de -1,3 V, ao invés de escurecer, a amostra *clareia* e só volta a escurecer a partir do pico de corrente catódica, em -1,8 V.

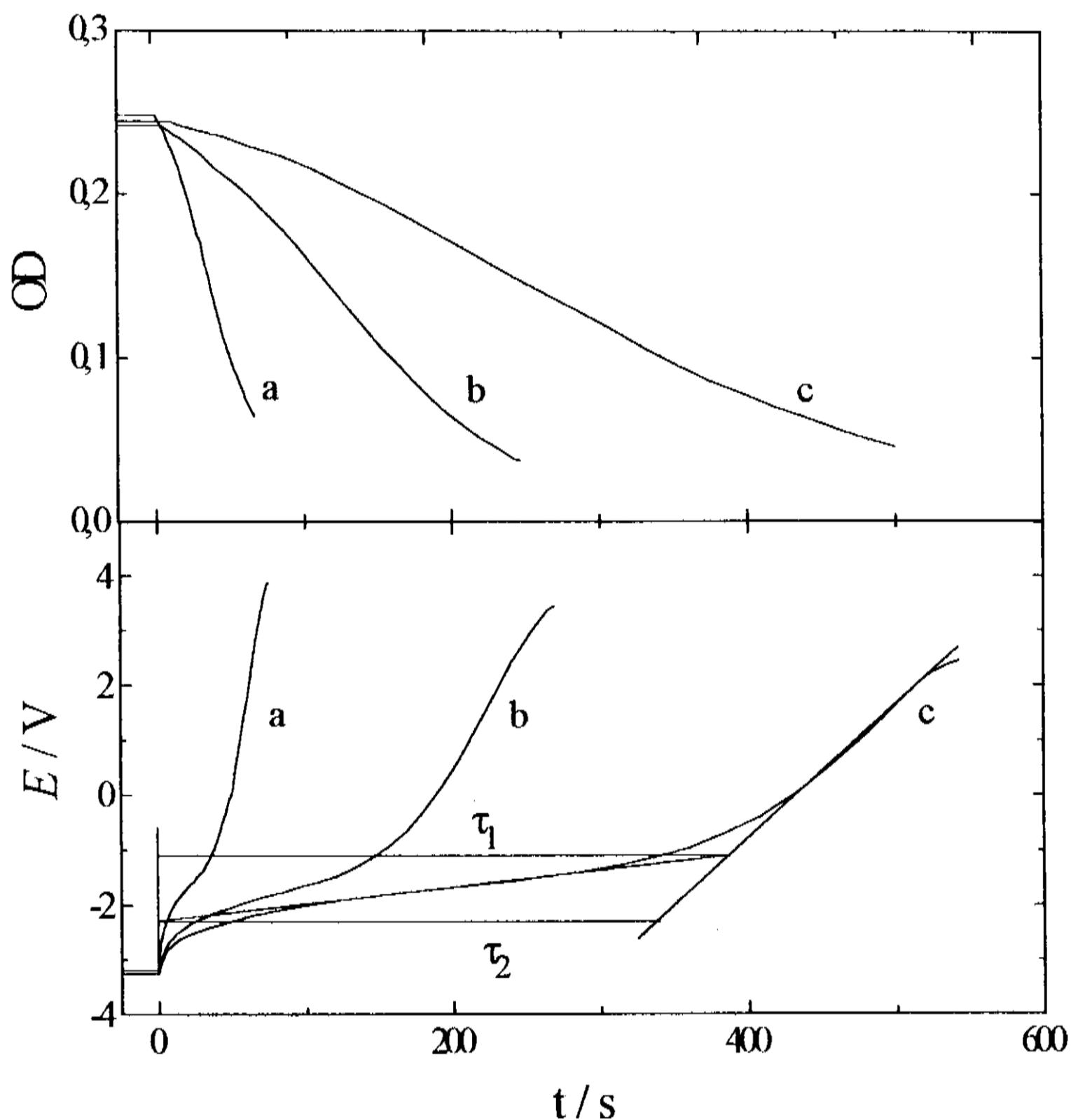
### 3.5 CRONOPOTENCIOMETRIA

Uma série de nove eletrodos SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, com espessuras variando entre 8 e 462 nm, e outra série de três eletrodos Pt/TiO<sub>2</sub>, tratados termicamente, foram estudadas por esta técnica. Como já foi explicado na seção 2.4.2 o escurecimento foi feito com uma corrente catódica (50 μA/cm<sup>2</sup> para a série SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, 25 para Pt/TiO<sub>2</sub> amorfo e 10 μA/cm<sup>2</sup> para Pt/TiO<sub>2</sub> tratado termicamente) e os estados claro (inicial) e escuro (final) para cada amostra durante a aplicação desta corrente foram os mesmos. As correntes anódicas, aplicadas a partir do estado escuro, variaram entre 20 e 800 μA/cm<sup>2</sup> para a série SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> e entre 10 e 500 μA/cm<sup>2</sup> para Pt/TiO<sub>2</sub>.

Nas figuras 3.14 e 3.15 são mostrados alguns dos cronopotenciogramas obtidos para TiO<sub>2</sub> depositado sobre óxido de estanho. Na figura 3.14 o mesmo eletrodo (h = 78 nm) foi submetido a três diferentes correntes. Na figura 3.15 em três eletrodos diferentes a mesma corrente anódica (j<sub>a</sub> = 125 μA/cm<sup>2</sup>) foi aplicada. Observa-se que o tempo de transição para a reação de deintercalação, cuja definição geométrica:

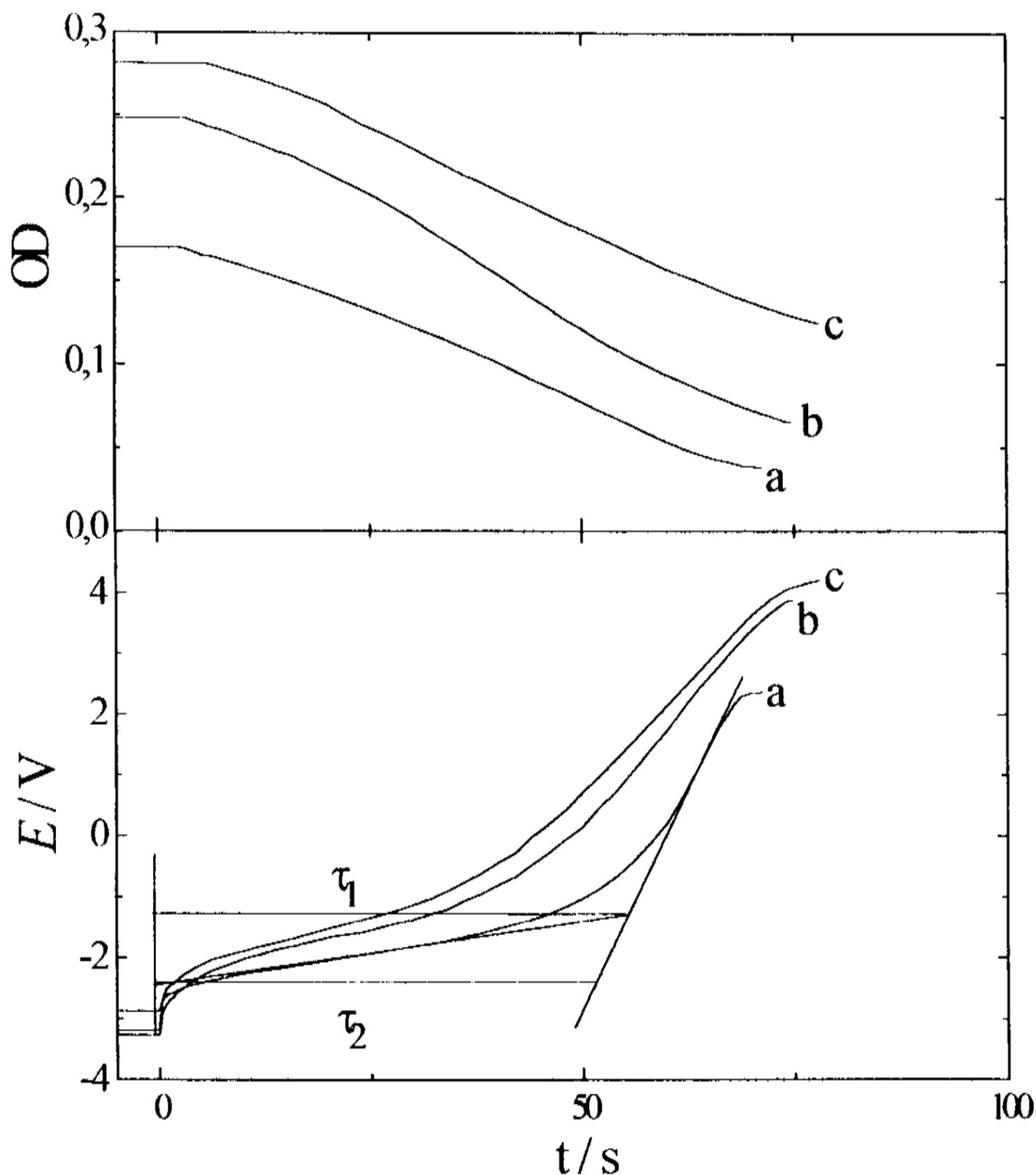
$$\tau = \frac{(\tau_1 + \tau_2)}{2} \quad (3.7)$$

é mostrada nas duas figuras, não apresenta relação com a espessura. O tempo de transição está associado à reação de deintercalação (seção 2.4.2) e o rápido aumento do potencial a partir de  $\tau$  significa que tem início a decomposição do solvente.



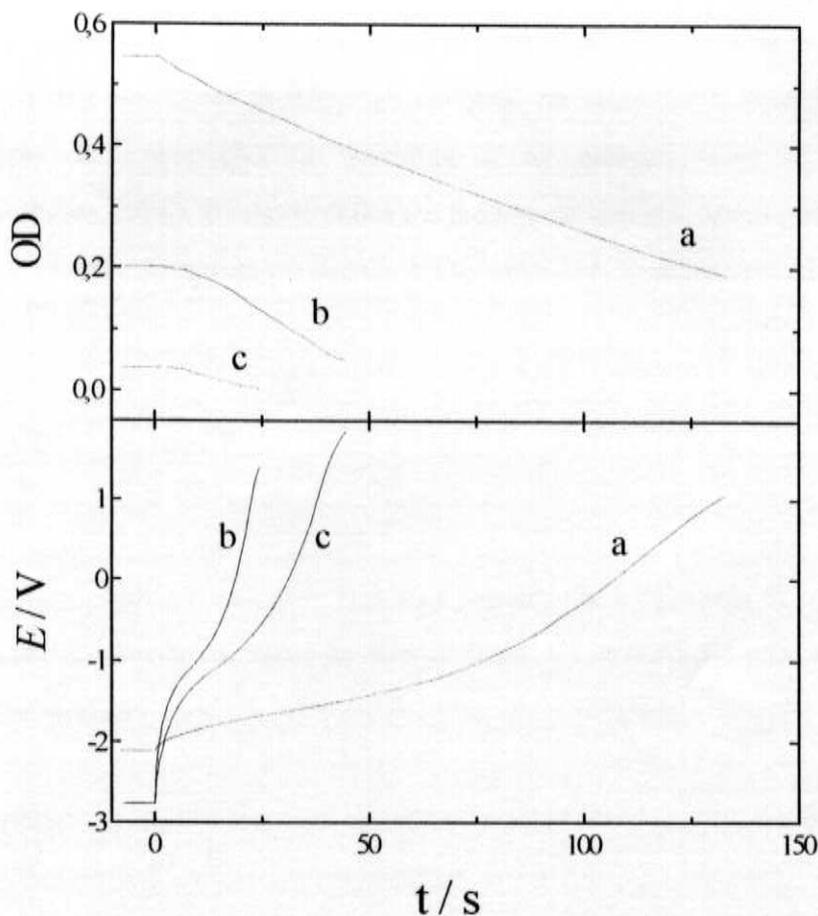
**Figura 3.14.** Cronopotenciogramas obtidos para eletrodo  $\text{SnO}_2/\text{LiO}_2$  ( $h = 78 \text{ nm}$ ).

a)  $j = 125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , b)  $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , c)  $j = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Na parte superior é mostrada a densidade óptica e na inferior o potencial. Também é mostrada a obtenção do tempo de transição,  $\tau = (\tau_1 + \tau_2)/2$ .



**Figura 3.15.** Cronopotenciogramas para eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  obtidos com  $j_a = 125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . a)  $h = 12 \text{ nm}$ , b)  $h = 78 \text{ nm}$ , c)  $h = 462 \text{ nm}$ . Parte superior: densidade óptica, parte inferior: potencial. Tempo de transição  $\tau = (\tau_1 + \tau_2)/2$ .

Na figura 3.16 estão mostrados os cronopotenciogramas para as amostras depositadas sobre platina para uma corrente anódica apenas ( $j_a = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Como no caso da voltametria cíclica, figuras 3.10 a 3.13, pode-se ver que o contraste cai com a temperatura de tratamento e que os tempos de transição são bem menores nos filmes cristalinos que no amorfo. Entretanto,  $\tau$  para a amostra tratada a  $1000^\circ\text{C}$  é um pouco maior que para a amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.16.** Cronopotenciogramas para eletrodos Pt/TiO<sub>2</sub> ( $h = 170$  nm).  $j_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $j_a = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . a) amostra sem tratamento térmico, b) tratada a 700°C, c) tratada a 1000°C.

Parte superior: densidade óptica, parte inferior: potencial.

Outra diferença entre TiO<sub>2</sub> amorfo e cristalino ocorre no início da curva do potencial: apesar da carga inserida ( $j_c \times \Delta t$ ) ter sido bem maior no amorfo que no cristal,  $\sim 16$  mC/cm<sup>2</sup> no primeiro contra 6 mC/cm<sup>2</sup>, o potencial inicial é mais negativo para as amostras cristalinas. Além disso, nestas últimas o potencial possui uma curvatura muito mais acentuada e por uma faixa maior, logo que a corrente anódica é aplicada.

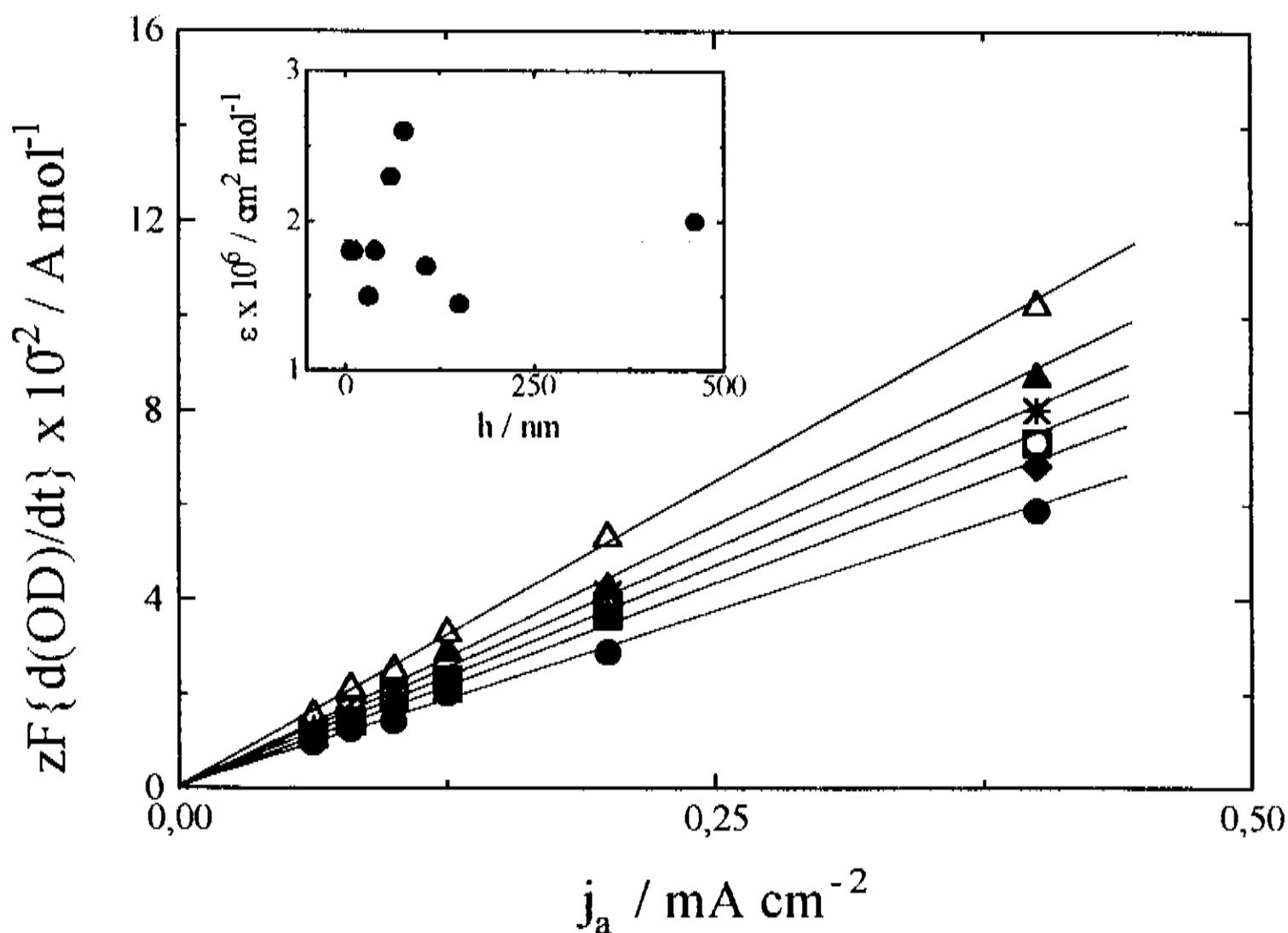
As curvas de densidade óptica podem ser analisadas para fornecer o coeficiente de absorção molar  $\epsilon$  dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , em  $\text{cm}^2/\text{mol}$ . Na seção 2.1.2, onde foi mostrada a determinação da composição das amostras,  $\epsilon$  foi definido como a constante de proporcionalidade entre a densidade óptica e o produto do caminho óptico pela concentração (o primeiro em cm e a segunda em  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ). Derivando esta igualdade em relação ao tempo obtém-se:

$$\frac{d(\text{OD})}{dt} = \epsilon \frac{d(\text{IC})}{dt} = \epsilon J \quad (3.8)$$

onde  $J$  é o fluxo, dado em  $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ . O fluxo é proporcional à densidade de corrente, se esta for consumida totalmente na reação de deintercalação, e a equação 3.8 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{d(\text{OD})}{dt} = \frac{\epsilon}{z F} j_a \quad (3.9)$$

onde  $j_a$  é a corrente anódica,  $F = 96500 \text{ C/mol}$  é a constante de Faraday e  $z$  é o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica. Portanto, da inclinação da densidade óptica nas figuras 3.14 e 3.15 pode-se determinar  $\epsilon$  para o  $\text{TiO}_2$ , como mostra a figura 3.17. Obteve-se  $\epsilon = (1,9 \pm 0,4) \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$  para as amostras  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ . Para os filmes  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  não foi possível determinar  $\epsilon$ , pois a refletância depende muito do que acontece na superfície e prova disso é que as curvas de refletância em função do tempo tinham a mesma forma das curvas  $E$  versus  $t$ , ou seja, OD dependia mais da concentração na superfície que da quantidade de carga intercalada.

