

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Dissertação de Mestrado

ESTUDO DO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DE
FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO
OBTIDOS POR UMA NOVA TÉCNICA
DE DEPOSIÇÃO

Autor: Francisco Paulo Marques Rouxinol

Orientador: Mário Antônio Bica de Moraes

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP
para obtenção do título de Mestre em Física

Campinas, 28 de novembro de 2003

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes, IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Richard Landers, IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Steven Frederick Durrant, IPD/UNIVAP

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R767e Rouxinol, Francisco Paulo Marques
Estudo do processo de deposição de filmes de óxido de tungstênio obtidos por uma nova técnica de deposição / Francisco Paulo Marques Rouxinol. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Mário Antonio Bica de Moraes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

.....
1. Filmes finos. 2. Óxido de tungstênio. 3. Técnicas de deposição. 4. Eletrocromismo. I. Moraes, Mário Antonio Bica de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Study of the deposition process of tungsten oxide films obtained by a new deposition technique
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Thin films
 - 2. Tungsten oxide
 - 3. Deposition techniques
 - 4. Electrochromism
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Mário Antonio Bica de Moraes
 - Prof. Steven Frederick Durrant
 - Prof. Richard Landers
- **Data da defesa:** 28.11.2003

Dedico esta tese a meu pai, minha mãe,

meu avô

e a meus irmãos e familiares

Agradecimentos

Esta tese não poderia ter sido feita sem a ajuda de muitas pessoas e instituições às quais agradeço:

Ao meu orientador pela amizade e apoio durante todo o tempo de iniciação científica e tese mestrado;

Aos meus colegas de trabalho Steven, Cláudio e Rogério pela ajuda, amizade e companheirismo;

Aos meus amigos, sem os quais nada disso seria possível;

A todos os professores colegas e funcionários que ajudaram de alguma forma na conclusão deste trabalho;

Ao apoio financeiro do CNPq, Capes e Fapesp.

Resumo

Este trabalho descreve uma nova técnica de deposição de filmes finos de óxido de tungstênio e apresenta uma investigação sobre o processo de deposição e propriedades dos filmes. Os filmes foram obtidos em uma câmara de deposição a vácuo contendo um filamento de tungstênio aquecido por uma fonte de corrente alternada. O oxigênio era admitido na câmara usando um fluxômetro de massa. Os filmes eram formados em um substrato posicionado próximo ao filamento pelos precursores voláteis W_xO_y , formados na superfície aquecida do tungstênio pela reação entre o oxigênio e o tungstênio. A espessura dos filmes era medida com um perfilômetro e a taxa de deposição, R , foi determinada em função da temperatura do filamento, T_F , da pressão de oxigênio na câmara, P_{O_2} e da distância substrato-filamento, D . Um aumento no valor de R foi observado com o aumento de T_F de 1500 a 1950 K, mantendo-se P_{O_2} fixo. A taxa de deposição também mostrou um aumento quando P_{O_2} era aumentada de 0,8 para 2,1 Pa, para T_F fixo. Foi alcançada uma taxa de deposição de 93 nm/min para $T_F = 1950$ K e $P_{O_2} = 2.1$ Pa. Através do espectro de transmissão ultravioleta-visível dos filmes, o coeficiente de absorção e o gap óptico, E_G , foram determinados. Foi encontrado um valor médio de E_G de $3,56 \pm 0,08$ eV. As ligações químicas nos filmes foram investigadas usando-se espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier, tanto com luz não polarizada como polarizada, e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X. Os dados de espectroscopia infravermelha revelaram a presença de água nos filmes. A análise do pico de XPS W4f mostrou que os átomos de W estão no estado de valência W^{+6} , típica do tungstênio na estequiometria WO_3 . Através da análise dos filmes por espectroscopia de espalhamento Rutherford, foi determinada uma razão atômica média entre o oxigênio e tungstênio igual a $3,5 \pm 0,3$. A difração de raio-X mostrou que os filmes são amorfos. A análise por microscopia de varredura por elétrons mostrou que a superfície dos filmes era uniforme, enquanto as micrografias da seção retas dos mesmos revelaram um material sem estrutura e compacto. As propriedades eletrocromáticas dos filmes

foram estudadas pela intercalação de Li^+ em uma cela eletrolítica. Foram encontradas eficiências ópticas de 78 e $125 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ para 623,8 e 950 nm, respectivamente.

Abstract

This work describes a novel technique for the deposition of tungsten oxide thin films and reports an investigation on their deposition process and properties. The films were obtained in a vacuum deposition chamber fitted with a tungsten filament heated by an ac power supply. Oxygen was admitted into the chamber using mass flow meters. The films were formed on a substrate positioned near the filament from the volatile W_xO_y precursors generated on the heated filament surface from the reactions between oxygen and tungsten. Film thicknesses were measured using a profilometer and the deposition rate, R , was determined as a function of the filament temperature, T_F , pressure of oxygen in the chamber, P_{O_2} , and substrate-filament distance, D . An increase in the R -value was observed for T_F increasing from 1500 to 1950 K, for a fixed P_{O_2} . The deposition rate also increased for a P_{O_2} increase from 0.8 to 2.1 Pa, for a fixed T_F . Deposition rates as high as 93 nm/min was observed for $T_F = 1950$ K and $P_{O_2} = 2.1$ Pa. From the transmission ultraviolet-visible spectra of the films, the absorption coefficient and the optical gap, E_G , were determined. An average E_G -value of 3.56 ± 0.08 eV was found. The chemical bonds in the films were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. In the former, unpolarized and polarized infrared beams were employed. The infrared spectroscopy data revealed the presence of water in the films. Lineshape analyses of the W4f XPS peak showed that the W-atoms were in the W^{+6} valence state, typical of tungsten in the WO_3 stoichiometry. From Rutherford backscattering spectroscopy analysis of the films, an average O/W atomic ratio of 3.5 ± 0.3 was determined. X-ray diffraction revealed that the films were amorphous. Scanning electron microscopy analysis showed that the film surface was smooth and uniform, while the fracture micrographs of the film cross-section revealed a structureless and compact material. The electrochromic properties of the films were studied for Li^+ intercalation using an electrochemical cell. Coloration

efficiencies of 78 and 125 cm^2C^{-1} at wavelengths of 632,8 and 950 nm, respectively, were measured.

ÍNDICE ANALÍTICO

Capítulo 1. Introdução e Objetivos.....	i
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Os Filmes de Óxido de Tungstênio.	3
2.1.1. Descrição das Diversas Estruturas do Óxido de Tungstênio.3	
2.1.2. Técnicas de deposição	5
2.1.3. Microestrutura e Estrutura Cristalina.....	6
2.1.4. Composição Elementar e Química.....	8
2.1.5. Propriedades ópticas	10
2.1.6. Eletrocromismo	14
2.1.7. Aplicações tecnológicas do WO _x	16
2.2. Estudo da reação tungstênio-oxigênio	17
2.2.1. Caso de equilíbrio	18
2.2.2. Caso de Quase Equilíbrio	20
Capítulo 3. Técnicas de Caracterização	24
3.1. Perfilômetro	24
3.2. Espectroscopia infravermelha	25
3.3. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X.....	27
3.4. Espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford	29
3.5. Difratometria de Raios-X	31
3.6. Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível.....	33
3.7. Microscopia eletrônica de varredura	34
Capítulo 4. Metodologia	36
4.1. O sistema de deposição	36
4.2. A preparação de substratos	37
4.3. Procedimento de deposição	38
4.4. Caracterização dos filmes	39
4.4.1. Espessura e taxa de deposição	39
4.4.2. Análise por RBS.....	39
4.4.3. Análise por XPS	39

4.4.4. Análise por FTIR	40
4.4.5. Análise por XRD.....	40
4.4.6. Análise por MEV	40
4.4.7. Propriedades Ópticas.....	40
4.4.8. Eletrocromismo	41
Capítulo 5. Resultados e Discussão	42
5.1. Taxa de deposição	42
5.2. Estrutura Cristalina e Microestrutura dos Filmes.....	45
5.2.1. Microestrutura	46
5.2.2. Cristalinidade	47
5.3. Propriedades Ópticas.....	48
5.4. Estrutura Molecular	52
5.4.1. Análise por Espectroscopia no Infravermelho	52
5.4.2. Análise por Espalhamento Rutherford	54
5.4.3. Análise por espectroscopia de fotoelétrons por raio-X.....	55
5.4.4. Processo de deposição de WO _x : geração de precursores e formação dos filmes	57
5.5. Eletrocromismo	57
Capítulo 6. Conclusões e trabalhos futuros	60
6.1. Conclusões	60
6.2. Trabalhos futuros	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária da estrutura perovskita. A simetria octaédrica do WO_6 é enfatizada.....	3
Figura 2: Estrutura cristalina do WO_3 . Distâncias em nm. a, b, c representam os eixos, enquanto os pontos pretos a posição dos átomos de tungstênio e as circunferências os átomos de oxigênio.[3]	4
Figura 3: Arranjo atômico para o tungstênio cristalino: estruturas cúbica, tetragonal, hexagonal, pyrochlore. Os pontos indicam posições na estrutura cristalina, onde átomos estranhos àqueles do óxido podem se alojar (ver seção 2.1.6) [3].4	
Figura 4: Micrografia de varredura por elétrons da seção reta de um filme de WO_x depositado por sputtering. A barra horizontal corresponde a 1 μm [34].....	6
Figura 5: Difrátogramas de filmes de óxido de tungstênio depositados em diferentes temperaturas [35].	7
Figura 6: Espectro RBS de um filme de óxido de tungstênio depositado em carbono [37].	8
Figura 7: Espectro infravermelho de um filme de WO_x depositado em um substrato Si cristalino [44]	9
Figura 8: Espectro XPS do duplete W 4f do filme de óxido de tungstênio depositado por evaporação térmica .Adaptado de [3].	10
Figura 9: Índice de refração espectral e coeficiente de extinção para filmes de óxido de tungstênio [3].....	11
Figura 10: Índice de refração para filmes de WO_x depositados à temperatura ambiente (RT) e 150°C (linha tracejada) [3].	12
Figura 11: Gráfico de $\alpha h\omega$ em função da energia do fóton para filmes de WO_x evaporados, com a extrapolação linear para cálculo do gap óptico (linha tracejada) [30].	13
Figura 12: Gap ópticos para filmes de óxido de tungstênio depositados por evaporação térmica em substratos a diferentes temperatura [32]	14

Figura 13: Eficiência ótica em função do comprimento de onda de um filme de óxido de tungstênio obtido por evaporação térmica [46].	16
Figura 14: Gráfico de comparação entre o modelo de evaporação e os resultados experimentais [69].	22
Figura 15: Desenho do perfilômetro.	24
Figura 16: Esquema de alguns possíveis modos de vibração moleculares	26
Figura 17: Esquema de detecção para análise por XPS.	28
Figura 18: Esquema de detecção de RBS	29
Figura 19 : Incidência e reflexão de raios-x por dois planos cristalinos adjacentes. θ é o ângulo de incidência, d é o espaçamento interplanar.	31
Figura 20: Esquema de um difratômetro θ - 2θ . θ é o ângulo de difração, T e a fonte de raio-X, D o detector, O o eixo de rotação, C a amostra e A um cristal de grafite.	32
Figura 21: Exemplo de gráfico da transmitância em função do comprimento de onda	33
Figura 22: Representação esquemática do arranjo experimental dentro da câmara: F – filamento feito de um fio de tungstênio enrolado em forma de mola, S - substrato; SH – porta-substrato; TC – termopar.	36
Figura 23. Taxa de deposição em função da temperatura do filamento para vários valores de pressão na câmara, e uma distância filamento-substrato de 30 mm. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico. As linhas ligando os pontos servem apenas como um guia para os olhos e não uma tendência para o gráfico.	42
Figura 24: Taxa de deposição em função da pressão na câmara para diferentes temperaturas de filamento, e $D = 30\text{mm}$. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico. As linhas ligando os pontos servem apenas como um guia para os olhos e não uma tendência para o gráfico.	43
Figura 25: Taxa de deposição em função da distância substrato-filamento para $T_F=1840\text{ K}$ e $P_{O_2}=1.4\text{ Pa}$. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi	

- apresentada no gráfico. A linha serve apenas como um guia para os olhos e não uma tendência para o gráfico. 44
- Figura 26. Gráfico da taxa de deposição em função do tempo de uso do filamento para $T_F = 1840$ K e $P_{O_2} = 1.4$ Pa. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico. 45
- Figura 27. Micrografia de fratura de um filme depositado nas seguintes condições: $T_F = 1840$ K, $P_{O_2} = 1.4$ Pa, $D = 30$ mm. 46
- Figura 28. Difratoograma de um filme de WO_x depositado em um substrato de silício monocristalino. Os picos existentes são devidos ao substrato de Si. 47
- Figura 29. Transmitância óptica em função do comprimento de onda do fóton para filmes depositados a uma temperatura de filamento de 1840 K e diferentes pressões de oxigênio 48
- Figura 30. Gráfico do coeficiente de absorção em função do número de onda para $T_F = 1840$ K e diferentes P_{O_2} 50
- Figura 31. Gráfico de Tauc em função da energia do fóton incidente para uma temperatura de filamento de 1840 K e diferentes P_{O_2} 51
- Figura 32: Espectro de FTIR adquirido com um ângulo de incidência de 10° usando luz não polarizada e p-polarizada (a) e em vários ângulos de incidência usando luz p-polarizada (b). 53
- Figura 33: Espectro de RBS de um filme depositado $T_F = 1840$ K e $P_{O_2} = 0,8$ Pa. 54
- Figura 34: Espectro XPS do nível de carvão W4f do tungstênio. A linha representa o ajuste nos dados experimentais (quadrados), feito com duas curvas gaussianas. 56
- Figura 35: Variação da absorvância óptica devido ao efeito eletrocromico em um filme de óxido de W, obtida aplicando-se diferentes potenciais catódicos (0,0 V e potenciais negativos) e anódicos. O efeito é reversível, ou seja, após escurecido, pode-se retornar ao espectro original do filme (CD), aplicando-se potenciais iguais a +0,175 ou +0,180 V. 58
- Figura 36: Eficiência eletrocromica de coloração η , no intervalo de 370 a 1000 nm, para filmes WO_x depositados à diferentes temperaturas do filamento (mantendo-

se a pressão da câmara constante em 1,1 Pa). Os filmes foram coloridos aplicando-se correntes de +8,0 e +10,0 μA em uma cela eletroquímica..59