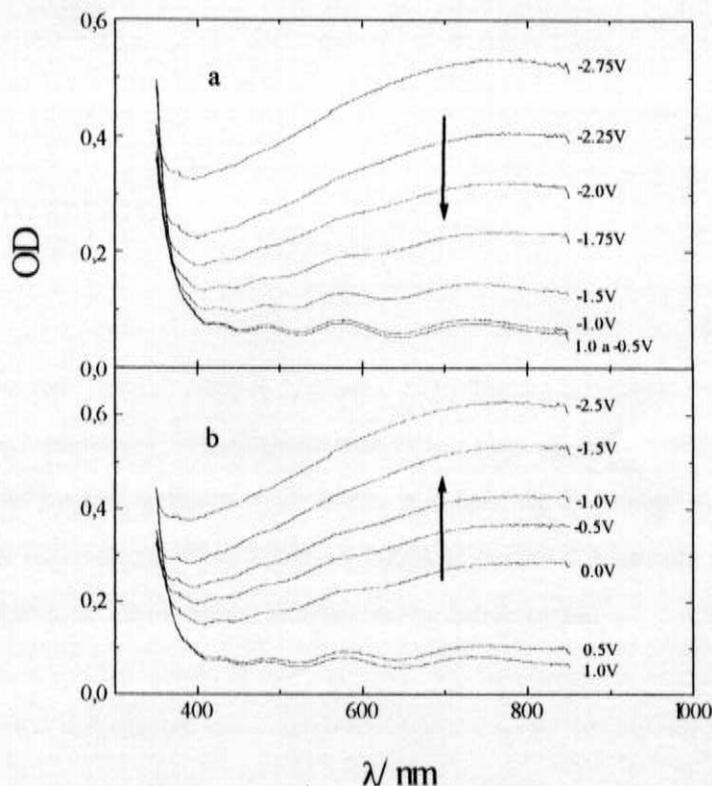


**Figura 3.17.** Derivada no tempo da densidade óptica versus corrente anódica para  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  para diferentes espessuras. ( $\blacklozenge$ ) 12 nm, ( $\circ$ ) 31 nm, ( $\Delta$ ) 40 nm, ( $\square$ ) 61 nm, ( $\bullet$ ) 78 nm, ( $\blacktriangle$ ) 108 nm, ( $*$ ) 462 nm. A inclinação de cada reta é o coeficiente de absorção molar  $\epsilon$ , mostrado em função da espessura no inserto.

### 3.6 ESPECTROELETROQUÍMICA

Os experimentos de espectroeletroquímica foram realizados, conforme seção 2.4.3, por meio da técnica de salto potencioestático. A figura 3.18 mostra os espectros para uma amostra com 400 nm de espessura submetida a potenciais entre +1,0 e -2,75 V. Observa-se que o escurecimento ocorre abaixo de -1,0 V, indo no sentido dos potenciais mais negativos. A volta se dá diferentemente, ou seja a +0,5 V o filme ainda absorve luz e o clareamento total só é atingido a +1,0 V. O mesmo comportamento ocorre nos experimentos de voltametria cíclica e

cronopotenciometria, onde as curvas de corrente ou potencial e de transmitância são diferentes, caso o processo seja anódico ou catódico.



**Figura 3.18.** Espectros de densidade óptica obtidos para  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $h = 400$  nm. Potenciais aplicados a partir a) do estado mais claro para o mais escuro, b) do estado mais escuro para o mais claro.

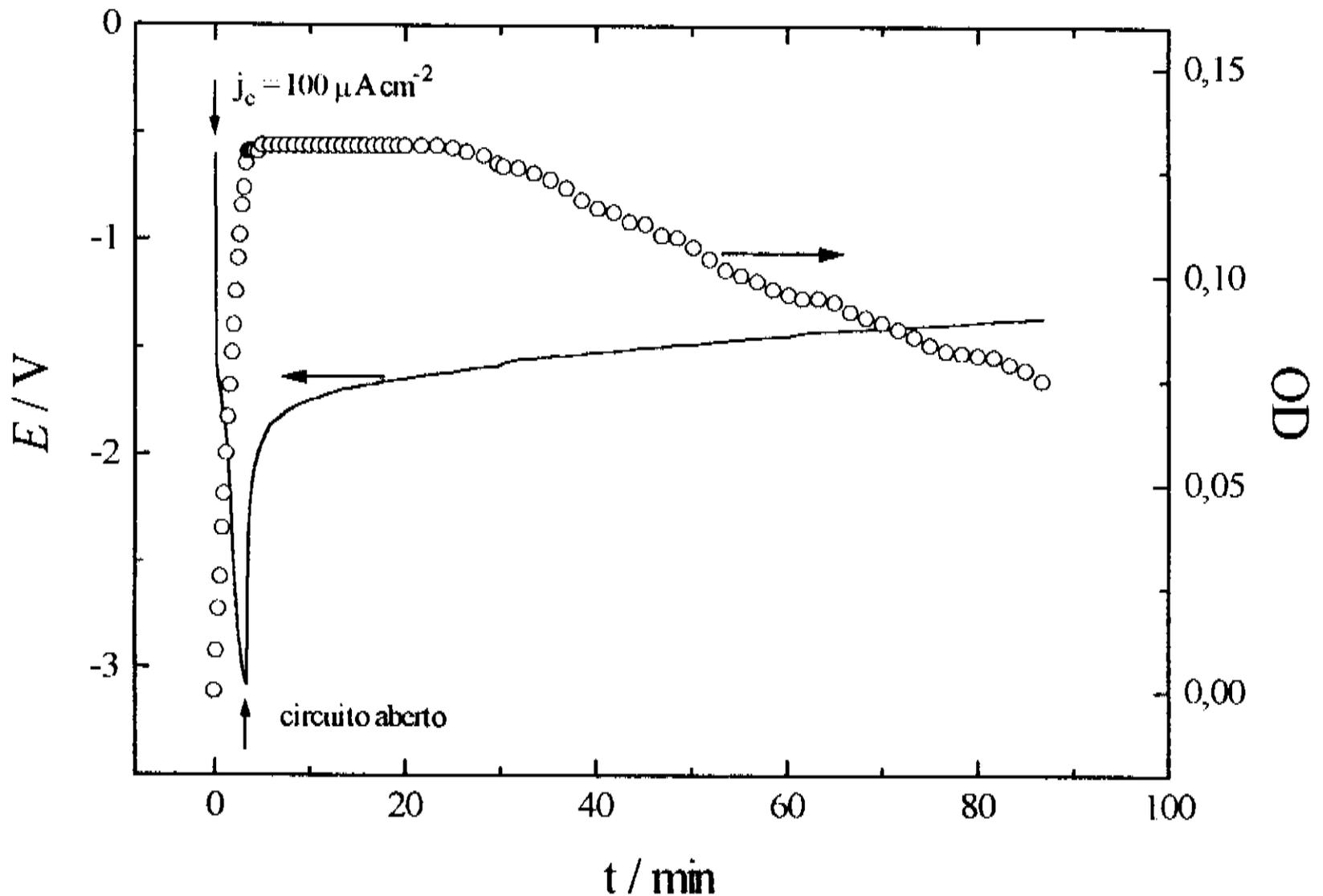
Quanto aos espectros em si, dois aspectos devem ser notados. O primeiro diz respeito à banda de absorção que se forma entre  $\sim 420$  nm e acima de 850 nm, com um máximo em 780 nm. Esta banda possui o mesmo aspecto da absorção devida à subestequiometria, como pode ser visto comparando as figuras 3.18 e 3.5.

O segundo aspecto diz respeito à borda de absorção. No estado mais claro a transmitância cai drasticamente abaixo de 380 nm, devido ao gap de energia do  $\text{TiO}_2$ . Entretanto, conforme o filme é escurecido, a potenciais mais negativos, a transmitância abaixo de 380 nm aumenta, ao contrário do que ocorre na região do visível e do infravermelho próximo. Este efeito é conhecido por *deslocamento de Burstein* e será discutido no capítulo 4.

### 3.7 CIRCUITO ABERTO

Uma vez que a reação eletrocromica ocorre devido à injeção de eletrons no eletrodo de trabalho, como foi mostrado no capítulo 1, e que o eletrólito conduz apenas íons, é de se supor que a amostra permanecesse indefinidamente num estado colorido, caso o eletrodo de trabalho fosse isolado. No entanto, a figura 3.19 mostra que isto não acontece: após aplicação de corrente catódica (intercalação de  $\text{Li}^+$ ) tanto o potencial quanto a densidade óptica retornam, com o circuito aberto, ao estado inicial de filme claro e deintercalado.

A célula foi deixada em meio ambiente durante todos os experimentos e, embora nitrogênio seco fosse borbulhado na solução periodicamente, é provável que o eletrólito contivesse oxigênio dissolvido. O oxigênio oxida a amostra (retira eletrons), e a eletroneutralidade impõe que para cada eletron retirado um íon  $\text{Li}^+$  também saia do filme. O potencial cresce abruptamente no instante em que o circuito é aberto e após alguns minutos passa a crescer suavemente. A densidade óptica, no entanto, só começa a cair mais de 20 minutos após abrir-se o circuito; a variação de OD é aproximadamente linear no tempo.



**Figura 3.19.** Perfil de potencial (—) e densidade óptica (○ ○ ○) para eletrodo  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  ( $h = 108 \text{ nm}$ ). Foi aplicada uma corrente catódica de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  por 250 s e em seguida abriu-se o circuito.

### 3.8 CURVA POTENCIAL *versus* CONCENTRAÇÃO

No capítulo 4 será visto que a análise da intercalação de  $\text{Li}^+$  a partir de um modelo difusional requer o conhecimento da curva  $E$  *versus*  $C$ . O procedimento usual [53] consiste em aplicar uma certa corrente por um intervalo de tempo determinado (carga conhecida), abrir o circuito e esperar o potencial atingir um valor de equilíbrio. No equilíbrio o potencial e a concentração são uniformes por toda a amostra. A concentração é igual à carga que passou dividida pelo volume da amostra. Para cada valor de carga estabelece-se assim a relação entre o potencial e a concentração de intercalante.

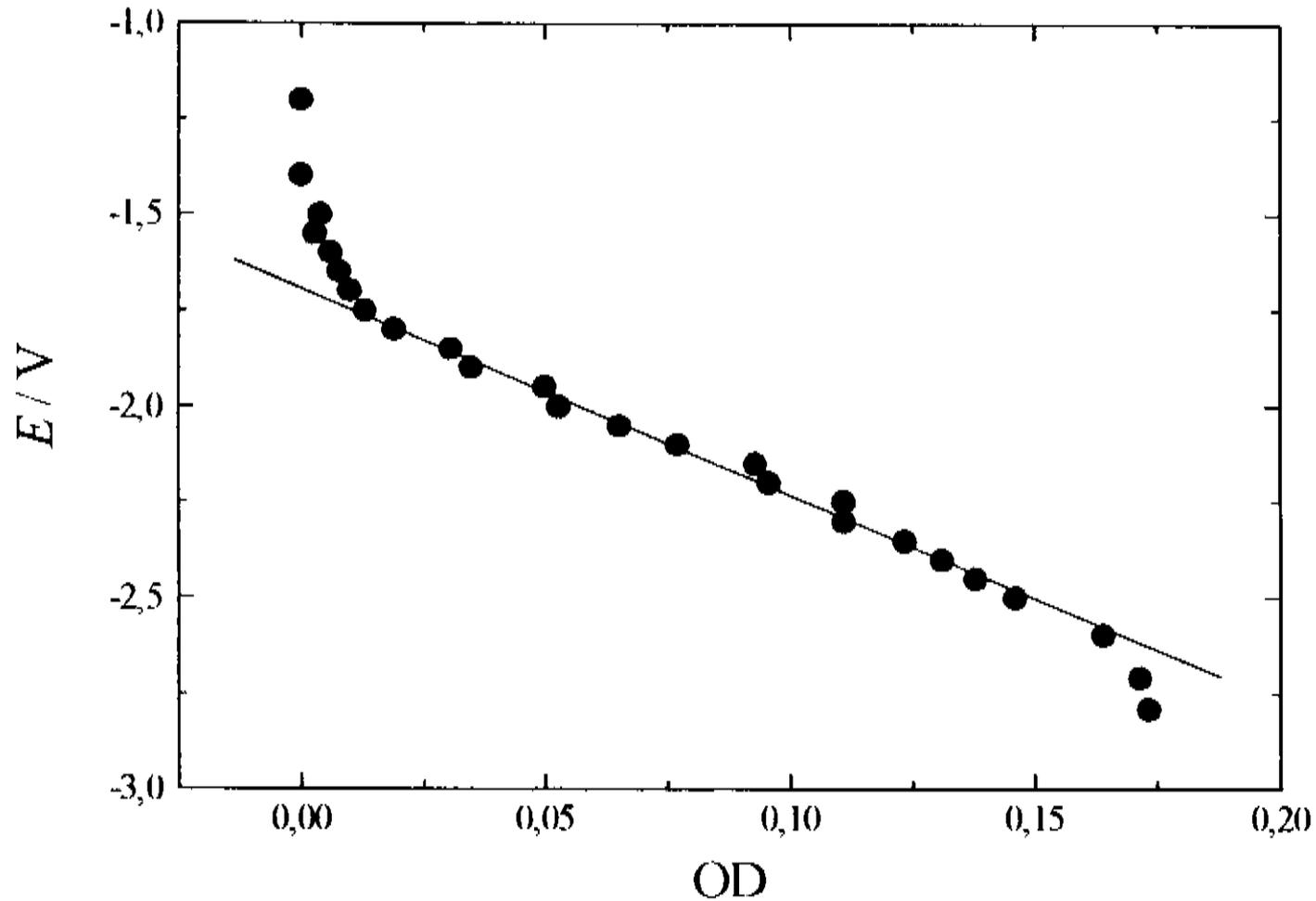
Esta análise pressupõe dois fatores: primeiro, que toda a corrente seja consumida na reação de intercalação, e segundo, que ao abrir-se o circuito não ocorra deintercalação. Nenhum destes fatores ocorre no sistema aqui apresentado. Na seção anterior viu-se que em circuito aberto ocorre deintercalação. Além disso, da figura 3.9 e com o uso da equação 3.9, conclui-se que é difícil se relacionar a corrente aplicada com a concentração de intercalante nos filmes de  $\text{TiO}_2$ , em regime catódico.

No entanto, conforme será discutido na seção 4.1, a absorção é determinada pela concentração de intercalante sem ambiguidades. Se o coeficiente de absorção está relacionado à carga, na situação de que toda a corrente foi usada para a reação eletrocromica, então quando esta situação não ocorrer a fração de carga usada na reação pode ser obtida pelo caminho inverso, com  $\epsilon$  previamente determinado.

A figura 3.20 mostra a relação entre o potencial e a densidade óptica para uma amostra  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  com 20 nm de espessura. Um dado potencial foi aplicado até que a transmitância se estabilizasse; estes dois valores foram anotados e em seguida aplicou-se potencial mais negativo. Supondo que a intercalação se dá por todo o filme de forma homogênea, quando houver estabilidade, OD e C se relacionam através da equação:

$$\text{OD} = \epsilon h C \quad (3.10)$$

onde  $h$  é a espessura da amostra. Por exemplo, para a reta indicada na figura  $dE/d(\text{OD}) = 5,5 \text{ V}$ , o que significa que  $dE/dC = 21 \text{ Vcm}^3/\text{mol}$  (ou  $21 \text{ mV/M}$ , onde  $1 \text{ M} = 1 \text{ mol/litro}$ ), para  $\epsilon = 1,9 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$  e  $h = 20 \text{ nm}$ .



**Figura 3.20.** Curva potencial versus densidade óptica para  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  ( $h = 20 \text{ nm}$ ), obtida a partir de salto potencioestático. A relação  $E(C)$  foi estabelecida usando  $OD = \epsilon h C$ .

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO TiO<sub>2</sub>

#### 4.1.1 *Borda de Absorção*

A figura 3.7 mostra o coeficiente de absorção na região do gap para TiO<sub>2</sub> amorfo e cristalino, calculado segundo procedimento indicado na seção 3.3.1. A curva de  $\alpha(h\nu)$  possui duas regiões distintas: a primeira, a energias mais baixas, em que  $\alpha$  é pequeno e a absorção se deve a defeitos que geram estados no interior do gap de energia; nesta região a absorção é dita *subgap*. Na segunda região a absorção se deve a transições entre as caudas das bandas (*band tails*); o rápido crescimento de  $\alpha$  é explicado pelo aumento brusco da densidade de estados que tem início nas caudas.

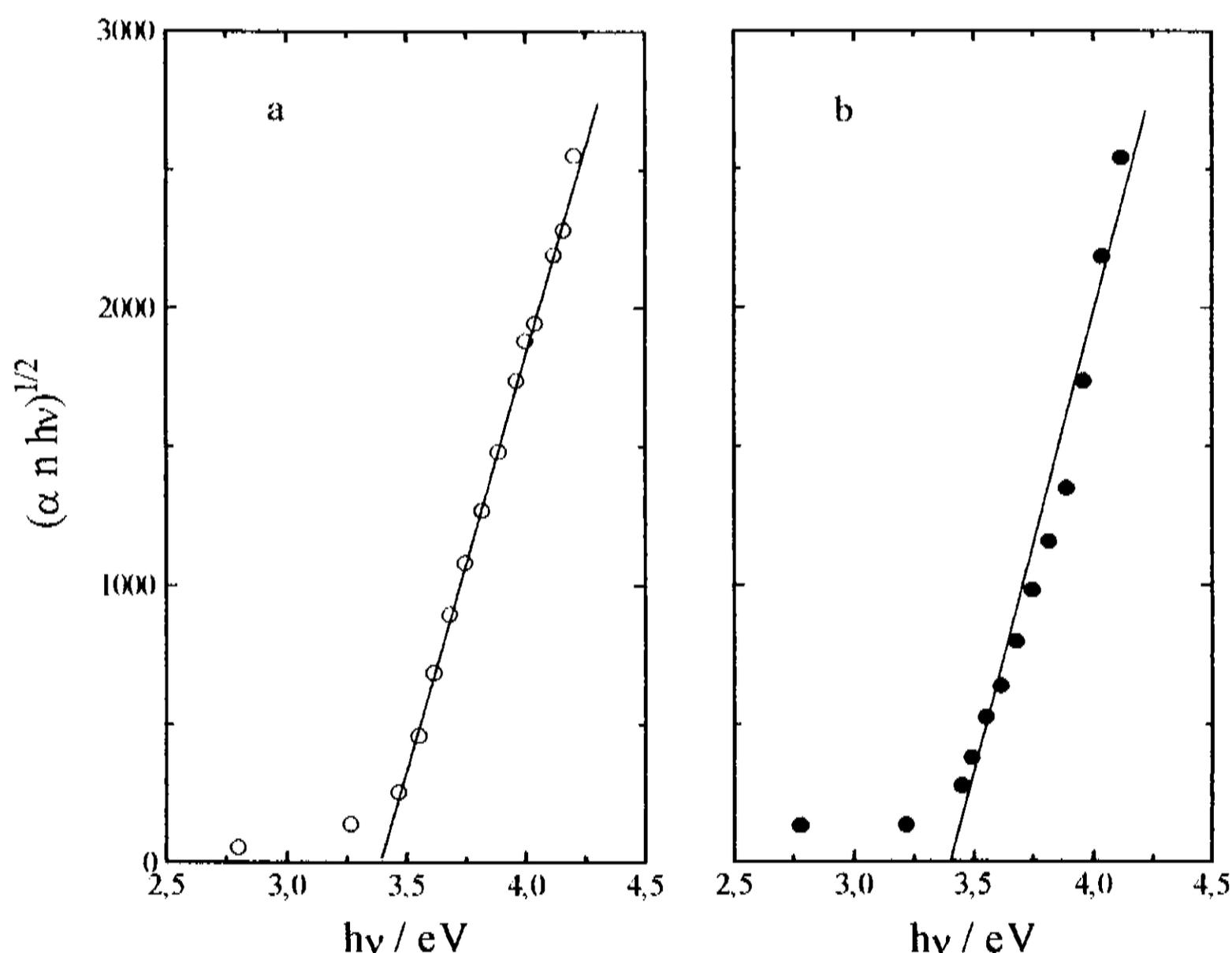
A borda de absorção de um material cristalino, com poucos defeitos, é sempre mais abrupta que a borda do mesmo material amorfo (vide, por exemplo, ref. [5] p. 207). Uma vez que a borda de absorção da amostra de TiO<sub>2</sub> tratada a 700°C (cristalina) é similar à borda de absorção da amostra sem tratamento (amorfa) a desordem da primeira pode ser interpretada de duas maneiras: (1) a amostra tratada a 700°C possui uma fase cristalina e uma fase amorfa ou (2) os grãos cristalinos são tão pequenos que os estados originados dos contornos de grão contribuem para a absorção óptica da mesma forma que a ausência de ordem da rede amorfa.