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Valores do gap óptico para filmes depositados nas seguintes condições: $T_F = 1840$ K , $D = 30$ mm diferentes P_{O_2}	50
Tabela II: Razão atômica O/W e H/W determinada por RBS para filmes depositados a $T_F = 1840$ K e varias pressões de oxigênio.....	55
Tabela III: Razão atômica (O/W) determinada para filmes depositados a $P_{O_2} = 1.6$ Pa e diferentes T_F	55

Capítulo 1. Introdução e Objetivos

Os filmes de óxido de tungstênio (WO_x) apresentam propriedades estruturais, elétricas e ópticas notáveis, que os tornam interessantes tanto do ponto de vista da ciência fundamental como tecnológica. Eles encontram aplicações em dispositivos eletrocromicos [1-3], pois suas propriedades ópticas mudam, de modo reversível e persistente, quando íons de Li^+ ou H^+ são intercalados no material por um processo eletrolítico. Sendo um semicondutor, a adsorção de algumas espécies químicas produz mudanças de condutividade elétrica, tornando esses materiais úteis como sensores de gás [4]. Esse material é também promissor como material de eletrocatalise [5] e como material de catodos em baterias de lítio [6].

Filmes de WO_x podem ser preparados por uma grande variedade de técnicas de deposição, produzindo materiais com diferentes propriedades [2]. As seguintes técnicas têm sido usadas: evaporação térmica [7], sputtering [8], deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) [1], deposição química de vapor (CVD) [9], eletrodeposição [10] e sol-gel [11].

No início de 2002, uma nova técnica de deposição para obtenção de óxidos metálicos foi desenvolvida no Laboratório de Processos de Plasma do Instituto de Física Gleb Wataghin, chamada de deposição de óxidos de metal por filamento quente (“hot filament metal oxide deposition” – HFMOD), apresentando bons resultados para a deposição de filmes de óxido de tungstênio e molibdênio. Nesta técnica, um filamento de metal é aquecido resistivamente numa câmara de vácuo na presença de uma atmosfera rarefeita de oxigênio. Assim, espécies de óxidos são formadas na superfície do filamento, devido à reação do metal com o oxigênio. Devido à alta temperatura do filamento, as espécies se volatilizam e subsequentemente se condensam em um substrato posicionado próximo ao filamento, formando o filme.

Este trabalho é voltado para o estudo do processo de deposição, morfologia, cristalinidade, estrutura molecular e propriedades ópticas de filmes de WO_x depositados por HFMOD. Ele é apresentado da seguinte forma: no Capítulo 2 é feita

uma revisão sobre a estrutura cristalina do WO_x e de suas aplicações além dos métodos de obtenção de filmes de WO_x e de algumas propriedades e estruturas importantes destes filmes, principalmente aquelas abordadas nesta tese. Ainda no Capítulo 2 são discutidas, com base na literatura existente, as reações do tungstênio com o oxigênio, e a taxa de evaporação dos óxidos resultantes, pois estes aspectos são importantes no método HFMOD. No Capítulo 3 é apresentada uma descrição das técnicas de caracterização utilizadas nos filmes de nosso trabalho, enquanto que no Capítulo 4 é feita uma descrição detalhada da câmara de deposição, e os diversos procedimentos experimentais de tratamento de dados que usamos no trabalho. O Capítulo 5 é voltado para exposição e discussão dos resultados e comparações com aqueles obtidos em outros trabalhos. Finalmente o Capítulo 6 é o resumo dos resultados mais importantes deste trabalho.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Os Filmes de Óxido de Tungstênio.

2.1.1. Descrição das Diversas Estruturas do Óxido de Tungstênio.

Há um grande interesse nas estruturas cristalinas do óxido de tungstênio, devido aos diversos modos de ligação dos blocos octaédricos de WO_6 . A estrutura do octaedro de WO_6 é mostrada na Figura 1.

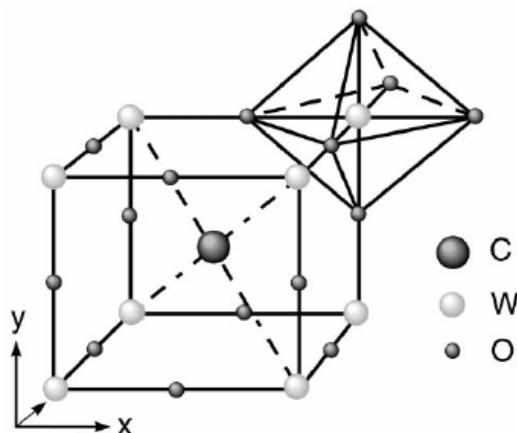


Figura 1: Célula unitária da estrutura perovskita. A simetria octaédrica do WO_6 é enfatizada.

O átomo central, C, na célula unitária está ausente, e corresponde a um defeito na estrutura perovskita do WO_3 . Os cristais de WO_3 normalmente possuem esta estrutura. Os átomos de tungstênio no centro do octaedro possuem estado de oxidação W^{+6} . No caso ideal, os octaedros estão ligados pelos vértices, como está esquematizado na Figura 2.

Os óxidos de tungstênio possuem a tendência a formar fases substequiométricas, conhecidas como fases de Magneli, formando defeitos na estrutura cristalina dita ideal [3]. Na Figura 3 são mostrados 4 tipos diferentes de estruturas cristalinas, e a posição do átomo ausente. Estas estruturas são importantes nas propriedades eletrocrômicas deste material, pois devido ao tamanho dos defeitos, eles podem acomodar íons em seu interior, servindo como locais para intercalação e desintercalação de íons [12].

2.1.2. Técnicas de deposição

Várias técnicas de deposição são usadas para a preparação de filmes de WO_x , produzindo materiais com diferentes propriedades, dependendo da técnica e condições usadas na deposição. Algumas das técnicas usadas são:

- Evaporação térmica é uma das técnicas mais usadas para deposição de filmes de WO_x [3]. É normalmente feita usando-se WO_3 em pedaços que são aquecidos em vácuo a temperaturas maiores que 1200 K. A essa temperatura, espécies químicas sublimam (principalmente WO_2 , WO_3 , W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12}). A condensação das espécies sublimadas acontece no substrato formando o filme. Esta técnica apresenta poucas possibilidades de variação nos parâmetros de deposição. As principais variáveis são a temperatura do substrato, a pressão total na câmara e distância do substrato à fonte de vapor.
- Sputtering de alvos de tungstênio em plasmas de argônio e oxigênio, [13-15]. O filme é formado pela reação do tungstênio metálico com o oxigênio do plasma na superfície do substrato ou no próprio plasma. Também há o sputtering de alvos de WO_2 ou WO_3 em plasmas de Ar e Ar + O_2 .
- Deposição a vapor químico (CVD). É feita uma pirólise ou pirólise por spray de uma solução que contenha tungstênio em substratos já aquecidos. As soluções mais comuns são $\text{W}(\text{CO})_6$, [16-18], ou WCl_6 em solvente orgânico, [19-21], e soluções de $\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ [22].
- Deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD). Nesta técnica a reação de CVD é feita com ajuda do plasma, o qual contém gases ou vapores que possuam tungstênio formando os precursores do filme. Esta técnica permite altas taxas de deposição em substratos à baixa temperatura. Por esta técnica podem ser depositados filmes de WO_x utilizando WF_6 e O_2 em uma descarga de plasma a pressões menores que 100 Pa [23].

- Sol-Gel de soluções coloidais por “dip coating”, “spin coating” ou “spraying”. O óxido coloidal é obtido através da condensação ou então acidificação por um sal aquoso, ou por hidrólise de um organometálico. O filme de óxido de tungstênio é obtido, após a deposição, por tratamento térmico e obtenção de um estado cristalino. Muitas soluções são empregadas com sucesso neste processo, como por exemplo Na_2WO_4 [24, 25], WOCl_4 [26] e $\text{W}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_6$ [27].

2.1.3. Microestrutura e Estrutura Cristalina.

Alguns resultados de estudos dos filmes de WO_x por microscopia eletrônica de varredura de elétrons da seção reta do filme mostram que eles podem apresentar uma estrutura colunar conforme mostra a Figura 4. As colunas possuem um diâmetro de 20 nm, para filmes com uma espessura de 500 nm, apresentando-se bastante homogêneos [34]. Este tipo de estrutura é típico de deposições em que o crescimento do filme acontece por vapores direcionais. A inclinação das colunas é devida à incidência oblíqua dos precursores de formação do filme.

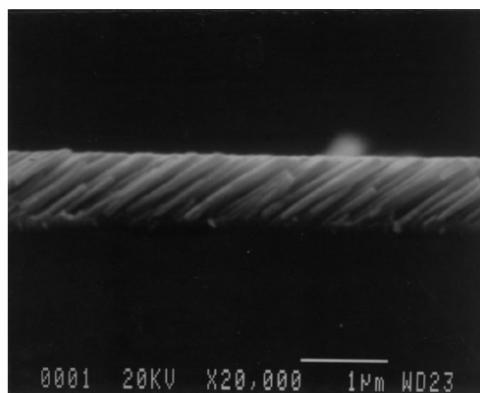


Figura 4: Micrografia de varredura por elétrons da seção reta de um filme de WO_x depositado por sputtering. A barra horizontal corresponde a 1 μm [34].

A Figura 5 mostra alguns dados típicos para a difração de raio-X no modo θ - 2θ para filmes de WO_x depositados por evaporação térmica. Os filmes são amorfos para uma temperatura de substrato durante a deposição, T_s , menor que 340°C , mostrando uma banda de difração entre 20 e 40 graus, característica de uma fase amorfa. Para

$T_s = 370^\circ\text{C}$, dois picos aparecem, correspondentes às linhas de difração de Bragg do cristal de WO_3 dos planos (200), (020), (001), (021) e (201) [35,

36]. Dados de raio-X para filmes obtidos por evaporação térmica, com tratamento térmico pós deposição a temperaturas menores que 350°C mostram que eles são amorfos, enquanto a temperaturas maiores que 350°C há cristalização [35].

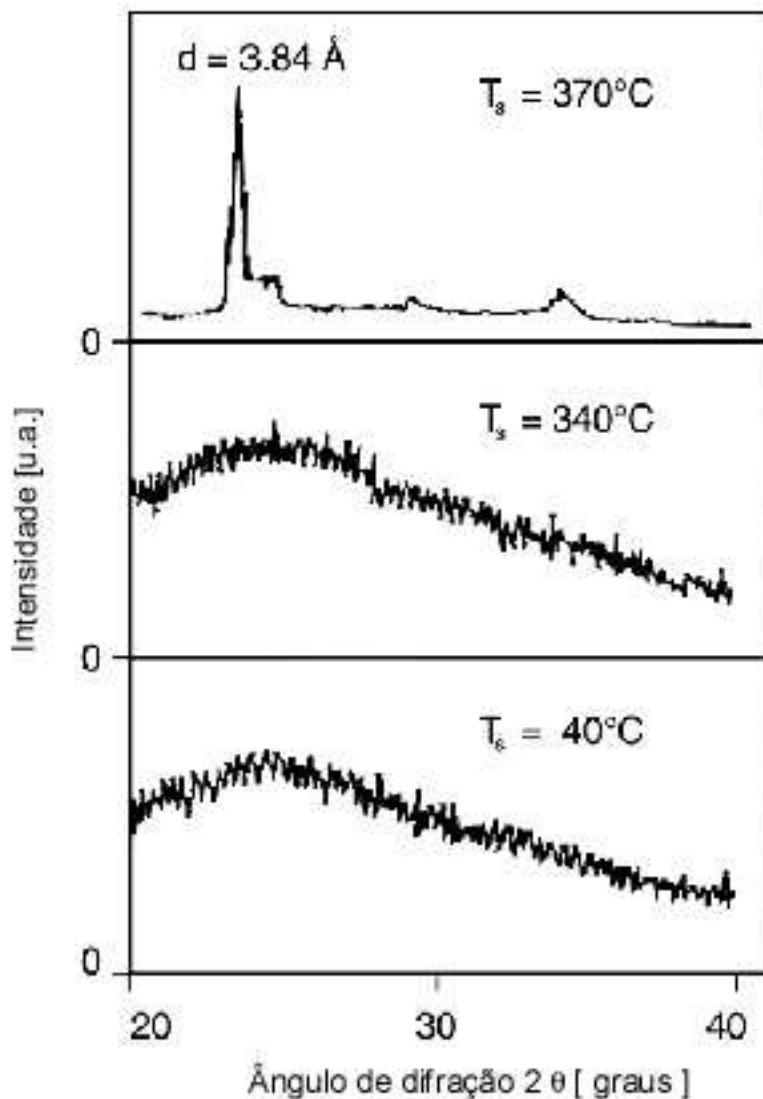


Figura 5: Difratomogramas de filmes de oxido de tungstênio depositados em diferentes temperaturas [35].