Num semicondutor amorfo não existe propriamente uma banda proibida, pois as densidades de estados no topo da BV e no fundo da BC caem lentamente, e não abruptamente como mostra a figura 1.1. Entretanto, a figura 3.3 mostra que é clara a existência de um gap óptico, abaixo do qual não ocorre absorção de ftons. Este gap pode ser determinado, e um dos procedimentos mais usados até hoje foi introduzido por Tauc [76], através de um modelo de bandas para um sólido amorfo. Neste modelo Tauc afirma que as funções de onda no

amorfo podem ser descritas como a combinação linear das funções de Bloch do cristal, levando em conta que no amorfo não há conservação do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , devido à ausência de periodicidade da rede. Além disso, Tauc assume que as bandas de valência e condução são parabólicas em energia e que o coeficiente de absorção é expresso pela convolução dos estados ocupados da BV e vazios da BC. O resultado é uma relação entre  $\alpha$  e  $h\nu$  na qual se define o gap de energia ou, como é mais conhecido, gap óptico. A relação é dada por:

$$\sqrt{\alpha n h\nu} = B_0 (h\nu - E_{OPT}) \quad (4.1)$$

onde  $n$  é o índice de refração e  $B_0$  é uma constante, cujo valor se relaciona à desordem no material [77, 75].



**Figura 4.1.** Curvas de Tauc para filmes a) sem tratamento térmico e b) tratado a 700°C. A extrapolação das retas para  $(\alpha n h\nu)^{1/2} = 0$  é o gap óptico,  $E_{OPT} = 3,4 \text{ eV}$  para as duas amostras.

O modelo de Tauc se baseia na absorção banda-banda para a definição do gap óptico: para energias do foton incidente maiores que o gap a raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção pelo índice de refração e pela energia é linear em energia e a extrapolação desta reta para  $\alpha=0$  fornece  $h\nu=E_{\text{opt}}$ . Dos dados de  $n$  e  $\alpha$ , figuras 3.6 e 3.7, foram determinadas as curvas de Tauc, usando a equação 4.1, para  $\text{TiO}_2$  sem tratamento e tratado a  $700^\circ\text{C}$ , mostradas na figura 4.1. Para ambas as curvas obteve-se  $E_{\text{OPT}} = 3,4$  eV ou 365 nm, em comprimento de onda. Deve-se ressaltar a falta de linearidade que ocorre na amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$ , indicando que o modelo de Tauc não é perfeitamente aplicável, ao contrário da amostra sem tratamento.

#### 4.1.2 *Banda de Absorção no Visível e Infravermelho*

A figura 3.5 mostra a banda de absorção na região do visível e infravermelho próximo para amostras crescidas sobre vidro a diferentes fluxos de oxigênio durante deposição, sem nenhum tipo de tratamento. As curvas mostram que a banda possui um máximo entre 700 e 800 nm e que ela é mais intensa quanto menor o valor de  $x$  na fórmula  $\text{TiO}_x$ . Este comportamento é conhecido há bastante tempo e está associado com o aumento de condutividade do material [4, 79]; a posição do máximo de absorção varia entre 1000 e 1100 nm [78] ou entre 1000 e 1550 nm [79]. Em ambos os trabalhos esta banda é associada a vacâncias de oxigênio, porém, há indícios de que possa estar relacionada a íons  $\text{Ti}^{3+}$  intersticiais na matriz do  $\text{TiO}_2$  [4].

É claro que há uma grande diferença estrutural entre  $\text{TiO}_x$  com vacâncias de oxigênio e  $\text{TiO}_x$  composto de  $\text{TiO}_2$  com íons  $\text{Ti}^{3+}$  intersticiais. Entretanto, nos dois casos ocorre a presença de um elétron, para cada vacância ou íon intersticial, externo à camada fechada do íon  $\text{Ti}^{4+}$ , presente no  $\text{TiO}_2$  estequiométrico.

Pelo modelo de valência mista [4], apresentado na seção 1.1.4, os estados excitados destes elétrons externos devem ser os responsáveis pela banda de absorção observada no  $\text{TiO}_x$ . Este fato é corroborado pelos dados da figura 3.18, na qual são mostrados os espectros de um filme de  $\text{TiO}_2$  amorfo sobre  $\text{SnO}_2$ , submetido a diferentes potenciais. A amostra apresenta absorção centrada em 800 nm, como na figura 3.5, mais intensa quanto mais negativo seja o potencial aplicado (até um valor de aproximadamente -3,5 V, a partir do qual a variação de transmitância é muito pequena). Esta polarização não pode ser associada à retirada de oxigênio, pois a energia de coesão do  $\text{TiO}_2$  é muito grande, entre 10 e 13,5 eV (valores experimentais [80]). Assim, só pode ocorrer a injeção de elétrons no material, acompanhada de intercalação iônica como meio de se manter a eletroneutralidade.

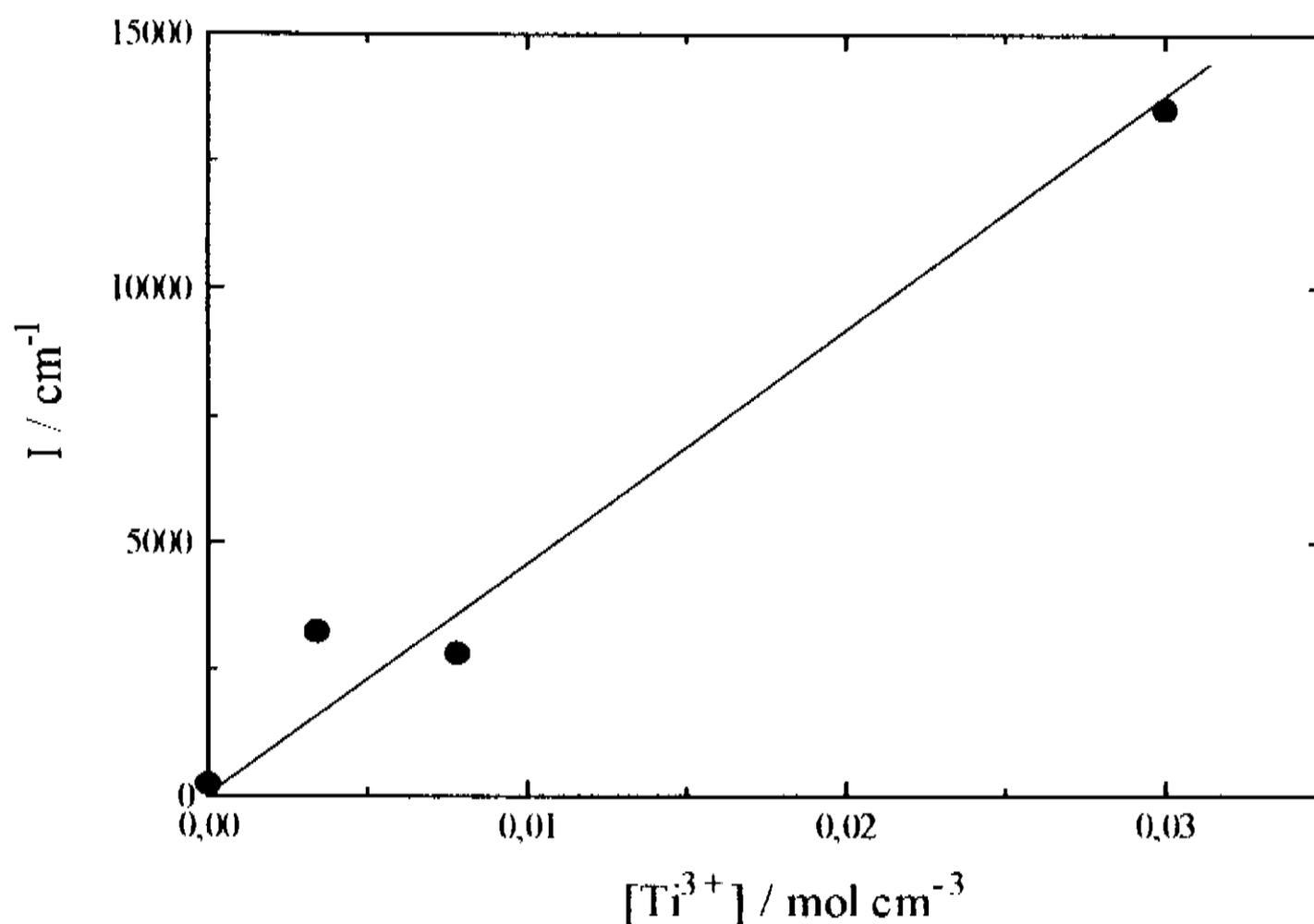
Para verificar se a natureza do eletrocromismo e da cor devido a subestequiometria é a mesma pode-se determinar o coeficiente de absorção molar  $\epsilon$  devido à composição e comparar com o valor obtido dos experimentos de cronopotenciometria a partir da equação 3.9. Em espectroscopia de infravermelho é conhecida a relação entre a área integrada de uma banda de absorção e a densidade de osciladores que dão origem à banda [81]:

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\sigma)}{\sigma} d\sigma = \epsilon_{\text{comp}} [\text{Ti}^{3+}] \quad (4.2)$$

onde  $I$  é a área integrada,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $\sigma$  é o número de onda ( $\sigma = 1/\lambda$ ),  $\epsilon_{\text{comp}}$  é o coeficiente de absorção molar obtido com os dados de composição e  $[\text{Ti}^{3+}]$  é a concentração de íons de titânio trivalente. Supondo que os íons  $\text{Ti}^{3+}$  se devam a vacâncias de oxigênio a concentração destes íons se relaciona com a composição  $x$  (definida pela fórmula  $\text{TiO}_x$ ) da seguinte maneira:

$$[\text{Ti}^{3+}] = \frac{(4 - 2x) \rho}{M(\text{TiO}_x)} \quad (4.3)$$

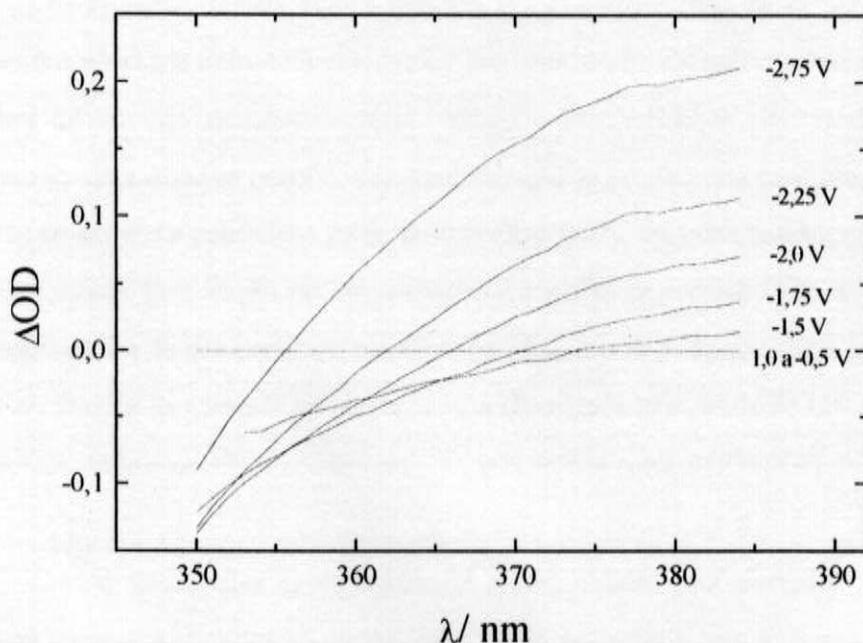
onde  $\rho$  é a densidade das amostras, determinada das medidas de massa e espessura, e  $M(\text{TiO}_x)$  é a massa molecular do  $\text{TiO}_x$ . Unindo os dados das figuras 3.2 e 3.5 pode-se construir a curva  $I$  versus  $[\text{Ti}^{3+}]$  e determinar  $\epsilon_{\text{comp}}$ , o que foi feito e está mostrado na figura 4.2. A inclinação da reta nos dá  $\epsilon_{\text{comp}} = 0,4 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , que deve ser comparado com o valor de  $1,9 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$  obtido com as medidas de densidade óptica. Apesar de diferentes, os valores estão dentro da mesma ordem de grandeza, o que não é pouco, se se levar em conta a limitação do procedimento de determinação da composição.



**Figura 4.2.** Absorção integrada da banda no visível infravermelho próximo (vide figura 3.5) versus concentração de  $\text{Ti}^{3+}$  deduzida a partir dos dados de estequiometria. A inclinação da reta dá o valor de  $\epsilon = 0,4 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ .

Os elétrons injetados no material influenciam a borda de absorção. A figura 4.3 mostra uma ampliação da região da borda de absorção da figura 3.18a, tomando o estado mais claro como referência ( $\Delta\text{OD} = 0$ ), de modo que valores positivos de  $\Delta\text{OD}$  indicam absorção maior

que no estado mais claro. Quanto mais negativo o potencial aplicado maior a absorção no visível e infravermelho, porém, a curva de absorção cruza o estado mais claro, isto é, para ftons ultravioleta a absorção diminui com potenciais negativos. Este efeito é chamado de *deslocamento de Burstein*, depois que E. Burstein [82] observou que a borda de absorção do InSb tipo n se deslocava para energias maiores quando a concentração de doadores na amostra aumentava. Sua interpretação foi de que o semiconductor se tornava degenerado em altas concentrações de dopante, fazendo com que o nível de Fermi entrasse na banda de condução e com que os eletrons ocupassem os estados do fundo da BC. Deste modo, a transição óptica dos eletrons da BV para a BC só acontece para ftons de energias maiores, com o conseqüente deslocamento da borda. O mesmo efeito foi observado em CdS com experimentos de fotoeletroquímica [83] e para  $\text{TiO}_2$  com voltametria cíclica [84].



**Figura 4.3.** Densidade óptica na região da borda de absorção para diferentes potenciais aplicados. O deslocamento da borda com a injeção de eletrons na BC é chamado de *deslocamento de Burstein*.

## 4.2 INTERCALAÇÃO DE $\text{Li}^+$ EM $\text{TiO}_2$ AMORFO

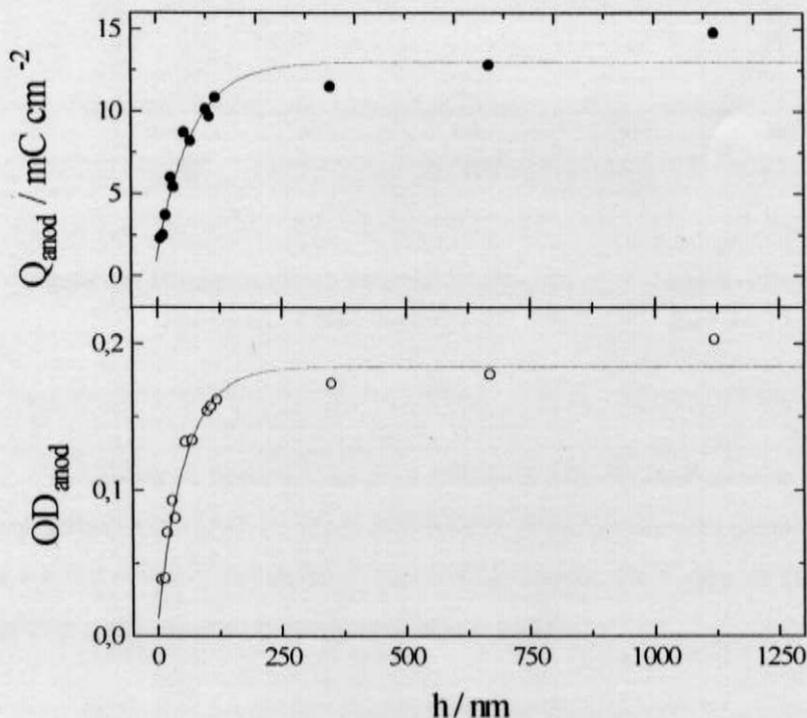
### 4.2.1 *Análise dos Perfis Potenciodinâmicos*

Um voltamograma típico de um eletrodo  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , sem tratamento térmico, foi mostrado na figura 3.9, na qual, além do perfil  $j$  versus  $E$ , se apresenta também a medida OD versus  $E$  e a derivada da densidade óptica no tempo. Esta última possui grande similaridade com o perfil de corrente em quase todo o ciclo, o que é um resultado esperado. Já foi estabelecido que o efeito eletrocromico está associado à dupla injeção, de elétrons e íons monovalentes. Se a lei de Beer-Lambert vale, ou seja, se a densidade óptica é proporcional ao produto do caminho óptico pela concentração (de íons  $\text{Ti}^{3+}$ , de elétrons injetados ou de  $\text{Li}^+$  intercalados) pode-se estabelecer a relação entre  $d(\text{OD})/dt$  e  $j$ , como mostra a equação 3.9.