2.1.4. Composição Elementar e Química

Estudos dos filmes de WO_x são também feitos pela técnica denominada de espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (RBS) que permite identificar os elementos químicos nos filmes e determinar suas concentrações. Um exemplo é mostrado na Figura 6 no qual um espectro de um filme de WO_x , com 500nm de espessura, depositados em substratos de carbono por evaporação térmica. A estequiometria encontrada para o filme é $\text{WO}_{3,4}\text{H}_{1,1}$ [37]. A presença de hidrogênio é devida a incorporação de água conforme mostram os resultados de espectroscopia infravermelha apresentados a seguir.

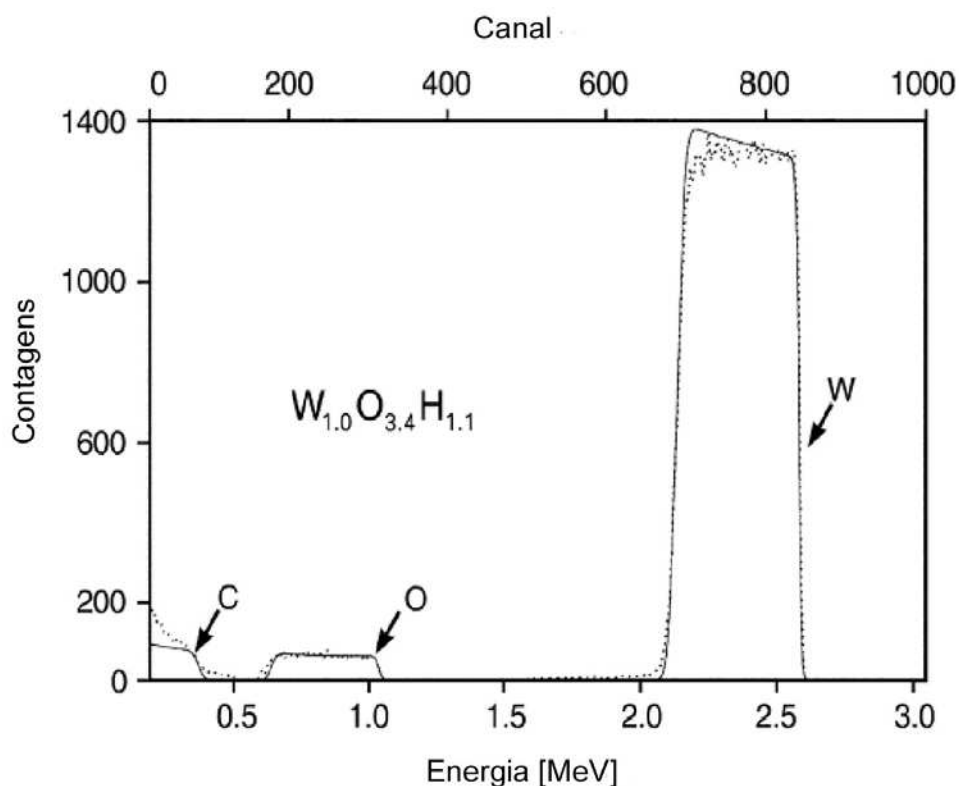


Figura 6: Espectro RBS de um filme de óxido de tungstênio depositado em carbono [37].

A Figura 7 é um espectro infravermelho de um filme depositado por evaporação térmica, e mostra um pico em 800cm^{-1} do WO_3 [39]. A incorporação de água no filme é observada pelas bandas em 3400cm^{-1} interpretada como o estiramento O-H da água [39, 40], e uma banda menos intensa em 1600cm^{-1} , associada a vibração assimétrica

H-O-H [39, 40]. A absorção de água foi investigada em função do tempo de armazenagem na atmosfera em vários trabalhos [38, 41]. Como mostra a Figura 7 o pico em 1600 cm^{-1} teve um crescimento nos primeiros dias, mas depois se manteve constante. O pico em 3400 cm^{-1} apresentou um crescimento contínuo com o tempo. Este resultado mostra que a concentração de grupos OH aumenta, enquanto que a quantidade de água adsorvida fisicamente entra em equilíbrio em alguns dias. Dois diferentes tipos de posições de adsorção são postulados para as moléculas de água. Para uma delas é proposta a posição entre os octaedros WO_6 , ou seja, dentro do cluster. O segundo mecanismo é a adsorção de água nas superfícies internas do filme. A presença de água no filme sugere que a estequiometria, obtida por espalhamento Rutherford, além de hidrogênio, contém oxigênio proveniente da água.

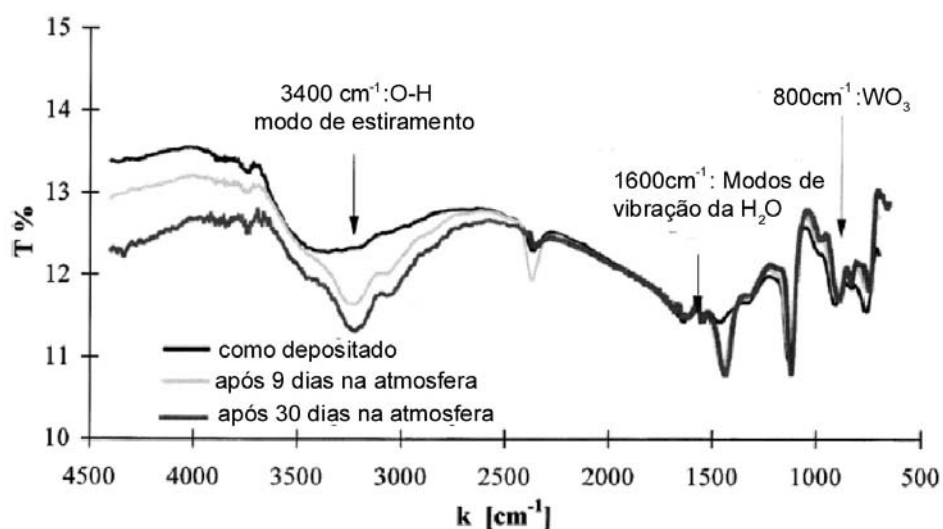


Figura 7: Espectro infravermelho de um filme de WO_x depositado em um substrato Si cristalino [44]

Na Figura 8, temos um espectro de fotoelétrons de raio-X, de um filme de WO_x obtido pela técnica de evaporação térmica. Pela análise dos espectros concluímos que os filmes não estão completamente oxidados. Observa-se que o pico duplete dominante, $\text{W}4f$, com o pico $\text{W}4f_{7/2}$ em 35,85 eV, se estende por valores de energias de ligação que indicam que a superfície do WO_x contém W no estado de oxidação W^{+5} [42].

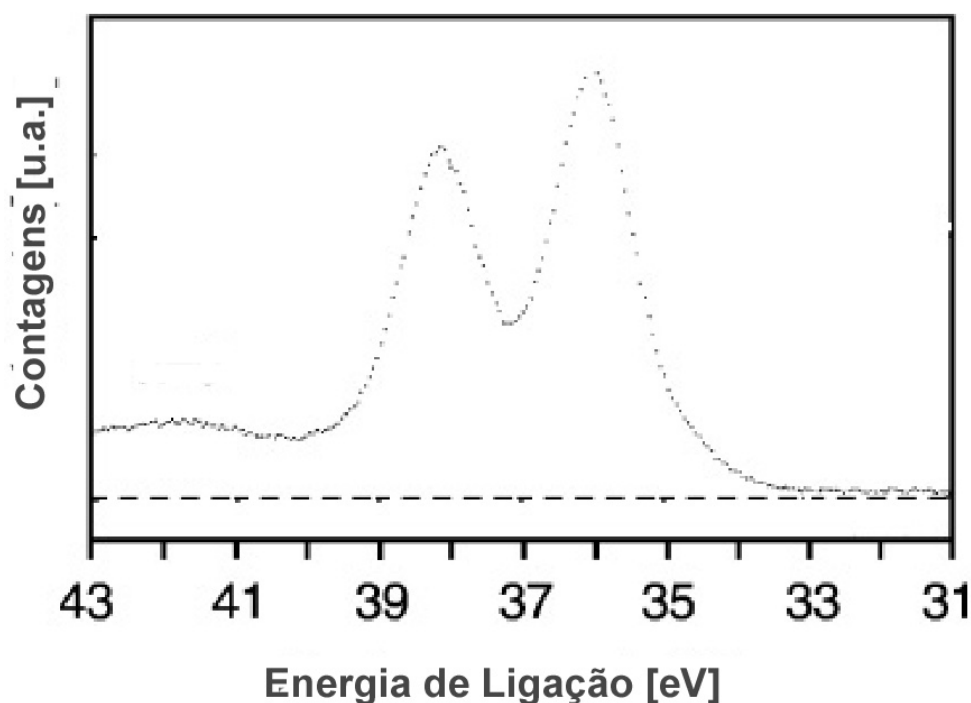


Figura 8: Espectro XPS do duplete W 4f do filme de óxido de tungstênio depositado por evaporação térmica .Adaptado de [3].

2.1.5. *Propriedades ópticas*

O índice de refração, n , e o coeficiente de extinção, k , na região do ultravioleta (UV), visível (VIS), e infravermelho próximo (NIR), dependem das condições de deposição e dos processos pós-deposição, como por exemplo o tratamento térmico.

Na Figura 9 temos o índice de refração e o coeficiente de extinção para filmes depositados por evaporação térmica em substratos de vidro à temperatura ambiente [3]. O valor de n de 1,97 é obtido para um comprimento de onda, λ , de 550 nm. O coeficiente de extinção apresenta um crescimento com o comprimento de onda; mesmo assim, os filmes ainda apresentam uma fraca absorção na região do NIR.

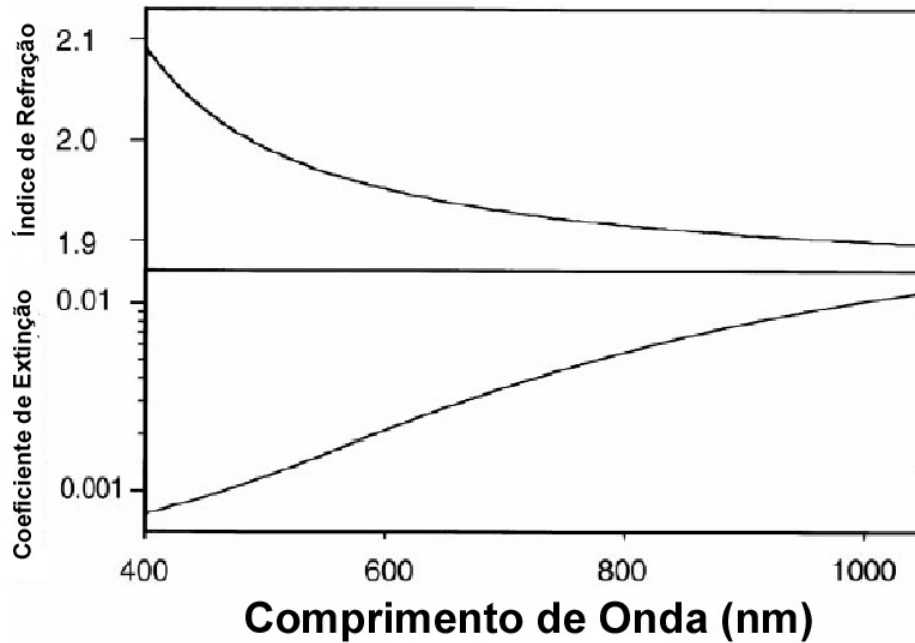


Figura 9: Índice de refração espectral e coeficiente de extinção para filmes de óxido de tungstênio [3]

A influência da temperatura de substrato durante a deposição é mostrada na Figura 10, que apresenta o espectro do índice de refração para filmes depositados por evaporação térmica a temperatura ambiente e a $T_S = 150^\circ\text{C}$. Para uma temperatura de substrato maior, para um mesmo valor de λ , o índice de refração apresenta um aumento. Um comportamento similar é verificado para filmes depositados por sputtering [28].

A absorção óptica na região do UV, pode ser caracterizada pelo gap óptico, E_G , do semiconductor. E_G pode ser obtido pela equação

$$\alpha\eta\omega \sim (\eta\omega - E_G)^\eta \quad (1)$$

onde $\alpha=4\pi k/\lambda$ é o coeficiente de absorção, ω é a frequência angular do fóton incidente e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , η depende do tipo de transição predominante [29]. Especificamente, η pode ser igual a $1/2$, $3/2$, 2 e 3 , para transições que são permitidas diretamente, proibidas diretamente, permitidas indiretamente e proibidas indiretamente, respectivamente [29, 31]. Na Figura 11 temos o gráfico de

$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \times E$, onde E é a energia do fóton incidente, para um filme de WO_x depositado por evaporação térmica.

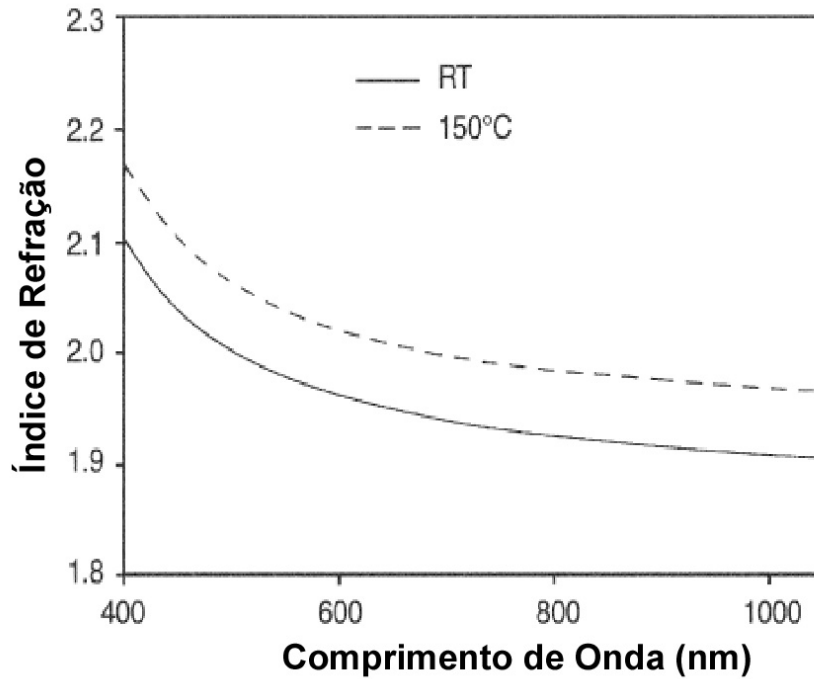


Figura 10: Índice de refração para filmes de WO_x depositados à temperatura ambiente (RT) e 150°C (linha tracejada) [3].