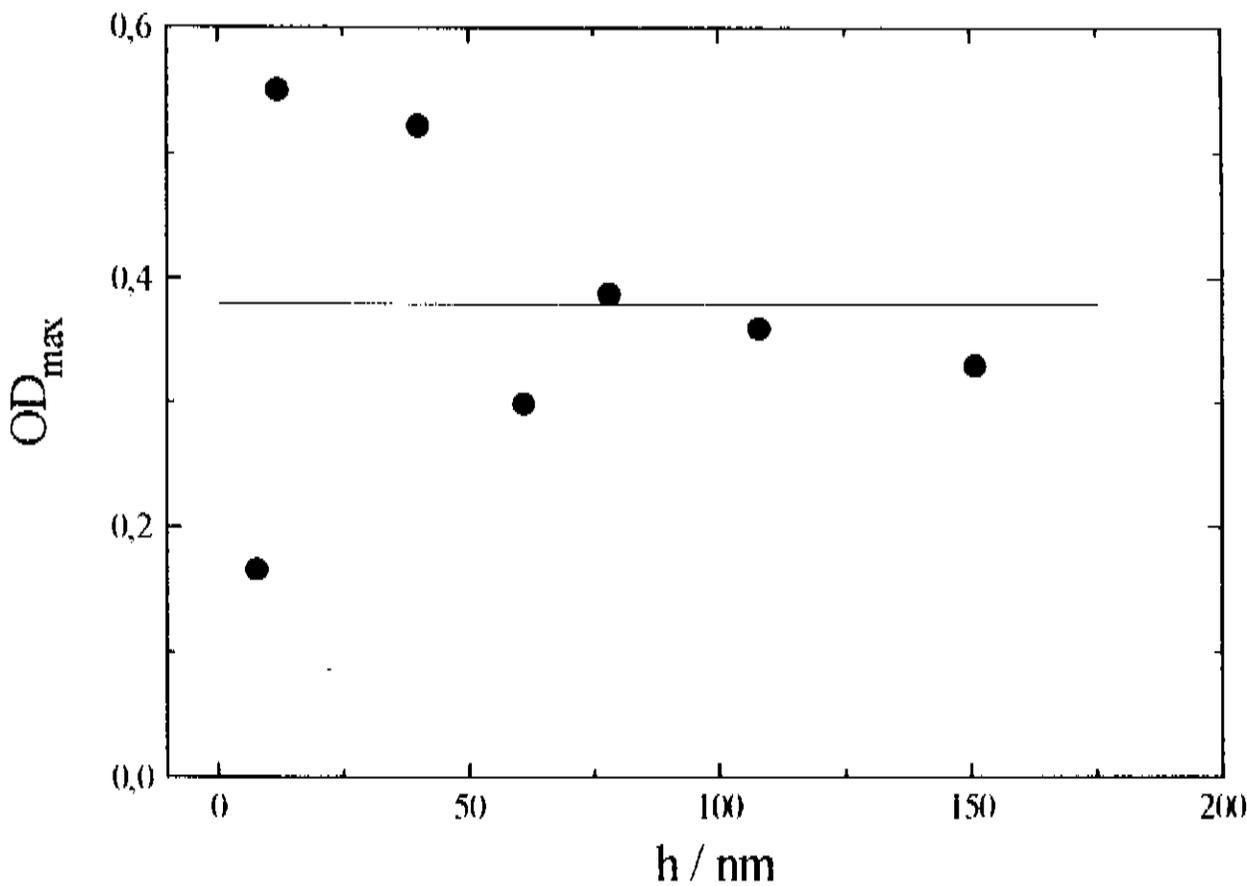
Esta proporcionalidade entre a derivada de OD e a densidade de corrente deve ocorrer sempre que para cada elétron injetado um  $\text{Li}^+$  seja intercalado, em outras palavras, desde que a corrente aplicada seja consumida na reação eletrocromica. Conclui-se, observando a figura 3.9, que na varredura catódica (sentido dos potenciais mais negativos) esta condição deixa de valer a partir de um certo potencial e parte da corrente é usada em outra reação, que não produz mudança de cor. Esta reação não eletrocromica é a reação de decomposição do solvente, cuja consequência é a de que durante a varredura catódica não se pode associar a carga, medida a partir da integral da corrente no tempo, com a quantidade intercalada de  $\text{Li}^+$ . Deve-se notar que durante toda a varredura anódica ocorre a semelhança entre  $d(\text{OD})/dt$  e  $j$ .

Curvas semelhantes às da figura 3.9 foram obtidas para eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  de diversas espessuras, ciclados no mesmo intervalo de potencial e com a mesma velocidade de varredura. A carga intercalada, obtida da varredura anódica pelo argumento exposto acima, foi analisada em função da espessura e esta relação é mostrada na figura 4.4. Também nesta figura é dada a variação de densidade óptica ocorrida na varredura anódica (clareamento) e ambos os resultados mostram que a carga intercalada não é proporcional ao volume da amostra. Duas

explicações possíveis para este efeito de saturação: ou a carga é intercalada numa região limitada dos filmes ou o resultado é simplesmente um efeito da cinética do experimento. Para evitar o efeito cinético em algumas das amostras da figura 4.4 realizou-se salto potencioestático. A partir da situação de circuito aberto as amostras foram polarizadas a -3 V e mediu-se a variação da densidade óptica após um período entre 15 e 20 horas. O resultado, mostrado na figura 4.5, indica que  $OD_{\max}$  não aumenta com a espessura.



**Figura 4.4.** Carga (superior) e variação da densidade óptica (inferior) em função da espessura, obtidas da varredura anódica a 1mV/s.



**Figura 4.5.** *Máximo contraste obtido pela aplicação de -3 V em amostras de diferentes espessuras. A linha indica o valor médio,  $OD = 0,37 \pm 0,13$ .*

Os dados da figura 4.4 permitem calcular o valor do coeficiente de absorção molar, lembrando que  $Q = zF/C$ . Dividindo cada valor de OD pelo valor correspondente de Q obtém-se  $\epsilon = (1,5 \pm 0,2) \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , em excelente acordo com o valor de  $(1,9 \pm 0,4) \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$  obtido por cronopotenciometria (figura 3.17).

A partir da curva  $OD(t)$ , figura 3.9b, pode-se determinar um parâmetro importante em eletroquímica de semicondutores, que é o potencial de banda plana ou  $E_{fb}$ , definido na seção 1.2.1.1 como o potencial aplicado ao eletrodo que faz com que não haja camada espacial de carga no interior do mesmo, como indicado na figura 1.3a. A relação entre  $E_{fb}$  e OD existe nos materiais electrocrômicos de coloração catódica, como é o caso do  $\text{TiO}_2$ , pois estes mudam de cor com a injeção de elétrons, e esta, por sua vez, ocorre a potenciais mais negativos que  $E_{fb}$ .

A determinação do potencial de banda plana do  $\text{TiO}_2$  a partir de experimentos potenciodinâmicos foi feita por O'Regan et al. [84] e Rothenberger et al. [85]. O procedimento utilizado consistiu na resolução da equação de Poisson usando como densidade de carga a distribuição eletrônica na camada de acumulação, como já foi mostrado na seção 1.2, e associar a densidade óptica à densidade de elétrons na mesma. Os autores ajustaram a curva  $\text{OD}(t)$  similar à figura 3.9b e verificaram que  $E_{fb}$  correspondia ao início da subida de OD. Este procedimento permitiu aos autores determinarem  $E_{fb}$  para eletrodos de  $\text{TiO}_2$  em solventes não aquosos, nos quais não se pode usar a variação do pH nesta determinação [86]. A comparação das curvas  $\text{OD}(t)$  e dos valores de  $E_{fb}$ , apresentados nestes trabalhos, com a figura 3.9b permite dizer que no nosso caso  $E_{fb} \sim -1,5 \text{ V}$ .

#### 4.2.2 Cronopotenciometria

##### 4.2.2.1 Potencial medido e concentração de intercalante

O estudo da difusão de uma espécie num meio qualquer é sempre feito através da resolução das equações de Fick, dadas a condição inicial (concentração em  $t=0$  dentro do meio) e de contorno (os valores da concentração ou do fluxo na superfície do meio, que podem ser função do tempo, desde que conhecida). A solução pode ser dada em termos da evolução no tempo da concentração e do fluxo na superfície ou do perfil de concentração no interior do meio [87].

Experimentos de intercalação/deintercalação eletroquímica podem ser usados para o estudo da difusão da espécie intercalante. Se toda a corrente é usada na reação de (de)intercalação a associação entre fluxo e densidade de corrente é imediata:  $j = zFJ$ , onde  $j$  é a densidade de corrente em  $\text{A/cm}^2$ ,  $J$  é o fluxo, em  $\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,  $z$  é o número de elétrons envolvidos na reação e  $F = 96500 \text{ C/mol}$  é a constante de Faraday.

Analogamente, a variação ou controle do potencial  $E$  significa a variação ou controle da concentração da espécie intercalante. Entretanto, deve-se ter cuidado ao estabelecer a relação entre  $E$  e  $C$ . Para um metal em solução que sofre a reação  $M^{z+} + ze \leftrightarrow M$  a relação entre o potencial medido e a concentração, no equilíbrio, é dada pela equação de Nernst [90, cap. 8]:

$$E = E^{\circ} + \frac{R T}{z F} \ln (a_{M^{z+}}) \quad (4.4)$$

onde  $E^{\circ}$  é o potencial de equilíbrio, no qual a reação acima ocorre com a mesma taxa nos dois sentidos,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $a_{M^{z+}}$  é a atividade do íon  $M^{z+}$  em solução. A atividade é proporcional à concentração de  $M^{z+}$  na superfície do metal, e por isso costuma-se expressar a relação de Nernst com  $C(M^{z+})$  substituindo  $a_{M^{z+}}$ . Alguns trabalhos se utilizam desta relação no estudo da difusão iônica em sólidos [51, 52], embora às vezes isto seja feito em situações claramente fora do equilíbrio [51].

Crandall et al. [88] tentaram a determinação teórica da relação entre o potencial e a concentração de intercalante no interior de um sólido. Os autores obtiveram a seguinte expressão:

$$E = a + b y - n \frac{R T}{F} \ln \left( \frac{y}{1 - y} \right) \quad (4.5)$$

onde  $y$  é definido, no caso estudado pelos autores, pela fórmula  $H_yWO_3$ . A equação 4.5 pode ser entendida como a relação de Nernst acrescida de um termo linear em concentração. A mesma equação foi usada por Vondrák no estudo de  $Na_yWO_3$  [89].

Por vezes, a resolução das equações de Fick necessita apenas da grandeza  $dE/dC$ , na faixa de potencial em que  $E$  é linear em  $C$  [53, 60]. Nestes casos torna-se necessária a determinação experimental de  $E(C)$ , o que foi discutido na seção 3.8.

#### 4.2.2.2 Perfil de concentração

Nesta seção apresenta-se a solução para as equações de Fick (equações 1.20 e 1.21, seção 1.3.3), resolvidas para meios planos e finitos, já que as amostras foram crescidas na forma de filmes finos. O procedimento experimental foi descrito na seção 2.4.2 e os valores das densidades de corrente catódica e anódica aplicadas estão na seção 3.5.

Considera-se que o coeficiente de difusão não depende da concentração nem da posição no interior do material e que toda a corrente aplicada é consumida na reação eletrocromica, o que é válido no caso da deintercalação, conforme discutido na seção 4.2.1. Assim sendo o modelo só é adequado quando a corrente que flui pelo eletrodo é anódica. Supõe-se que no estado escuro a concentração de intercalante é constante por toda a profundidade de difusão, e dado que a corrente anódica (de deintercalação) é constante, as condições iniciais e de contorno são expressas da seguinte forma:

$$C = C_0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq l \text{ e } t = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{j}{z F D} = \text{cte. para } x = l \text{ e } t > 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } t \geq 0$$

Em  $x = 0$  a superfície é impermeável aos íons  $\text{Li}^+$  (embora não aos eletrons) e a interface filme/eletrólito corresponde a  $x = l$ . A solução para as equações de Fick, dadas as condições inicial e de contorno acima, pode ser escrita da seguinte maneira [87]:

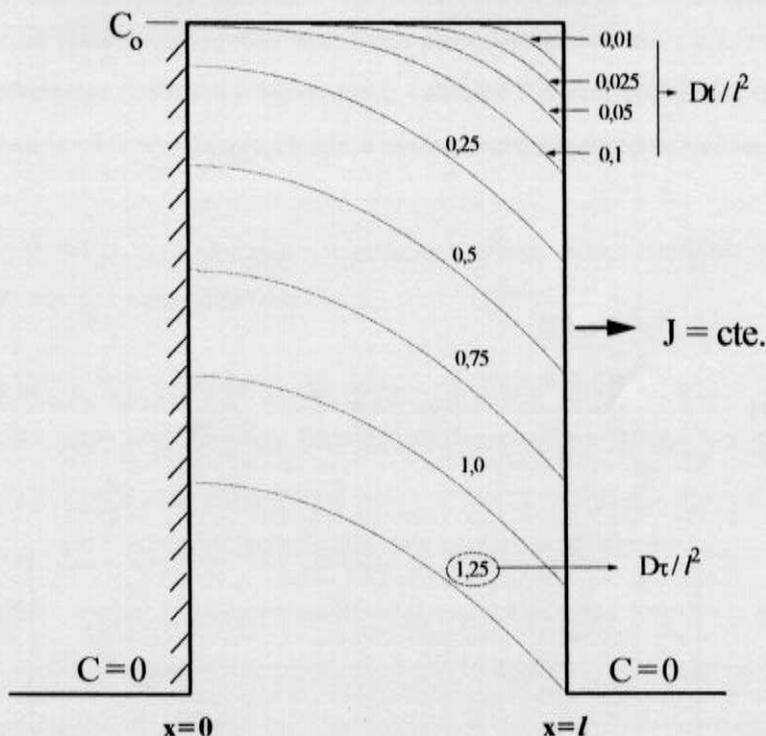
$$C(x,t) = C_0 - \frac{j l}{z F D} \left\{ \frac{D t}{l^2} + \frac{3 x^2 - l^2}{6 l^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[-\frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right] \cos \frac{n \pi x}{l} \right\} \quad (4.7)$$

Esta solução é adequada para tempos comparáveis ou maiores que  $l^2/D$ , mas pode ser escrita como uma somatória de funções erro, adequada para a análise em tempos muito menores que  $l^2/D$ . A figura 4.6 mostra o perfil de concentração  $C(x)$  numa camada de espessura  $l$  em diversos instantes, normalizados por  $l^2/D$ . A inclinação constante em  $x=l$  e nula em  $x=0$  refletem as condições de contorno e as curvas  $C(x)$  só se tornam paralelas a partir de  $Dt/l^2 > 0,1$ . A concentração na superfície,  $C_s = C(l,t)$ , é obtida da equação 4.7 por simples substituição e resulta em:

$$C_s = C_0 - \frac{j l}{z F D} \left\{ \frac{D t}{l^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right] \right\} \quad (4.8)$$

Observam-se dois comportamentos de  $C_s = C(l,t)$ : para  $Dt/l^2 < 0,1$  é proporcional a  $t^{1/2}$ , que é o comportamento de  $C$  na superfície de um meio semi infinito com fluxo constante pela interface [87]. A figura 4.6 mostra que isto é razoável, pois no início a difusão não acontece próximo à interface impermeável e, portanto, é como se a mesma não existisse. Para  $Dt/l^2 \geq 0,25$   $C(l,t)$  é linear no tempo, e segue linear até o instante em que a concentração na superfície se anula; na figura isto ocorre para  $Dt/l^2 = 1,25$ , mas este valor depende de  $C_0$ , de  $l$  e de  $J$ . Neste momento cessa a validade da condição de contorno em termos de fluxo constante pela superfície. Como o experimento impõe uma corrente constante durante todo o tempo, no

instante  $\tau$  em que  $C(l, \tau) = 0$  a corrente passa a ser consumida em outra reação, a de decomposição do solvente.



**Figura 4.6.** Perfil de concentração no interior de uma camada plana de espessura  $l$ , devido a fluxo constante numa das faces e a partir de um valor de concentração constante através da camada. Os números indicam o valor de  $D\tau/l^2$  para cada curva.

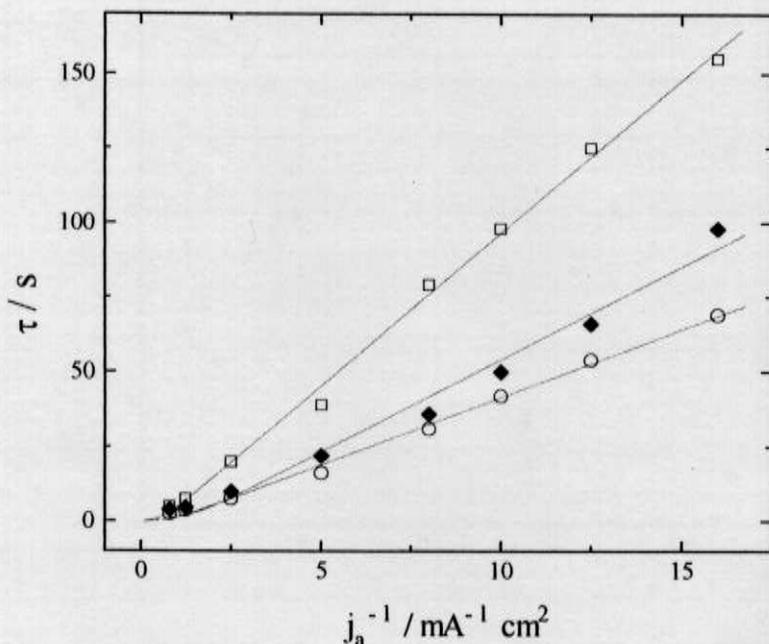
#### 4.2.3 Análise das Curvas Cronopotenciométricas

A análise das curvas  $E$  versus  $t$  (figuras 3.14-16) foi feita com o modelo descrito acima e usando a hipótese de que  $E$  é função apenas da concentração de  $\text{Li}^+$  na superfície dos filmes, ou seja,  $E = E(C_s)$ . Os perfis cronopotenciométricos mostram que o valor de  $E(\tau)$  (figura 3.14, equação 3.7) não depende da corrente anódica aplicada. Para as amostras de diferentes

espessuras  $E(\tau)$  variou entre -0,9 e -0,3 V. Uma vez que  $E$  é, por hipótese, função de  $C_s$  apenas, e que  $E(\tau)$  é constante pode-se concluir que o aumento brusco de  $E$  a partir de  $\tau$  (associado à reação de decomposição do solvente) acontece a um valor constante de concentração, que será chamado de  $C_d$ . É razoável pensar que  $C_d = 0$ , pois  $E(\tau)$  é, em todas as amostras, mais positivo que o potencial de banda plana. Isto não contradiz o fato de o filme não estar totalmente clareado no instante  $t = \tau$ : a figura 4.6 mostra que quando  $C_s$  se anula  $C(x < l, t = \tau)$  ainda é diferente de zero, ou seja, a amostra ainda se encontra intercalada.

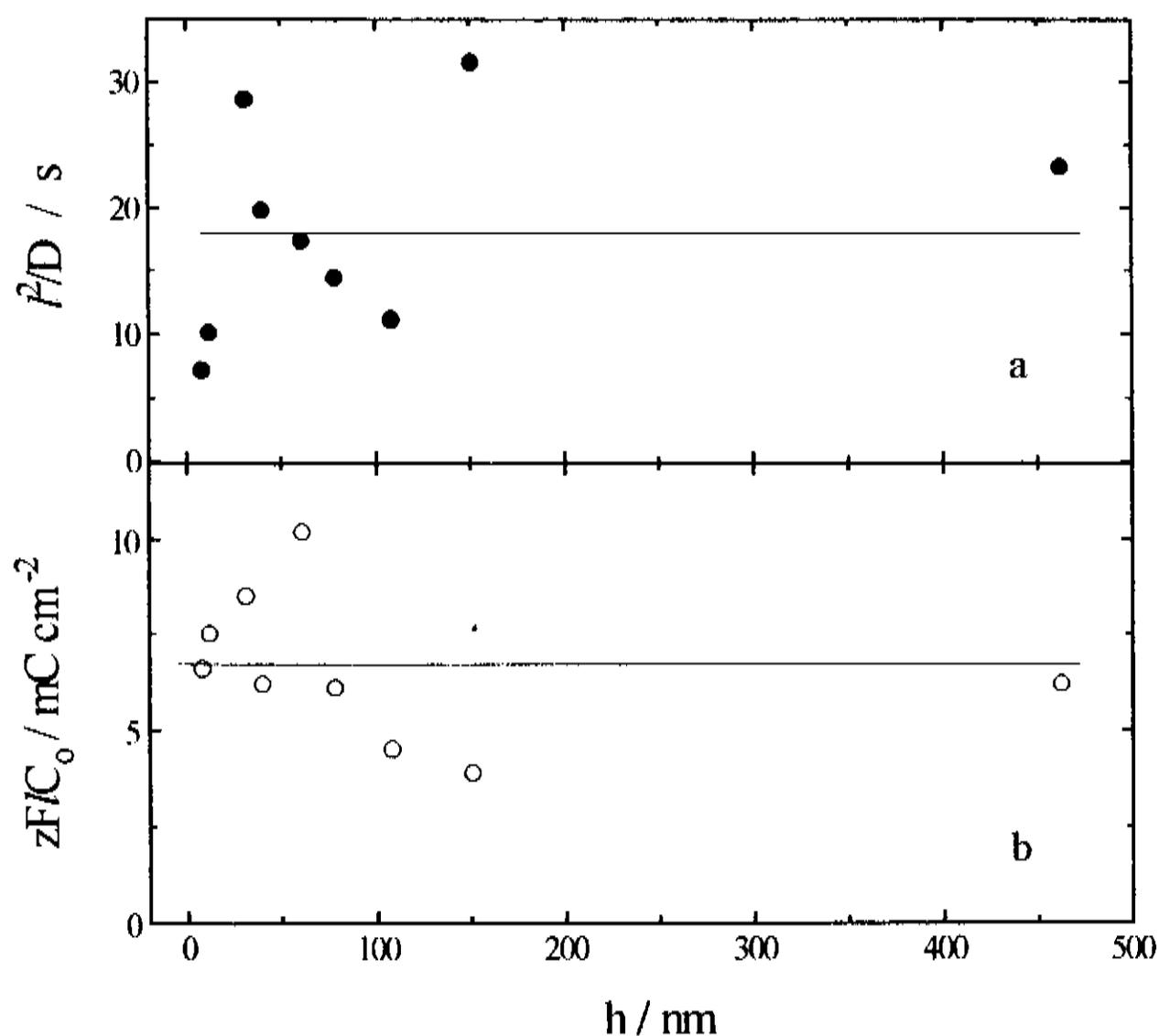
Substituindo  $t = \tau$  e  $C_s = C_d = 0$  chega-se à relação entre a densidade de corrente anódica aplicada,  $j_a$ , e o tempo de transição,  $\tau$ :

$$\frac{z F / C_0}{j_a} = \tau + \frac{l^2}{D} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ - \frac{D n^2 \pi^2 \tau}{l^2} \right] \right\} \quad (4.9)$$



**Figura 4.7.** Tempo de transição em função do inverso da corrente anódica. ( $\square$ )  $h = 61 \text{ nm}$ ; ( $\circ$ )  $108 \text{ nm}$ ; ( $\blacklozenge$ )  $462 \text{ nm}$ . As curvas representam o ajuste dos dados, através da equação 4.9.

Os valores experimentais de  $\tau$  e  $j_a$  podem ser ajustados pela equação 4.9 através de dois parâmetros:  $l^2/D$  e  $zF/C_0$ . O primeiro permite calcular  $D$  a partir de  $l$  e o segundo nada mais é do que a carga inicialmente intercalada. A figura 4.7 mostra valores de  $\tau$  versus  $j_a^{-1}$  para três amostras ( $h = 61, 108$  e  $462$  nm) com as curvas ajustadas com a equação 4.9. Na figura 4.8 são dados os valores de  $l^2/D$  e  $zF/C_0$  obtidos dos ajustes para amostras de diferentes espessuras. Encontrou-se  $l^2/D = 18 \pm 8$  s e  $zF/C_0 = 7 \pm 2$  mC/cm<sup>2</sup> (valores acompanhados da dispersão dos dados). O motivo para as diferentes amostras terem aproximadamente a mesma carga inicial é que elas foram intercaladas galvanostaticamente e o tempo necessário para atingir o potencial de decomposição do solvente foi mais ou menos o mesmo para todas as amostras. Procurou-se não deixar por muito tempo as amostras submetidas a este potencial.



**Figura 4.8.** Parâmetros obtidos do ajuste da curva  $\tau$  versus  $j^{-1}$  em função da espessura. Os valores médios são (a)  $18 \pm 8$  s e (b)  $7 \pm 2$  mC/cm<sup>2</sup>.

O parâmetro  $zF/C_0$  tem o significado de carga total intercalada, a qual pode ser obtida através das medidas de transmitância. Na seção 3.5 vimos que o coeficiente de absorção molar vale  $1,9 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$  para os eletrodos  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  analisados, o que permite determinar  $zF/C_0 = (\text{OD}_{\text{escuro}} - \text{OD}_{\text{claro}})/\epsilon$  usando a lei de Beer-Lambert. O valor obtido foi de  $9 \pm 2 \text{ mC/cm}^2$ , que concorda com o ajuste das curvas de potencial. Deve ser enfatizado que estes são resultados de experimentos *independentes* ( $E$  versus  $t$  e  $\text{OD}$  versus  $t$ ) realizados simultaneamente para as mesmas amostras, justificando a confiança no procedimento de análise.

Se a profundidade de difusão  $l$  é a própria espessura do filme a determinação do coeficiente de difusão é imediata: basta dividir  $h^2$  pelo parâmetro  $l^2/D$ . Os valores de  $D$  assim obtidos estão mostrados na figura 4.9, na qual se vê que  $D$  varia até três ordens de grandeza. Entretanto, a variação do coeficiente de difusão com a espessura representa um grande problema, pois se  $zF/C_0$  é aproximadamente constante e se  $l = h$  então a concentração inicial é menor quanto mais espessa a amostra, o que significa que  $D = D(C)$ . Como a equação 4.9 foi obtida do modelo descrito na seção 4.2.2.2, que partiu de  $D$  constante em concentração, chegou-se claramente a uma contradição similar à encontrada em outros trabalhos sobre difusão e que foi descrita na seção 1.3.3.

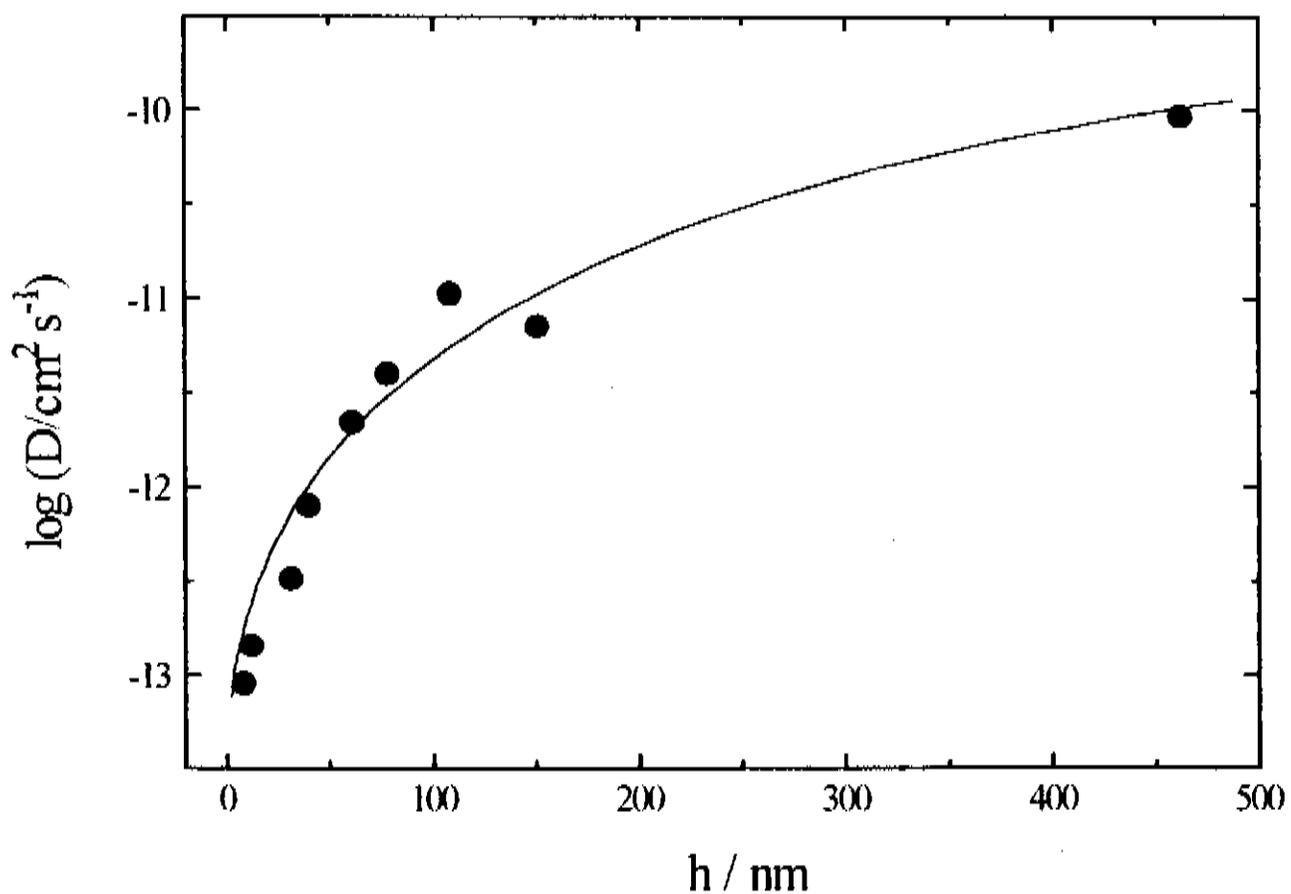
Dois procedimentos podem ser adotados: o primeiro é resolver as equações de Fick para  $D(C)$ , da forma como foram colocadas em 1.20 e 1.21. Tentou-se resolver o problema de meio finito para fluxo constante na superfície e  $D$  variando com a concentração, porém, verificou-se que o problema não apresenta solução analítica e a solução numérica é possível, desde que seja conhecida a dependência de  $D$  em  $C$ .

O segundo procedimento consiste na hipótese de que a profundidade de difusão é menor que a espessura dos filmes e na determinação de  $l$  a partir da equação 4.8. Esta hipótese se baseia no efeito da sauração da intercalação, mostrado nas figuras 4.4 e 4.5: uma vez que a carga por unidade de área é proporcional ao produto  $lC$ , esta grandeza é limitada. Além disso,

uma limitação de  $C$  não pode ser associada à diferença de espessura dos vários filmes. A determinação de  $l$  requer a análise da equação 4.8 nos limites de tempos muito pequenos e tempos grandes. A concentração nestes dois limites é expressa da seguinte maneira [53]:

$$C_s = C_0 - \frac{2j}{zF} \left( \frac{t}{\pi D} \right)^{1/2} \quad \text{para } t \ll \frac{l^2}{D} \quad (4.10)$$

$$C_s = C_0 - \frac{j t}{zF l} - \frac{j l}{3 zF D} \quad \text{para } t > \frac{l^2}{D}$$



**Figura 4.9.** Coeficiente de difusão obtido da espessura e do parâmetro  $l^2/D$  em função da espessura.

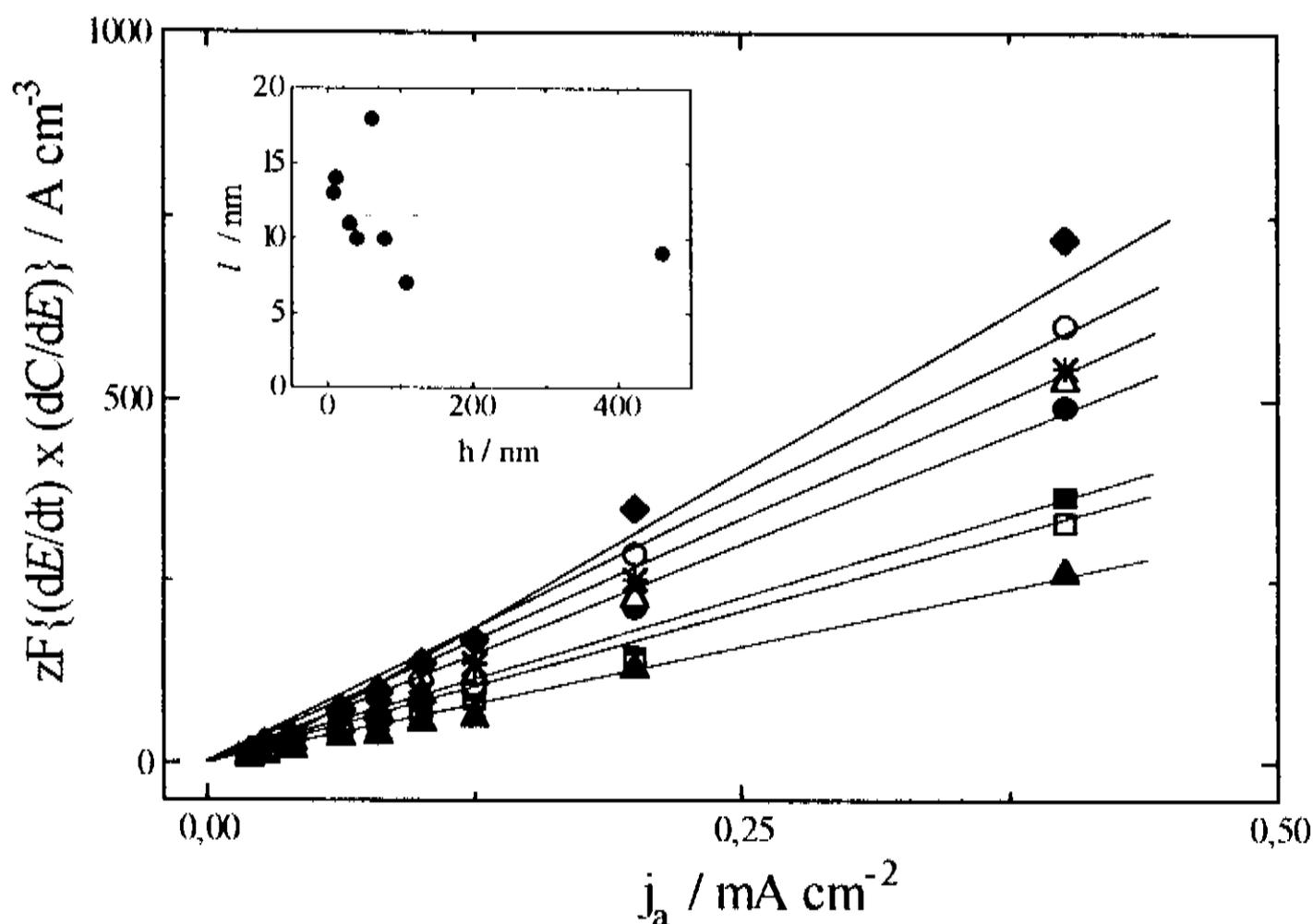
Estas equações mostram que no início  $C_s$  varia com a raiz quadrada do tempo e depois é linear em  $t$ , como já foi dito. Para usar o potencial como dado não é necessário saber como  $E$  depende de  $C_s$ , mas apenas ter que  $E = E(C_s)$ . A derivada do potencial no tempo, nos dois limites, fica:

$$\frac{dE}{d(t^{1/2})} = \frac{dE}{dC_s} \frac{dC_s}{d(t^{1/2})} = \frac{2j}{zF(\pi D)^{1/2}} \frac{dE}{dC_s}, \quad t \ll \frac{l^2}{D} \quad (4.11a)$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dC_s} \frac{dC_s}{dt} = -\frac{j}{zFl} \frac{dE}{dC_s}, \quad t > \frac{l^2}{D} \quad (4.11b)$$

Se a região de potencial em que ocorre a deintercalação é linear na concentração, então é possível determinar  $l$  e  $D$  independentemente. Na figura 3.20 foi dada a dependência de  $E$  em OD para um filme de 20 nm de espessura, tida como suficientemente pequena para que  $l = h$ . Deste modo a curva equivale a  $E$  versus  $C$ , e vemos que  $E$  é linear em  $C$  na faixa  $-2,5 \leq E \leq -1,7$  V. Esta faixa corresponde àquela em que  $E$  é linear em  $t$  (vide figuras 3.14 e 3.15). Na faixa em que  $E$  é aproximadamente linear em  $t^{1/2}$  não há linearidade entre  $E$  e  $C$ . Portanto, não é possível a utilização da equação 4.11a, mas apenas de 4.11b.

A figura 4.10 mostra  $dE/dt$  versus  $j_a$ , com  $dE/dC = 21$  mV/M (seção 3.8). A ordenada foi multiplicada pelos fatores indicados de modo que a inclinação dê diretamente  $l^{-1}$ . No inserto da figura 4.10 são mostrados os valores de  $l$  obtidos para as várias amostras, em função da espessura. O valor médio e a dispersão encontrados foram:  $l = 11 \pm 3$  nm, ou seja, existe uma superfície no interior do filme, aparentemente impermeável, a 11 nm da interface filme/eletrolito. Substituindo este valor em cada um dos valores de  $l^2/D$  encontra-se que  $D = (8 \pm 4) \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s. A dispersão de 50% é pequena em comparação com os erros normalmente observados, em geral de uma ordem de grandeza ou mais.



**Figura 4.10.**  $dE/dt$  versus  $j$ . (■)  $h = 8 \text{ nm}$ ; (□)  $12 \text{ nm}$ ; (●)  $31 \text{ nm}$ ; (○)  $40 \text{ nm}$ ; (△)  $61 \text{ nm}$ ; (▲)  $78 \text{ nm}$ ; (◆)  $108 \text{ nm}$ ; (\*)  $462 \text{ nm}$ .

Muito embora se tenha conseguido determinar o coeficiente de difusão de maneira coerente com o procedimento utilizado, resta a questão de porque a difusão ocorre numa camada do filme tão estreita ( $l = h/40$ , no caso mais extremo). A hipótese de que uma superfície impermeável ao  $\text{Li}^+$  exista de fato no interior dos filmes é difícil de justificar: qual seria a origem desta interface e porque a localização numa posição que não depende da espessura do filme? A razão para a limitação da difusão deve estar nas características do material e na resposta deste à perturbação imposta a ele, ou seja, ao potencial aplicado.