A relação dada pela equação (1) é verificada pelos dados experimentais quando $\eta = 2$, indicando uma transição permitida indireta. A extrapolação linear para $\alpha\hbar\omega$ mostra um $E_G \approx 3,25$ eV [30]. Assim como o índice de refração, E_G também depende das condições de deposição.

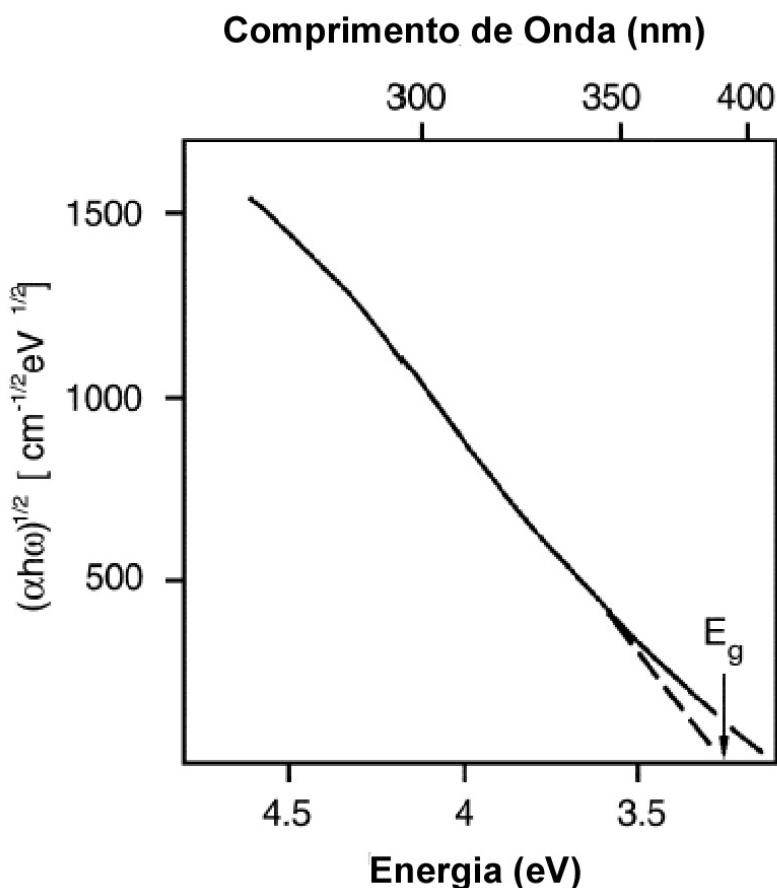


Figura 11: Gráfico de $\alpha h\omega$ em função da energia do fóton para filmes de WO_x evaporados, com a extrapolação linear para cálculo do gap óptico (linha tracejada) [30].

A Figura 12 mostra o valor de E_G para diferentes temperaturas de substrato, T_S , durante a deposição. Vemos que o valor do E_G diminui com o aumento da temperatura [32]. A forte queda no E_G para $T_S > 300^\circ\text{C}$ indica que a cristalização causa um estreitamento da banda. Este efeito é provavelmente associado com a mudança de estrutura cristalina do filme, de uma estrutura de nanocristais de grãos extremamente finos de configuração hexagonal para um arranjo atômico de grãos grandes de configuração monoclinica. Outra interpretação é que o confinamento quântico nos agrupamentos semicondutores causa um alargamento da banda nos filmes amorfos [33].

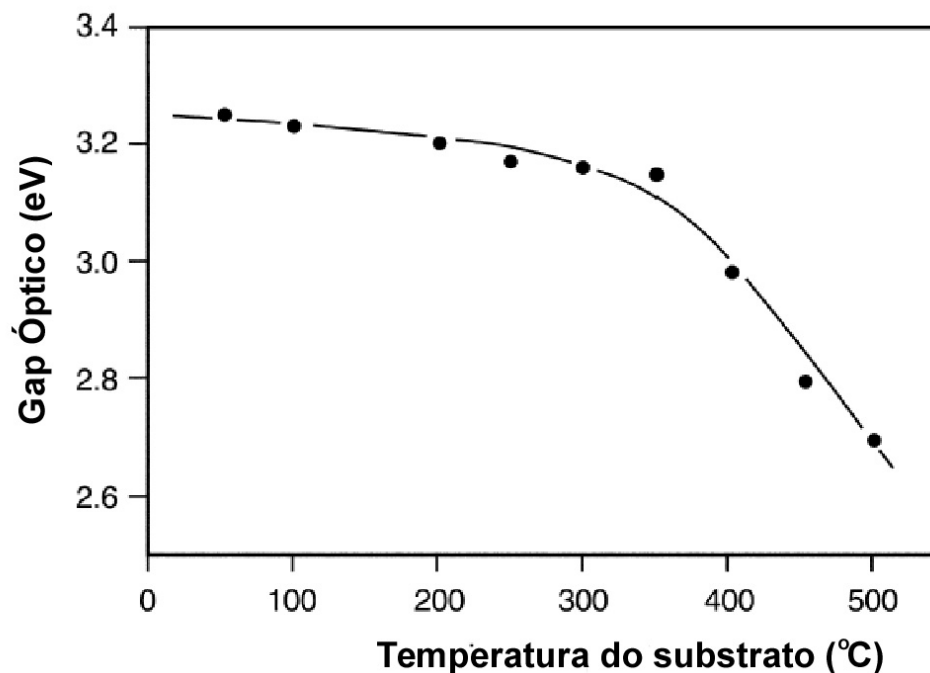


Figura 12: Gap ópticos para filmes de óxido de tungstênio depositados por evaporação térmica em substratos a diferentes temperatura [32]

2.1.6. Eletrocromismo

Um material eletrocromico é caracterizado por sua habilidade de sustentar mudanças reversíveis e persistentes em suas propriedades ópticas quando íons metálicos são eletroquimicamente intercalados em seu interior. O fenômeno de eletrocromismo está presente nos filmes de WO_x , e esse material permanece o mais promissor candidato a dispositivos eletrocromicos [1].