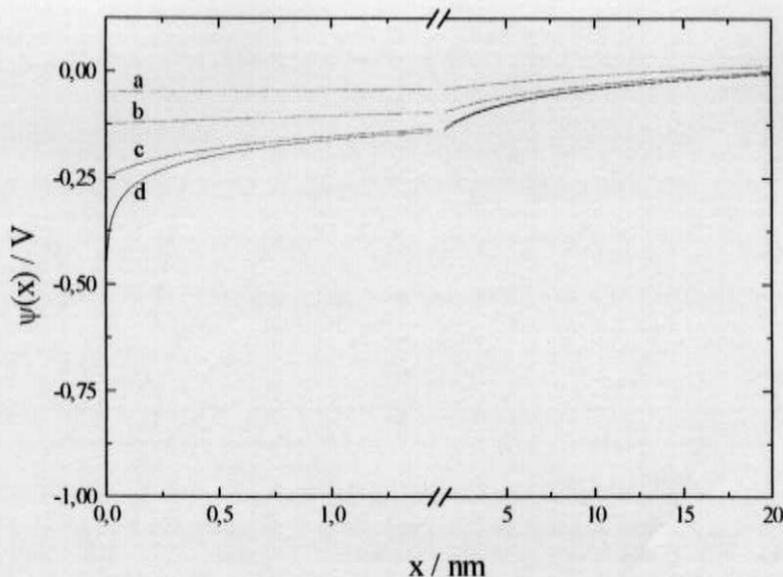
A associação de alguns fatos conhecidos pode dar uma idéia de porque acontece esta limitação. Primeiro, é de se esperar que seja mantida a eletroneutralidade no interior dos filmes; segundo, a intercalação ocorre a potenciais mais negativos que o potencial de banda

plana; terceiro, quando  $E < E_{fb}$  uma camada de acumulação de eletrons se forma próximo à interface filme/eletrólito e esta camada de acumulação tem um espessura, que depende de  $E$  e da densidade de portadores no interior do material (no *bulk*). Estes fatos nos levam a pensar que a intercalação ocorra apenas na camada de acumulação, os íons  $\text{Li}^+$  anulando a carga negativa dos eletrons. Para verificar a validade desta hipótese deve-se calcular a espessura da camada de acumulação.

Para isto é necessário voltar à seção 1.2.1 e resolver a equação de Poisson 1.16, que no caso de semicondutores tipo n com acumulação de eletrons na superfície é escrita da seguinte maneira:

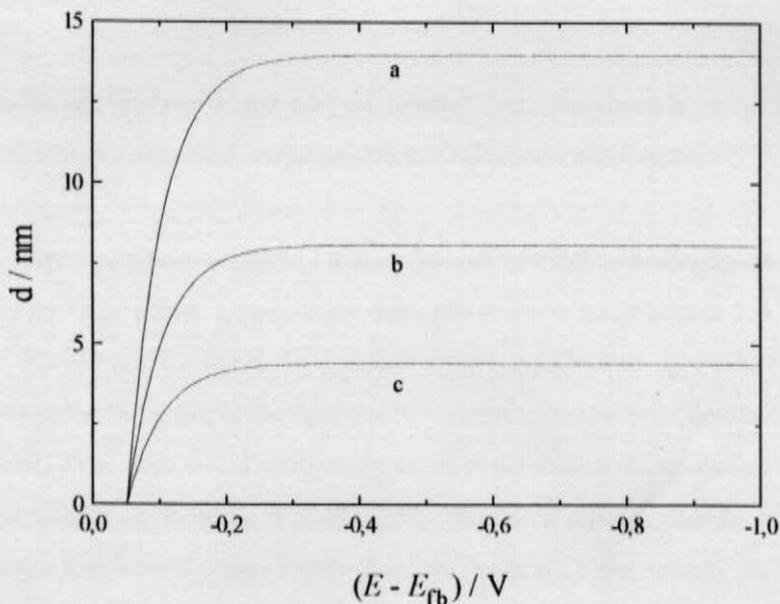
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\rho}{\kappa \epsilon_0} = - \frac{e}{\kappa \epsilon_0} n_b \exp\left(-\frac{e\psi(x)}{kT}\right) \quad (4.12)$$

onde  $\psi = \phi_b - \phi$  (equação 1.9,  $\phi \equiv$  potencial elétrico) é o dobramento das bandas e  $n_b$  é a densidade de estados no *bulk*. A solução para  $\psi(x)$  no interior do filme foi dada na seção 1.2.1.1, equação 1.18, e é mostrada na figura 4.11, para alguns valores de potencial aplicado. Nesta figura usou-se  $\kappa = 50$  e um valor razoável, mas não experimental, de  $n_b$  em torno de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , e notam-se três regiões distintas: a primeira, até 0,1 a 0,2 nm da superfície onde o campo elétrico é muito intenso; a segunda, entre 0,2 e 10 nm na qual o campo cai gradativamente e a terceira, acima de 10 nm, onde o campo é pequeno. A densidade de eletrons cresce exponencialmente na direção da superfície (pois  $\psi$  é negativo).



**Figura 4.11.** Perfil do potencial de dobramento das bandas no interior do filme para diferentes potenciais aplicados. Os valores de  $(E - E_{fb})$  são: a)  $-0,05$  V, b)  $-0,125$  V, c)  $-0,25$  V, e d)  $-1,0$  V.

A espessura da camada de acumulação,  $d$ , deve ser definida segundo algum critério, um valor de  $\psi$ , por exemplo. Adotando o critério segundo o qual o potencial cai de  $\psi_s = E - E_{fb}$  na superfície para  $\psi(d) = -2kT/e = -0,05$  V pode-se calcular  $d$  em função do potencial aplicado. O resultado deste cálculo para diferentes valores de  $n_b$  está na figura 4.12, que mostra que para potenciais  $-0,3$  V do potencial de banda plana praticamente não varia. Para  $n_b = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$   $d$  vale 14 nm, em excelente acordo com  $l = 11$  nm obtido do modelo difusional. A figura 4.12 mostra que a dispersão de uma ordem de grandeza em torno de  $n_b = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  é ainda compatível com o fato de que  $l \sim d$ . Isto reforça a idéia de que a limitação da difusão do  $\text{Li}^+$  é um efeito da distribuição espacial de carga do no  $\text{TiO}_2$ , isto é, das propriedades semicondutoras do material.



**Figura 4.12.** Espessura da camada de acumulação em função do potencial aplicado. O critério para determinação de  $d$  foi o de que  $\psi(d) = -2kT/e$ . Valores de  $n_b$ :  
 a)  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , b)  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , c)  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

A partir deste fato, um mecanismo de intercalação do  $\text{Li}^+$  no  $\text{TiO}_2$  foi proposto: (1) o íon monovalente chega eletrostaticamente até a superfície externa do filme, num processo de difusão pelo eletrólito que não limita o processo de intercalação, por ser ordens de grandeza mais rápido que a difusão no filme; (2) o forte campo elétrico imediatamente no interior do filme faz com que o íon atravesse a interface eletrólito/filme; (3) a partir daí o campo cai rapidamente e o íon pode difundir, por gradiente de concentração; (4) o íon não vai além da camada de acumulação, pois sofre a atração dos elétrons que aí estão, fixos.

Este modelo bastante simples do processo de intercalação pode ser objetado com os seguintes argumentos:

i) A existência de um campo elétrico na camada de acumulação implica na migração dos íons  $\text{Li}^+$ , além da difusão.

ii) A distribuição de carga e potencial foi calculada para uma camada de acumulação de eletrons, apenas. A existência de carga positiva ( $\text{Li}^+$ ) altera esta distribuição.

A resposta à primeira objeção é que, de fato, os íons sofrem a ação do campo elétrico no interior do filme, porém, a maior parte deste efeito ocorre nos primeiros 2 Å a partir da superfície (como mostra a figura 4.11), o que torna o modelo uma aproximação razoável. Poder-se-ia pensar na resolução das equações de Fick contendo um termo devido ao gradiente de potencial,  $\mu \nabla \phi$ , onde  $\mu$  é a mobilidade, expressa em termos do coeficiente de difusão através da relação de Einstein,  $D = kT/\mu$ . No entanto, a segunda objeção indica que a influência dos íons sobre o campo elétrico deve ser levada em conta, usando, por exemplo, a aproximação de que os íons são praticamente imóveis em comparação aos eletrons, o que permite separar as equações de movimento das duas espécies de carga (aproximação adiabática). Este problema se encontra além do objetivo deste trabalho.

Um argumento forte em favor do modelo difusional é que ele descreve muito bem os experimentos. O perfil  $E$  versus  $t$ , observado quando uma corrente anódica constante é aplicada, concorda bastante bem com a função  $C(t)$  prevista ( $C \sim t^{1/2}$  no início e, em seguida,  $C \sim t$ ). Também as curvas de  $E$  e OD versus  $t$  para circuito aberto (figura 3.19) podem ser interpretadas coerentemente com o modelo de difusão numa região limitada do filme. Quando a corrente catódica (intercalação) é aplicada a camada de acumulação se forma e os íons permanecem nela. Aberto o circuito desaparece a força que mantém a camada de acumulação e os íons difundem para dentro do filme, diminuindo a concentração na superfície (o potencial fica mais positivo), mas não a concentração total (OD permanece constante). A difusão dentro do filme cessa quando os íons atingem a interface contato elétrico/filme e tem início a difusão para fora do filme, com diminuição de OD. Tomando  $h = 108$  nm pode-se estimar o tempo em

que isto ocorre:  $t \sim h^2/D = 24,3 \text{ min}$  (com  $D = 8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), o que concorda com o início do clareamento indicado na figura 3.19.

Outro argumento em favor da intercalação na camada de acumulação é a composição de  $\text{Li}_y\text{TiO}_2$  na mesma, calculada a partir do valor de  $zF/C_0$ . Usando os valores da densidade  $\rho = 3,4 \text{ g/cm}^3$  do  $\text{TiO}_2$ , de  $zF/C_0 = 7 \pm 2 \text{ mC/cm}^2$  e  $l = 11 \text{ nm}$  obtem-se  $y = 1,4 \pm 0,4$ , coerente com o valor máximo  $y = 1$ , esperado pelo fato de ser muito difícil a redução do  $\text{Ti}^{+4}$  para  $\text{Ti}^{+2}$ .

### 4.3 INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO $\text{TiO}_2$ NA INTERCALAÇÃO DE $\text{Li}^+$

#### 4.3.1 *Análise dos Perfis Potenciodinâmicos*

As figuras 3.10 a 3.13 mostram os voltamogramas das amostras crescidas sobre platina sem tratamento térmico (estrutura amorfa) e tratadas a 700 e 1000°C (estrutura anatase), para uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Com o tratamento térmico os picos se tornam muito mais definidos, o que é razoável se se levar em conta que a intercalação iônica depende da interação do íon com a rede e que esta interação é mais definida numa rede mais ordenada.

Para o  $\text{TiO}_2$  amorfo o perfil de corrente muda conforme a amostra é ciclada, o pico de corrente catódica se deslocando de -1,7 V (no primeiro ciclo) para -2 V (no nono ciclo). A densidade óptica cai ciclo a ciclo e não mostrou estabilização após mais de uma dezena de ciclos percorridos, porém, quando a amostra é deixada na atmosfera recupera o seu estado mais claro. Nas amostras cristalinas a forma do voltamograma não muda, apenas a intensidade cai um pouco com o número de ciclos. A densidade óptica no estado claro é recuperada quase que totalmente nas amostras cristalinas, principalmente para a amostra tratada a 1000°C. O valor do contraste é maior para o  $\text{TiO}_2$  amorfo ( $\text{OD} = 0,5$ ), seguido do filme tratado a 700°C ( $\text{OD} = 0,33$ ), enquanto a amostra tratada a 1000°C possui o menor contraste das três,  $\text{OD} = 0,1$ .

Das observações acima pode-se concluir que a reversibilidade do ciclo carga/descarga aumenta com o ordenamento da estrutura. A rede desordenada deve possuir sítios onde alguns dos íons  $\text{Li}^+$  fiquem ligados, de modo que nem todos sejam arrancados durante a varredura anódica. Na varredura catódica seguintes outros íons ocupam sítios similares disponíveis, e aí permanecem. Este processo de mais íons entrando que saindo corresponde à entrada de elétrons maior que a saída, com a respectiva queda de contraste, e a grande diferença entre os picos de corrente catódica e anódica na amostra sem tratamento térmico é uma forte indicação deste processo. A cristalização elimina estes sítios e facilita a retirada de todos os íons que entraram, e a amostra retorna ao estado claro em cada ciclo.

#### 4.3.2 *Análise das Curvas Cronopotenciométricas*

Esta seção é análoga à seção 4.2.3, isto é, as curvas  $\tau$  versus  $j_a^{-1}$  das amostras tratadas termicamente são ajustadas com o uso da equação 4.9 e os parâmetros  $l^2/D$  e  $zF/C_0$  são analisados em função da estrutura. A figura 4.13 mostra  $\tau$  em função de  $j_a^{-1}$  e a figura 4.14 mostra  $dF/dt$  versus  $j_a$  para os três eletrodos Pt/TiO<sub>2</sub>. Na tabela 4.1 se encontram os valores dos parâmetros de ajuste  $l^2/D$  e  $zF/C_0$  e os dados de  $l$  e  $D$ .

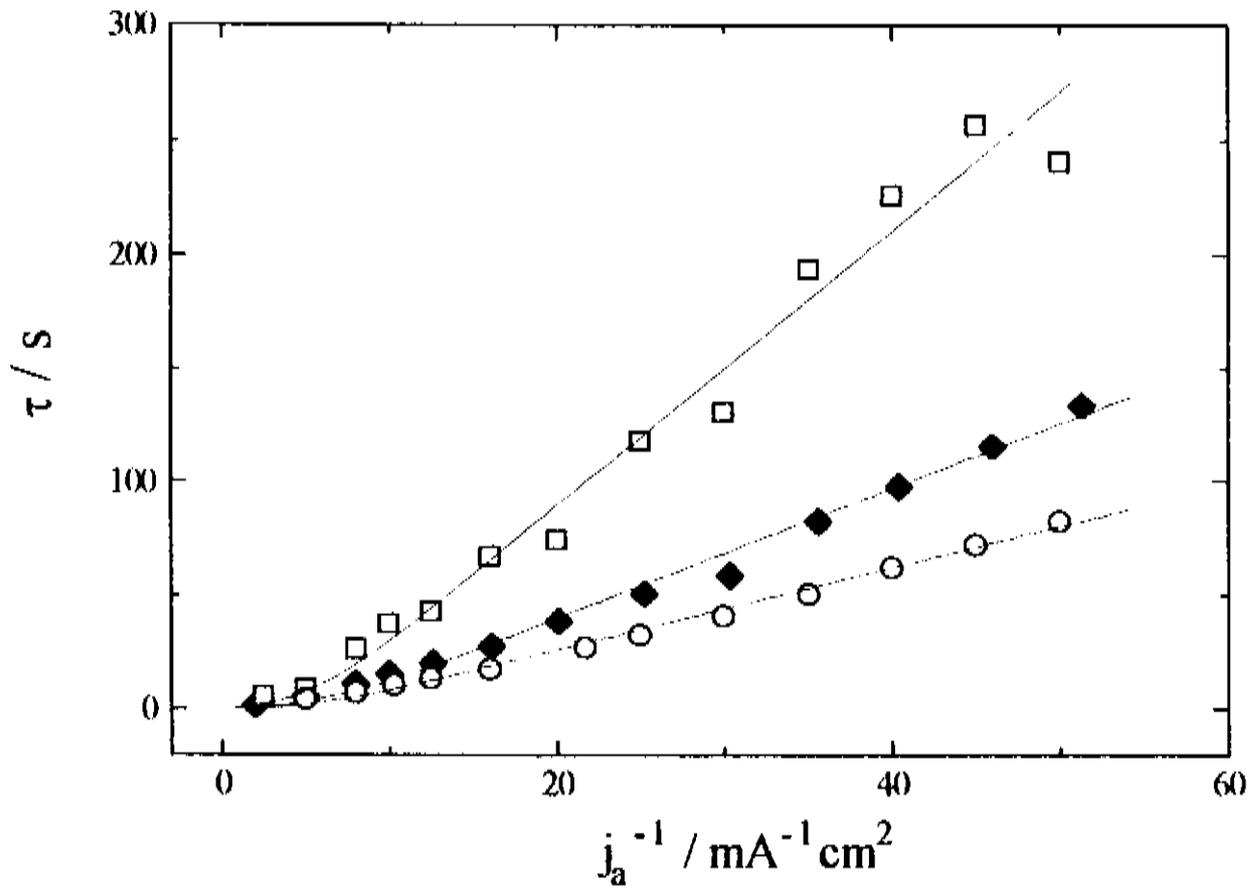


Figura 4.13. Tempo de transição em função da corrente anódica. (□) amostra sem tratamento térmico, (○) amostra tratada a 700°C, (◆) amostra tratada a 1000°C.

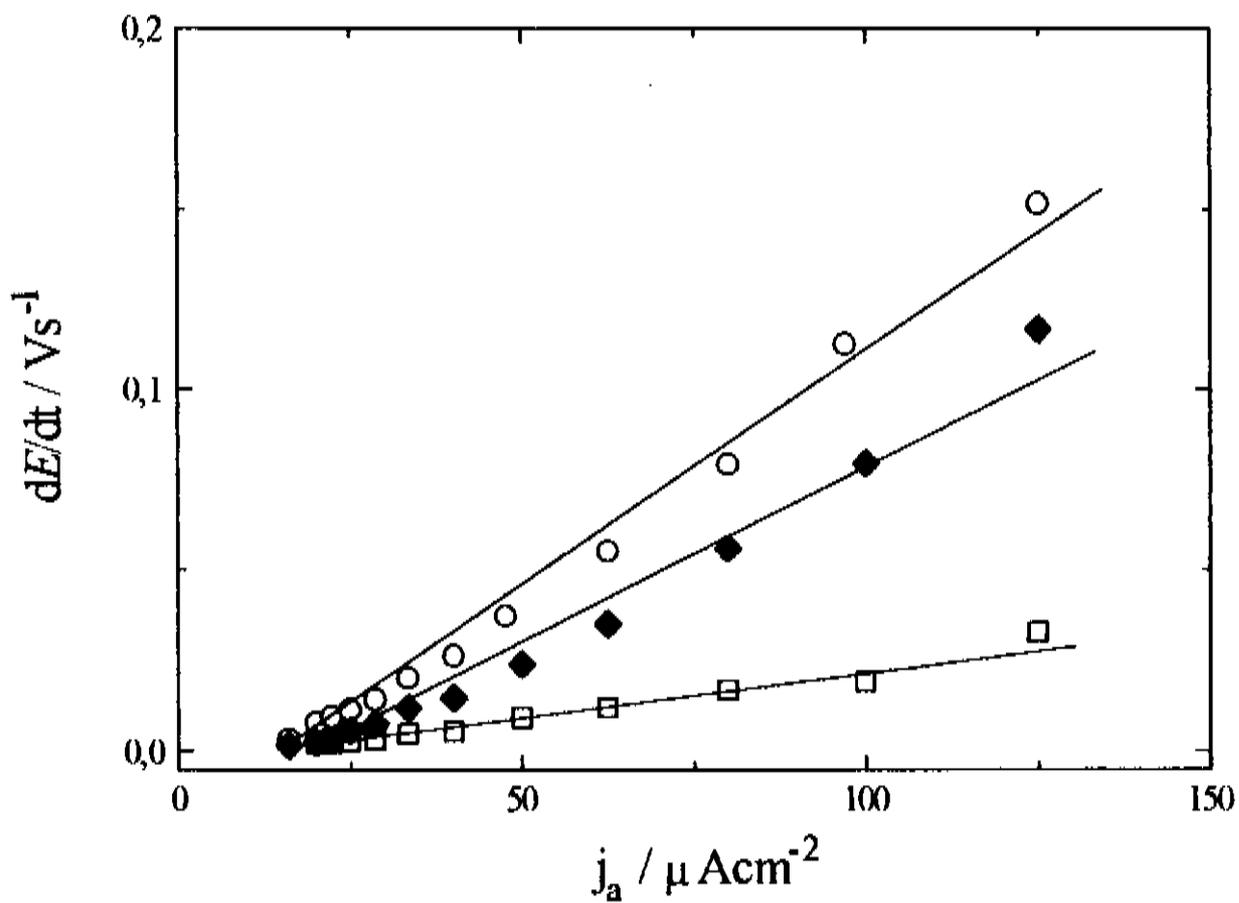


Figura 4.14.  $dE/dt$  versus  $j_a$ . (□) amostra sem tratamento térmico, (○) amostra tratada a 700°C, (◆) amostra tratada a 1000°C.

	Sem tratamento	Tratada a 700°C	Tratada a 1000°C
$l^2/D$ / s	94	31	52
$zFC_0$ / mC/cm <sup>2</sup>	6,0	1,8	2,9
$l$ / nm	12	3	6
$D$ / 10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /s	1,5	0,3	0,7

**Tabela 4.1.** *Parâmetros de ajuste da curva  $\tau$  versus  $j_a^{-1}$ , para amostras com diferentes estruturas.*

A primeira pergunta que surge é: porque  $D$  da amostra Pt/TiO<sub>2</sub> sem tratamento térmico é quase uma ordem de grandeza menor que nos filmes SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, também amorfos? Uma explicação possível é que a rede na primeira é mais compacta e a razão para isso é que a taxa de deposição dos filmes Pt/TiO<sub>2</sub> foi 0,3 Å/s enquanto nos SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ficou entre 0,6 e 2,6 Å/s.

É arriscado afirmar com segurança que  $D$  para a amostra tratada a 700°C ( $D = 3 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s) é realmente menor que na tratada a 1000°C ( $D = 7 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s), devido à margem de erro que seguramente existe. Porém, se há uma tendência com a mudança de estrutura do amorfo para anatase, esta tendência é de diminuição do coeficiente de difusão. Com certeza a difusão no material amorfo deve ocorrer isotropicamente, pela posição randômica dos átomos na rede. Na estrutura rutila existe um caminho paralelo ao eixo  $c$  por onde os íons podem seguir facilmente e por isso  $D_{//c}$  é muito maior que  $D_{\perp c}$  [91]. Na ausência de dados sobre o que ocorre na estrutura anatase é de se supor que algo semelhante tenha lugar.

A existência de caminhos para o íon se deslocar leva a pensar no aumento do coeficiente de difusão, entretanto, pode acontecer exatamente o contrário se estes caminhos tem orientações aleatórias, como no caso dos grãos de um material policristalino. Além disso,

o contorno de grão também serve como um obstáculo à difusão, razão pela qual a comparação entre  $D_{700^\circ\text{C}}$  e  $D_{1000^\circ\text{C}}$ , embora difícil, é coerente com o fato de o tamanho de grão crescer com a temperatura de tratamento.

Se a profundidade de difusão nada mais é do que a espessura da camada de acumulação, como discutido na seção anterior, então  $l$  é determinado pela densidade de portadores no *bulk* do material:  $l$  cai com a raiz quadrada de  $n_b$ , conforme equação 1.18. Pouca coisa se pode dizer do valor de  $n_b$ , pois não foi medida esta grandeza e usou-se um dado indicado na literatura [7, 8] para a determinação da espessura da camada de acumulação, porém o comportamento de  $l$  indica que  $n_b$  varia com o tratamento térmico. Esta variação é conhecida no caso do  $\text{TiO}_2$  [78, 79]: o tratamento térmico em atmosfera redutora (hidrogênio, por exemplo) ou em vácuo é um procedimento comum para aumentar a densidade de portadores, via retirada de átomos de oxigênio.

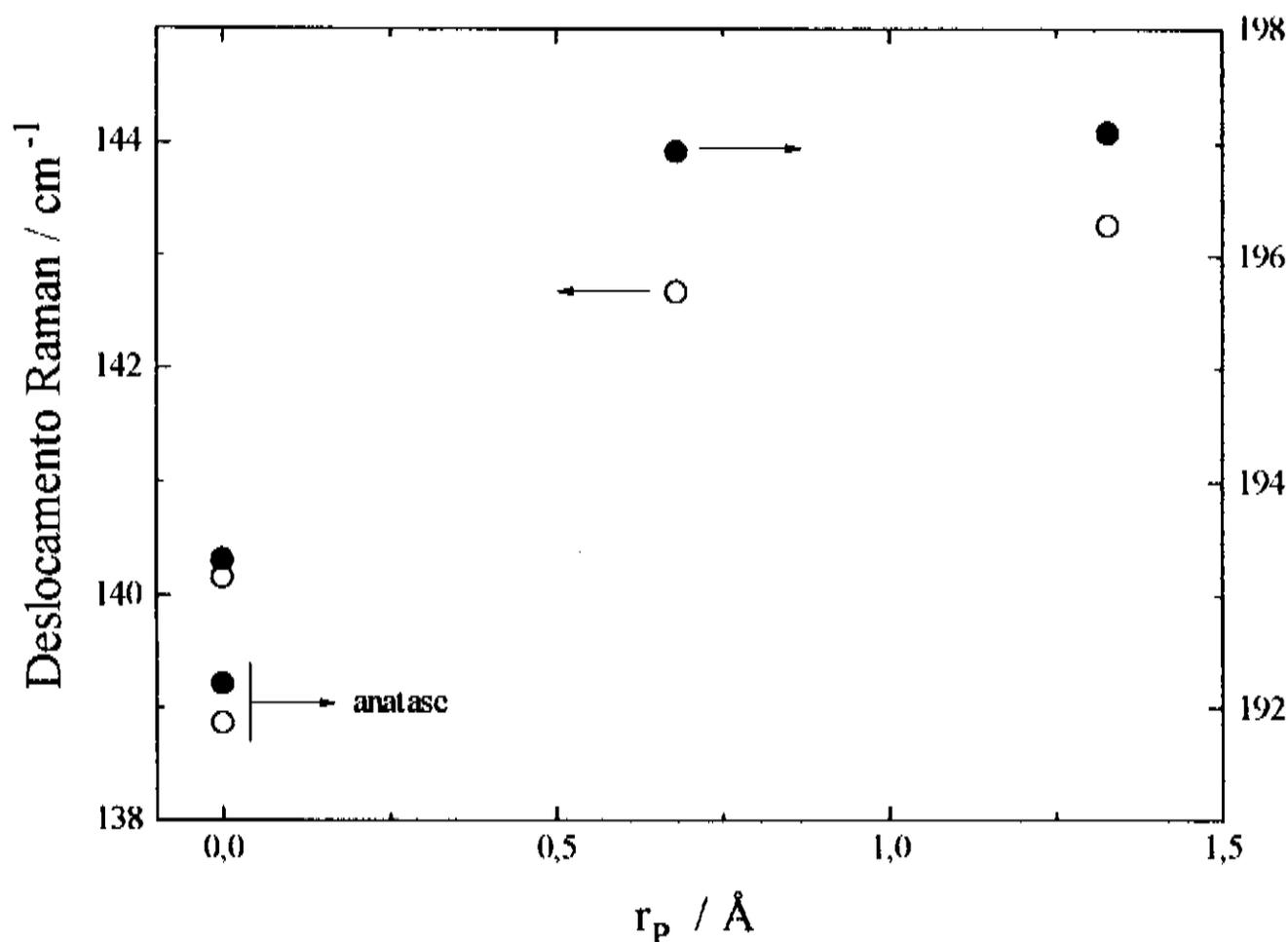
Portanto, o efeito do tratamento térmico sobre a intercalação de  $\text{Li}^+$  no  $\text{TiO}_2$ , de maneira geral, é a diminuição do coeficiente de difusão, da profundidade de difusão e do contraste e o aumento da reversibilidade.

### 4.3.3 Espectroscopia Raman

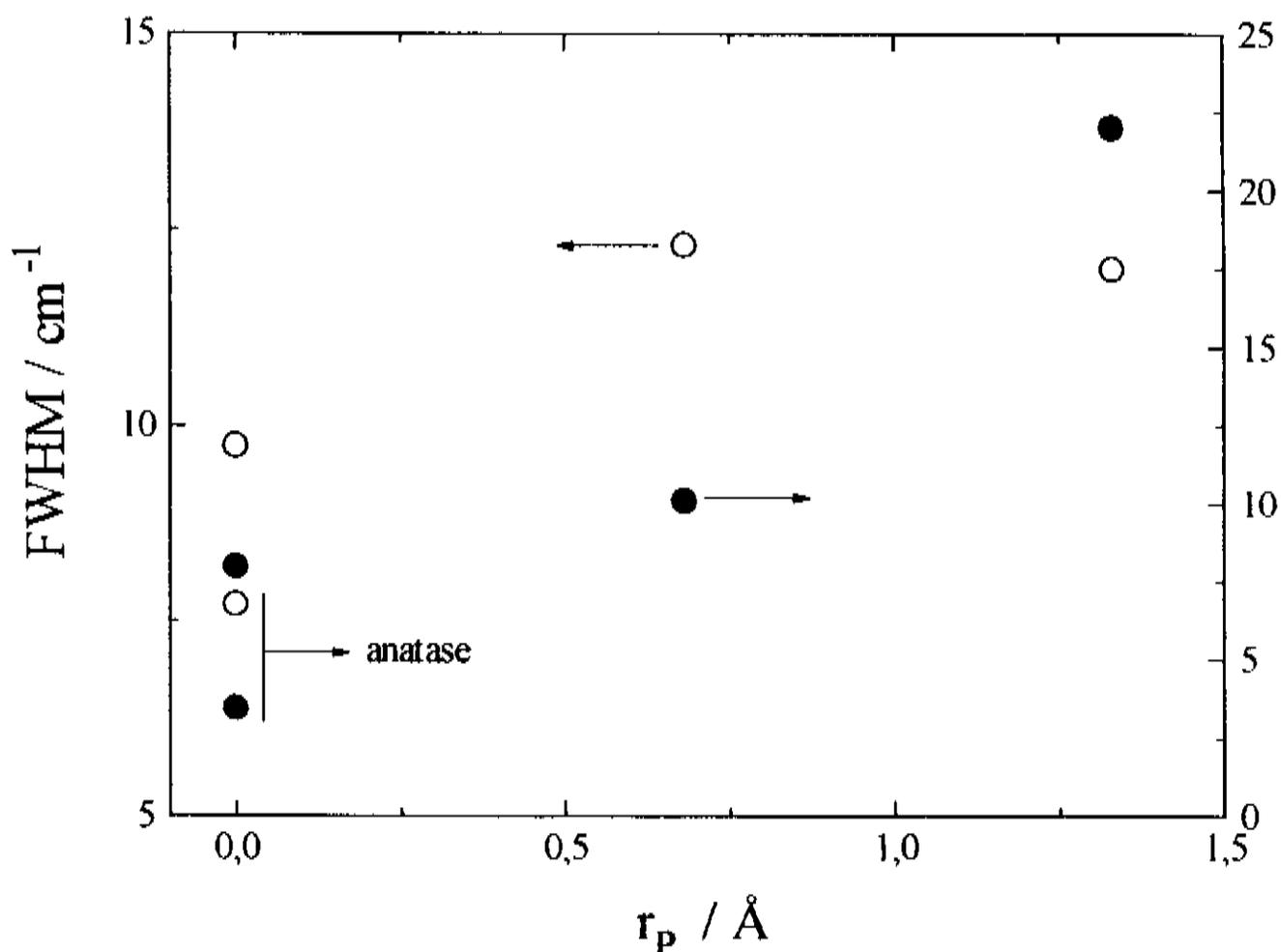
Na seção 3.2 (figura 3.4) foram apresentados os espectros de espalhamento Raman dos filmes  $\text{Pt/TiO}_2$  no estado claro e intercalados com  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ . Nesta seção analisa-se quantitativamente o efeito sobre os picos devido ao processo de deposição e devido à intercalação iônica.

Os espectros foram ajustados através da distribuição lorentziana e determinou-se a posição (denominada deslocamento de Raman) e a largura a meia altura (em inglês: FWHM) dos picos. Apenas os dois primeiros picos, em  $139$  e  $192\text{ cm}^{-1}$ , foram analisados, por serem os

mais estreitos e apresentarem melhor ajuste. A figura 4.15 mostra a posição dos picos para a amostra tratada a 1000°C em função do raio de Pauling dos íons intercalados; em  $r_p = 0$  estão a amostra não intercalada e a anatase comercial. Na figura 4.16 é apresentada a largura FWHM dos mesmos picos, também em função de  $r_p$ . O mesmo comportamento foi observado na amostra tratada a 700°C, embora tanto os deslocamentos quanto as larguras de pico fossem maiores nesta amostra que na tratada a 1000°C.



**Figura 4.15.** Deslocamento Raman em função do raio iônico de Pauling, para amostra tratada a 1000°C. (○) 1ª. pico, (●) 2ª. pico.



**Figura 4.16.** *Largura a meia altura em função do raio iônico de Pauling, para amostra tratada a 1000°C. (○) 1º. pico, (●) 2º. pico.*

Tanto o alargamento do pico quanto o deslocamento para números de onda maiores significam aumento de desordem no cristal. Esta desordem pode ser traduzida como pequenas flutuações dos ângulos e comprimentos de ligação [92] e se relaciona com a tensão interna no material [93]. Assim sendo conclui-se que as amostras cristalizadas a partir da fase amorfa possuem maior tensão e são mais desordenadas que o cristal comercial, na forma de pó. Não é possível dizer se a tensão é ainda maior no filme amorfo ou se ela se originou da cristalização, pois o material amorfo não mostra picos de espalhamento Raman. Mas, o tratamento a temperaturas maiores relaxa uma parte destas tensões.

O processo de surgimento de tensões internas, sejam de tração ou compressão, está intimamente ligado ao processo de crescimento de filmes finos [94]. Os átomos que chegam a

um substrato procuram imediatamente uma posição de mínima energia, o que demanda um certo tempo de migração na superfície do mesmo. Nem sempre o átomo encontra uma posição ótima, às vezes encontra uma posição que é apenas localmente um mínimo de energia. Pode ocorrer também que não haja tempo suficiente para encontrar uma posição adequada, logo chegam outros átomos que se ligam ao primeiro, diminuindo sua mobilidade.

Assim, a tensão interna dos filmes finos é fruto da interação dos mesmos com o substrato e para se ter uma idéia de quão forte pode ser esta interação basta lembrar os dados de tratamento térmico apresentados na seção 3.2 e compará-los com a literatura. Lá foi visto que amostras crescidas por sol-gel na forma de pó [71] apresentaram estrutura anatase a temperaturas de tratamento entre 250 e 750°C, acima desta temperatura surgia a estrutura rutila e a 900°C não havia mais traços de anatase nas amostras. No nosso caso, o filme tratado a 1000°C não mostrou nenhum pico de rutila, o que só pode ser associado à forte interação entre o filme e a platina usada como substrato.

O efeito de distorção da rede, alterando os ângulos e os comprimentos de ligação dos átomos que a compõe, também acontece devido à intercalação iônica, como mostram as figuras 4.15 e 4.16. Os íons devem entrar intersticialmente na rede, pois a energia de ligação no  $\text{TiO}_2$  é grande, conforme discutido na seção 4.1.2, e a interação eletrostática dos íon  $\text{Li}^+$  com os íons de titânio e oxigênio gera a distorção responsável pela tensão interna. A análise quantitativa do efeito dos diferentes íons não foi possível, pois as medidas foram realizadas *ex situ*, ou seja, sem conhecer a quantidade de carga que provocou os desvios do espectro.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se um estudo do eletrocromismo do óxido de titânio crescido pelo processo de *sputtering* rf, através de medidas eletroquímicas e ópticas. A ênfase se deu sobre o mecanismo de intercalação de  $\text{Li}^+$ , mais do que sobre a viabilidade do material para uso em dispositivos eletrocromicos ou de baterias. Das medidas de variação de transmitância determinou-se o coeficiente de absorção molar do sistema contato elétrico/filme/eletrolito, e assim pôde-se analisar a intercalação iônica por meio de experimentos independentes: medidas de densidade óptica e de potencial, em função do tempo. Este é um aspecto novo, pois, em eletrocromismo, costuma-se medir o contraste para verificar se um material é adequado para a construção de dispositivos, mas não como um dado para análise.

A origem da cor no  $\text{TiO}_2$  está nos estados excitados do íon  $\text{Ti}^{3+}$ , não importando se o íon surge de vacâncias de oxigênio (subestequiometria) ou da injeção de elétrons na banda de valência do material, acompanhada da intercalação de  $\text{Li}^+$  (eletrocromismo). O escurecimento obtido eletroquimicamente apresentou um efeito de saturação, pois o contraste independe da espessura da amostra, o que foi interpretado como uma limitação na carga intercalada. Para estudar este efeito analisou-se a intercalação iônica a partir de um modelo difusional, para a condição de contorno de fluxo constante na superfície dos filmes. Obteve-se um coeficiente de difusão do  $\text{Li}^+$  no  $\text{TiO}_2$  de  $8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  e verificou-se que a difusão ocorre numa região limitada do filme, próxima da superfície, de espessura aproximada de 11 nm. Medidas de densidade óptica no início e no fim da deintercalação corroboram os dados obtidos a partir do modelo.

O óxido de titânio é um material semicondutor do tipo n, no qual o excesso de carga positiva se distribui na região chamada *camada de depleção* e o excesso de carga negativa, na região denominada *camada de acumulação de elétrons*. A dupla injeção, de elétrons e de íons,

ocorre a potenciais mais negativos que o potencial de banda plana do óxido, quando a camada de acumulação de elétrons é induzida na superfície do óxido. A espessura desta camada depende da densidade de portadores no interior do material,  $n_b$ , mas não do potencial aplicado, se este é pelo menos 0,3 V mais negativo que o potencial de banda plana. Usando um valor aproximado de  $n_b \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  verificou-se que a camada de acumulação do  $\text{TiO}_2$  vale aproximadamente 14 nm, muito parecida, portanto, com a profundidade de difusão. A partir deste fato, um mecanismo de intercalação do  $\text{Li}^+$  no  $\text{TiO}_2$  foi proposto: (1) o íon monovalente chega eletrostaticamente até a superfície externa do filme, num processo de difusão pelo eletrólito que não limita o processo de intercalação, por ser ordens de grandeza mais rápido que a difusão no filme; (2) o forte campo elétrico imediatamente no interior do filme faz com que o íon atravesse a interface eletrólito/filme; (3) a partir daí o campo cai rapidamente e o íon pode difundir, por gradiente de concentração; (4) o íon não vai além da camada de acumulação, pois sofre a atração dos elétrons que aí estão, fixos.

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram crescidos com estrutura amorfa e puderam ser cristalizados mediante tratamento térmico. Verificou-se, por meio de ciclos potenciodinâmicos, que na fase amorfa os filmes apresentam grande contraste e um certo grau de irreversibilidade, isto é, a cada ciclo o estado claro nunca é recuperado totalmente. Retirada do eletrólito as amostras amorfas recuperam totalmente o estado claro. Na fase cristalina (estrutura anatase) o contraste é menor, mas a reversibilidade é praticamente total. Uma hipótese para este comportamento é a de que existem sítios nos filmes amorfos capazes de capturar alguns íons  $\text{Li}^+$ , que não saem durante a varredura anódica. Na varredura catódica seguinte outros sítios similares, mas vazios, são ocupados por novos íons, e assim sucessivamente, diminuindo sempre o contraste. Com o tratamento térmico estes sítios desaparecem e todos os íons intercalados podem ser deintercalados eletroquimicamente.

O modelo difusional mencionado foi aplicado às amostras tratadas termicamente e mostrou que a cristalização está acompanhada de uma tendência de diminuição do coeficiente de difusão. A causa deve estar na difusão anisotrópica de  $\text{Li}^+$  no  $\text{TiO}_2$  policristalino, associada

à orientação randômica dos grãos cristalinos. Além disso, os contornos de grão podem funcionar como um obstáculo ao movimento dos íons. Observou-se que também a profundidade de difusão tende a diminuir com a cristalização, o que só pode ser explicado pela mudança de espessura da camada de acumulação se o tratamento térmico provocar o aumento da densidade de portadores em mais de uma ordem de grandeza. Este comportamento é esperado, pois o aquecimento reduz o  $\text{TiO}_2$  por retirada de átomos de oxigênio da rede.

A perda de contraste das amostras cristalinas pode estar associada à diminuição da profundidade de difusão, obtida do modelo difusional. Como a análise óptica destas amostras foi feita por refletância, que não é adequada para determinação do coeficiente de absorção molar, fica difícil tirar uma conclusão acerca do valor da profundidade de difusão por meio de medidas ópticas, para as amostras tratadas termicamente.

A difusão iônica numa região limitada do material é uma visão pouco usual do processo de intercalação, e os poucos trabalhos que mencionam este efeito não propõem nenhuma explicação. Neste trabalho apresentou-se a primeira interpretação para esta limitação, baseada nas propriedades semicondutoras do material estudado. Para isto utilizou-se a resolução das equações de Fick para coeficiente de difusão não dependente da concentração, e a coerência dos resultados encontrados comprova o fato de que este coeficiente realmente é constante. Este resultado se contrapõe a outros trabalhos, que obtiveram  $D$  como função da concentração, porém partindo de solução para  $D$  constante.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] C. G. Mueller e M. Rudolph. "Luz y Vision". Time-Life International, Amsterdã, 1969.
- [2] D. F. Ventura e R. Menzel. *Ciência Hoje* **12** (1990, no. 67) 36.
- [3] K. Nassau. *Scientific American* **243** (1980, no.4) 106.
- [4] M. B. Robin e P. Day, *in* "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", H. J. Emeléus e A. G. Sharpe (eds.). **10**, p. 247. Academic Press, Nova Iorque, 1967.
- [5] C. Kittel. "Introdução à Física do Estado Sólido". Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978, 5ª. edição.
- [6] M. S. Tyagi. "Introduction to Semiconductor Materials and Devices". John Wiley and Sons, Cingapura, 1991.
- [7] S. R. Morrison. "The Chemical Physics of Surfaces". Plenum Press, Nova Iorque, 1977.
- [8] S. R. Morrison. "Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes". Plenum Press, Nova Iorque, 1980.
- [9] H. Gerischer, *in* "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", P. Delahay (ed.). **1**, p. 139. Interscience, Nova Iorque, 1961.
- [10] S. K. Deb. *Philosophical Magazine* **27** (1973) 801.
- [11] R. S. Crandall e B. W. Faughnan. *Applied Physics Letters* **26** (1975) 120.
- [12] R. S. Crandall e B. W. Faughnan. *Applied Physics Letters* **28** (1976) 95.
- [13] C. M. Lampert e C. G. Granqvist (eds.). "Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control". SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1990.
- [14] C. M. Lampert. *Solar Energy Materials* **11** (1984) 1.

- [15] A. Gorenstein, C. Polo da Fonseca e R. M. Torresi. "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion X", C. M. Lampert e C. G. Granqvist (eds.), *Proceedings of SPIE* **1536** (1991) 104.
- [16] S. I. Cordoba de Torresi, C. Gabrielli, A. Hugot-le Goff e R. M. Torresi. *Journal of the Electrochemical Society* **138** (1991) no. 6.
- [17] S. I. Cordoba de Torresi e A. Gorenstein. *Electrochimica Acta* **37** (1992) 2015.
- [18] J. J. Coleman. *Transactions of the Electrochemical Society* **90** (1946) 545.
- [19] A. B. Scott. *Journal of the Electrochemical Society* **107** (1960) 941.
- [20] K. R. Newby e A. B. Scott. *Journal of the Electrochemical Society* **117** (1970) 152.
- [21] B. W. Faughnan, R. S. Crandall e P. M. Heyman. *RCA Review* **36** (1975) 177.
- [22] O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur e G. Brandt. *Journal of the Electrochemical Society* **124** (1977) 749.
- [23] S. Hashimoto e H. Matsuoka. *Journal of Applied Physics* **69** (1991) 933.
- [24] C. M. Polo da Fonseca. Tese de Mestrado. Instituto de Química, UNICAMP, 1993.
- [25] S. I. Cordoba de Torresi, A. Gorenstein, R. M. Torresi e M. V. Vázquez. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **318** (1991) 131.
- [26] R. J. Colton, A. M. Guzman e J. W. Rabalais. *Journal of Applied Physics* **49** (1978) 409.
- [27] D. Guay, G. Tourillon, G. Laperrière e D. Bélanger. *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 7718.
- [28] J. Scarminio, A. Urbano, B. J. Gardes e A. Gorenstein. *Journal of Materials Science Letters* **11** (1992) 562.
- [29] J. I. Cisneros, R. M. Torresi, A. Lourenço, F. Decker e A. Gorenstein. *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (1993) A323.

- [30] J. N. Reimers e J. R. Dahn. *Journal of the Electrochemical Society* **139** (1992) 2091.
- [31] S. I. Cordoba de Torresi, A. Hugot-le Goff e S. Joiret. *Journal of the Electrochemical Society* **138** (1991) 1554.
- [32] J. N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto e A. Fujishima. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 557.
- [33] J. Scarminio, S. N. Sahu e F. Decker. *Journal of Physics E: Sci. Instrum.* **22** (1989) 755.
- [34] F. Decker, R. Pileggi, S. Passerini e B. Scrosati. *Journal of the Electrochemical Society* **138** (1991) 3182.
- [35] S. F. Cogan, E. J. Anderson, T. D. Plante e R. D. Rauh. *Applied Optics* **24** (1985) 2282.
- [36] R. B. Goldner, G. Foley, E. L. Goldner, P. Norton, K. Wong, T. Haas, G. Seward e R. Chapman. *Applied Optics* **24** (1985) 2283.
- [37] J. S. E. M. Svensson e C. Granqvist. *Applied Optics* **24** (1985) 2284.
- [38] J. M. Bennet, E. Pelletier, G. Albrand, J. P. Borgogno, B. Lazarides, C. K. Carniglia, R. A. Schmell, T. H. Allen, T. Tuttle-Hart, K. H. Guenther e A. Saxer. *Applied Optics* **28** (1989) 3303.
- [39] R. M. Torresi. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Químicas, Universidade Nacional de Córdoba, 1986.
- [40] C. K. Dyer e J. S. L. Leach. *Journal of the Electrochemical Society* **125** (1978) 23.
- [41] T. Ohzuku e T. Hirai. *Electrochimica Acta* **27** (1982) 1263.
- [42] M. Ottaviani, S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati e M. Lazzari. *Solid State Ionics* **20** (1986) 197.
- [43] H. Morisaki e K. Yazawa. *Applied Surface Science* **33/34** (1988) 818.
- [44] S. Doeuff e C. Sanchez. *C. R. Acad. Sci. Paris* **309(II)** (1989) 531.

- [45] T. Seike e J. Nagai. *Solar Energy Materials* **22** (1991) 107.
- [46] N. Özer. *Thin Solid Films* **214** (1992) 17.
- [47] S. Hashimoto e H. Matsuoka. *Journal of the Electrochemical Society* **138** (1991) 2403.
- [48] J. Götsche, A. Hirsch e V. Wittwer. "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Chromogenics for Smart Windows", A. Hugot-Le Goff, C. M. Lampert e C. G. Granqvist (eds.), *Proceedings of SPIE* **1728** (1991) 13.
- [49] K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura e N. Yamazoe. *Applied Physics Letters* **61** (1992) 243.
- [50] P. Baudry, A. C. M. Rodrigues, M. A. Aegerter e L. O. Bulhões. *Journal of Non-Crystalline Solids* **121** (1990) 319.
- [51] W. Weppner e R. A. Huggins. *Journal of the Electrochemical Society* **124** (1977) 1569.
- [52] C. Ho, I. D. Raistrick e R. A. Huggins. *Journal of the Electrochemical Society* **127** (1980) 343.
- [53] C. J. Wen, C. Ho, B. A. Boukamp, I. D. Raistrick, W. Weppner e R. A. Huggins. *International Metals Reviews* no. **5** (1981) 253.
- [54] J.-P. Randin e R. Viennet. *Journal of the Electrochemical Society* **129** (1982) 2349.
- [55] N. Kumagai, Y. Matsuura, N. Kumagai e K. Tanno. *Journal of the Electrochemical Society* **139** (1992) 3553.
- [56] M. J. Smith e C. A. Vincent. *Electrochimica Acta* **30** (1985) 931.
- [57] K. Kanehori, F. Kirino, T. Kudo e K. Miyauchi. *Journal of the Electrochemical Society* **138** (1991) 2216.
- [58] M. A. B. Gomes e L. O. S. Bulhões. *Electrochimica Acta* **35** (1990) 765.

- [59] R. Cabanel, G. Barral, J.-P. Diard, B. le Gorrec e C. Montella. *Journal of Applied Electrochemistry* **23** (1993) 93.
- [60] J. Farcy, R. Messina e J. Perichon. *Journal of the Electrochemical Society* **137** (1990) 1337.
- [61] B. V. Ratnakumar, G. Nagasubramanian, S. Di Stefano e C. P. Bankston. *Journal of the Electrochemical Society* **139** (1992) 1513.
- [62] D. M. MacArthur. *Journal of the Electrochemical Society* **117** (1970) 729.
- [63] M. Armand, F. Dalard, D. Deroo e C. Moulion. *Solid State Ionics* **15** (1985) 205.
- [64] J. L. Vossen e W. Kern (eds.). "Thin Film Processes". Academic Press, Boston, 1991, cap. II-1.
- [65] R. V. Stuart. "Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering (an Introduction)". Academic Press, Orlando, 1983.
- [66] B. Chapman. "Glow Discharge Processes". John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1980.
- [67] J. L. Vossen e W. Kern (eds.). "Thin Film Processes". Academic Press, Boston, 1991, cap. II-4.
- [68] F. A. Cotton e G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry". Interscience Publishers, Nova Iorque, 1972.
- [69] A. Vogel. "Análise Inorgânica Quantitativa". Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- [70] Southampton Electrochemistry Group. "Instrumental Methods in Electrochemistry". Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1985.
- [71] D. Bersani, P. P. Lottici, M. Braghini e A. Montenero. *Physica Status Solidi (b)* **170** (1992 K5).
- [72] Z. Knittl. "Optics of Thin Films". Wiley Publishers, Londres, 1976.
- [73] M. Born e E. Wolf. "Principles of Optics". Pergamon Press, Oxford, 1970.

- [74] J. I. Cisneros e J. H. D. da Silva, não publicado.
- [75] M. P. Cantão. Tese de Mestrado. Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 1989.
- [76] J. Tauc, in "Optical Properties of Solids", F. Abelès (ed.), p. 277. North Holland, Amsterdã, 1972.
- [77] S. Hasegawa, M. Matuura e Y. Kurata. *Applied Physics Letters* **49** (1986) 1272.
- [78] F. Vratny e F. Micale. *Transactions of Faraday Society* **59** (1963) 2739.
- [79] D. C. Cronemeyer. *Physical Review* **113** (1958) 1222.
- [80] N. I. Medvedeva, V. P. Zhukov, M. Ya. Khodos e V. A. Gubanov. *Physica Status Solidi (b)* **160** (1990) 517.
- [81] J. E. Stewart. "Infrared Spectroscopy". Marcel Dekker, Inc. Nova Iorque, 1970, p. 533.
- [82] E. Burstein. *Physical Review* **93** (1954) 632.
- [83] C. Liu e A. Bard. *Journal of Physical Chemistry* **93** (1989) 3232.
- [84] B. O'Regan, M. Grätzel e D. Fitzmaurice. *Chemical Physics Letters* **183** (1991) 89.
- [85] G. Rothenberger, D. Fitzmaurice e M. Grätzel. *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 5983.
- [86] G. Redmond e D. Fitzmaurice. *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 1426.
- [87] J. Crank. "The Mathematics of Diffusion". Clarendon Press, Oxford, 1989, 2ª. edição.
- [88] R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz e B. W. Faughnan. *Solid State Communications* **18** (1976) 1409.
- [89] J. Vondrák. *Electrochimica Acta* **29** (1984) 1191.

- [90] J. O'M. Bockris e A. K. N. Reddy. "Modern Electrochemistry", vol. 2. Plenum Press, Nova Iorque, 1977.
- [91] P. I. Kingsbury, Jr., W. D. Ohlsen e O. W. Johnson. *Physical Review* **175** (1968) 1099.
- [92] F. Cerdeira, C. J. Buchanauer, F. H. Pollack e M. Cardona, *Physical Review B* **12** (1972) 580.
- [93] R. Tsu e J. G. Hernandez. *Journal of Non-Crystalline Solids* **66** (1984) 109.
- [94] F. M. D'Heurle e J. M. E. Harper. *Thin Solid Films* **171** (1989) 81.

## 7. LISTA DE SÍMBOLOS

A,B,C,D	Funções dos parâmetros ópticos.
$a_{M^{z+}}$	Atividade do íon $M^{z+}$ .
$B_0$	Constante do modelo de Tauc relacionada à desordem no material.
BC	Banda de condução.
BV	Banda de Valência.
C	Concentração de intercalante.
$C_0$	Concentração de intercalante inicial.
$C_d$	Concentração de intercalante na superfície para a qual ocorre decomposição do solvente.
$C_{kj}$	Fator de normalização da função de onda do sistema.
$C_s$	Concentração de intercalante na superfície.
c	Velocidade da luz.
D	Coefficiente de difusão.
$d_a$	Espessura da camada de acumulação.
$d_d$	Espessura da camada de depressão.
E	Potencial aplicado.
$E_0$	Potencial de equilíbrio.
$E_1$	Potencial inicial.

$E_{2,3}$	Limites de potencial.
$E_{fb}$	Potencial de banda plana.
$E_A$	Energia dos estados aceitadores.
$E_C$	Energia do fundo da BC.
$E_{CS}$	Energia da BC na superfície.
$E_c$	Energia do elétron no vácuo
$E_D$	Energia dos estados doadores.
$E_F$	Nível de Fermi.
$E_G$	Largura em energia da banda proibida.
$E_k$	Diferença de energia entre os estados $\Psi_k$ e $\Psi_0$ .
$E_l$	Energia do estado $l$ .
$E_{OPT}$	Gap óptico.
$E_{ox}$	Nível de energia do agente oxidante.
$E_{red}$	Nível de energia do agente redutor.
$E_{redox}$	Nível de energia do par redox.
$E_V$	Energia do fundo da BV.
$E_{VS}$	Energia da BV na superfície.
$e$	Carga do elétron.
$F$	Constante de Faraday.
FWHM	Largura total a meia altura de pico.
$f(E)$	Distribuição de Fermi Dirac (probabilidade de ocupação do nível com energia $E$ )
$h$	Constante de Planck
	Espessura das amostras.

IV	Infravermelho.
J	Fluxo de intercalante.
j	Densidade de corrente.
$j_a$	Densidade de corrente anódica.
$j_c$	Densidade de corrente catódica.
k	Constante de Boltzman, Coeficiente de extinção.
$l$	Profundidade de difusão.
M	Metal.
M(A)	Massa atômica de elemento A.
m	Massa, Ordem dos extremos de interferência.
$N_i$	Índice de refração complexo do meio i.
$N_A$	Densidade de átomos aceitadores.
$N_{C,V}$	Densidade efetiva de estados na banda de condução (valência).
$N_D$	Densidade de átomos doadores.
n	Índice de refração, Densidade de eletrons livres.
$n_b$	Densidade de eletrons livres no interior do material ( <i>bulk</i> ).
$n_s$	Índice de refração do substrato.
OD	Densidade óptica.
$OD_{anod}$	Varição da densidade óptica medida durante a varredura anódica.

$\rho$	Densidade de buracos livres.
$\rho_b$	Densidade de buracos livres no interior do material ( <i>bulk</i> ).
$Q_{\text{anod}}$	Densidade de carga retirada na verredura anódica.
R	Constante universal dos gases.
$r_p$	Raio iônico de Pauling.
SCE	Eletrodo de calomelano saturado.
T	Temperatura absoluta, Transmitância.
$T_{\text{max}}^0$	Transmitância no máximo de interferência.
$T_{\text{min}}^0$	Transmitância no mínimo de interferência.
$T_0$	Transmitância de referência (usualmente no estado claro).
t	Tempo.
U	Fator de absorção óptica do substrato.
UV	Ultravioleta.
XPS	Espectroscopia de fotoemissão por raios X.
XRD	Difração de raios X.
x	Posição no interior da amostra, a partir da superfície.
z	Número de eletrons transferidos na reação eletroquímica.
$\alpha$	Coefficiente de absorção, Constante devido aos campos ligantes.

$\epsilon$	Constante de absorção molar.
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo.
$\epsilon_{\text{comp}}$	Coefficiente de absorção molar obtido a partir da composição.
$\phi$	Potencial elétrico, Fluxo gasoso.
$\phi_l$	Potencial do par redox em relação nível de Fermi do eletrodo de referência.
$\phi_b$	Potencial elétrico no interior do material ( <i>bulk</i> ).
$\phi_H$	Potencial de Helmholtz.
$\phi_A^C$	Função de onda das camadas fechadas do caroço do íon no sítio A.
$\phi_A^*$	Função de onda do elétron fora do caroço do íon no sítio A.
$\eta$	Eficiência eletrocromica.
$\kappa$	Constante dielétrica, Prefator devido às camadas fechadas.
$\lambda$	Comprimento de onda do foton, $E_{\text{ox}} - E_{\text{redox}}^0, E_{\text{red}} - E_{\text{redox}}^0$ .
$\lambda_m$	Comprimento de onda no extremo de interferência de ordem m.
$\mu$	$E_C - E_F$ , Mobilidade.
$\nu$	Frequência do foton.
$\rho$	Densidade de massa, Densidade de carga.

$\rho'$	Refletância de um filme entre dois meios semi-infinitos.
$\rho_s$	Refletividade da interface substrato/ar.
$\sigma$	Número de onda do foton ( $= 1/\lambda$ ).
$\tau$	Tempo de transição da reação eletroquímica, Transmitância de um filme entre dois meios semi-infinitos.
$\tau_{1,2}$	Valores de tempo usados para determinação gráfica do tempo de transição.
$\psi$	Potencial de dobramento das bandas de energia.
$\psi_s$	Barreira de potencial devido à camada espacial de carga.
$\psi_A^{IV}$	Função de onda do íon quadrivalente no sítio A.
$\Psi_0$	Função de onda do sistema no estado fundamental.
$\Psi_k$	Função de onda do sistema no estado excitado k.