O fenômeno de eletrocromismo nestes filmes pode ser descrito inicialmente pela reação



com $M^+ = H^+, Li^+, Na^+, \text{ ou } K^+$, e e^- denotando elétrons. Assim quando WO_x , que é transparente como filme fino, incorpora elétrons e íons ele pode ser transformado em um material com propriedades ópticas radicalmente diferentes, como a mudança na absorção óptica na região do visível. As propriedades de eletrocromismo encontradas

nos filmes de WO_x estão fortemente ligadas às condições de deposição e aos parâmetros característicos do filme como a estrutura, estequiometria, condição das ligações químicas e incorporação de água no filme [43, 44].

Um importante parâmetro usado para discriminar entre os diferentes materiais e filmes eletrocromicos é a eficiência óptica, CE, expressa em cm^2C^{-1} . Para se obter este valor é necessário conhecer a carga total ejetada e injetada no material, por unidade de área, Q, e a mudança na densidade óptica, δOD . Tanto CE e δOD são quantidades dependentes do comprimento de onda. A transmitância do filme na fase transparente, $T_o(\lambda)$, e a transmitância do filme na fase de coloração $T_c(\lambda)$, precisam ser conhecidas para determinar δOD , que pode ser calculada pela equação

$$\delta\text{OD}(\lambda) = A_c - A_o \quad (3)$$

onde $A_c = -\log(T_c)$ e $A_o = -\log(T_o)$ são as absorvâncias ópticas na fase de coloração e na fase transparente, respectivamente.

A mudança em δOD é relacionada com o transporte de carga Q, e através das duas quantidades, CE pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\text{CE}(\lambda) = \frac{\delta\text{OD}(\lambda)}{Q} \quad (4)$$

A eficiência ótica é um número independente da espessura do filme, porque δOD e Q dependem da mesma forma na espessura do filme.

Na Figura 13 temos um gráfico da eficiência ótica de um filme de WO_x amorfo, depositado por evaporação térmica [46]. É postulado que filmes amorfos apresentam o máximo de CE para uma energia do fóton de $\approx 1,3$ eV, e $\text{CE} = 40 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ a 550 nm [3]. Filmes cristalinos com tratamento térmico a $T_a = 400^\circ\text{C}$ possuem CE menores na região do visível, CE maiores na região do infravermelho [46]. Por exemplo altos CEs foram obtidos na região do infravermelho em filmes depositados por sputtering [46]. Mas também há alguns resultados de filmes que exibem $\text{CE} \approx 260 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ a 633 nm [95].

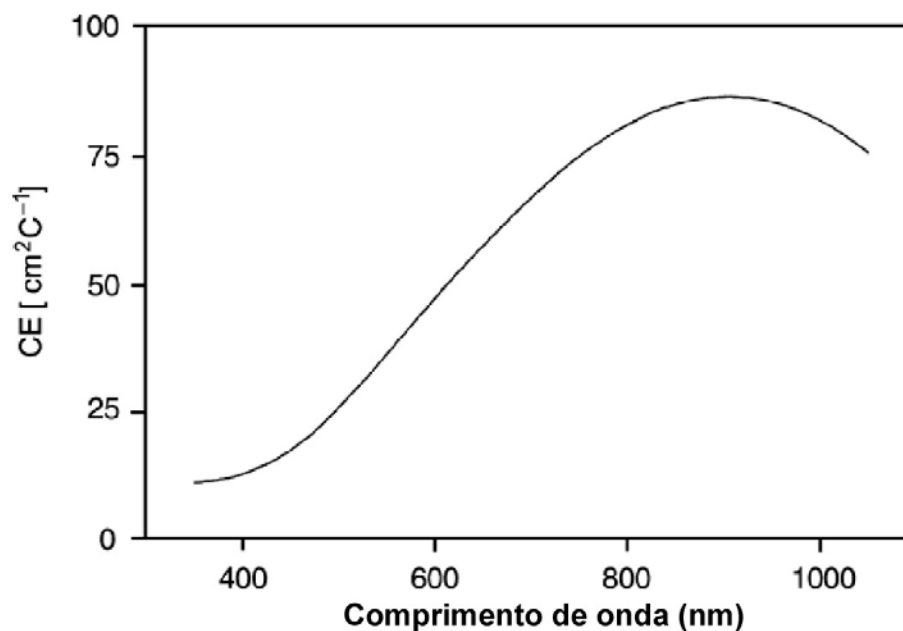


Figura 13: Eficiência ótica em função do comprimento de onda de um filme de óxido de tungstênio obtido por evaporação térmica [46].

2.1.7. Aplicações tecnológicas do WO_x

O desenvolvimento de material em que suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas, possam ser modificadas, através do controle de processos físicos e químicos é geralmente de grande importância do ponto de vista tecnológico e de ciência fundamental. Os filmes de óxido de metais de transição apresentam essa característica, sendo suas propriedades objeto de estudos; principalmente o óxido de tungstênio (WO_x), por apresentar muitas das características presentes em outros óxidos.

Os processos químicos e físicos que ocorrem nesses materiais são de grande interesse no ponto de vista de ciência fundamental, por envolver transporte iônico e eletrônico, formação de centros de cor, efeitos de barreira em interface, entre outros, necessitando de conhecimentos fundamentais em física e química do estado sólido, tecnologia e ciência de filmes finos, física de interfaces e superfície, principalmente em gases, líquidos e sólidos, eletroquímica, técnicas de caracterização, física de polímeros, termodinâmica e física estatística. [3]

Do ponto de vista tecnológico, o controle da absorção, transmissão e reflexão da luz é de grande importância, devido ao seu alto potencial de aplicação. Dispositivos feitos com esses materiais podem ter suas características ópticas modificadas em função da temperatura, intensidade de radiação, potencial externo aplicado. Deste modo é possível utilizar estes dispositivos no controle da passagem de radiação em janelas de edifícios e carros mantendo a temperatura e luminosidade controladas, podendo reduzir os custos em resfriamento e aquecimento de edifícios em até 50% [47], espelhos retrovisores de carros, onde um sistema automático pode variar continuamente e sem muito gasto de energia a reflexão em um espelho, mantendo o contraste da imagem [48, 49], em “displays”, que em comparação com cristais líquidos possuem a vantagem do alto contraste óptico independente do ângulo de visão [3], em sensores ou detectores de gases como H_2S [51], NO_x [50], CO_2 [52], NH_3 [53], H_2 [54], e sensores com vários materiais [55], aplicação em sensores de pH [56], células solares [57, 58]. Dispositivos com refletância especular [59], refletância difusa [60], para displays de informação sem emissão de luz, e emissão térmica [61], no controle térmico de veículos. Efeitos de fotocromismo na região do ultravioleta [62, 63] e termocromismo causado por aquecimento por pulsos de laser também foram estudados [64]. A coloração destes filmes também é possível por efeitos mecânicos como ultra-som [65], piezoelétricos [66], e agitação mecânica [67]. Também é possível se obter mudança de coloração por implantação iônica [68].

2.2. Estudo da reação tungstênio-oxigênio

O método HFMOD é baseado na reação do oxigênio com os átomos de um filamento de tungstênio aquecido, e na evaporação dos óxidos voláteis formados na superfície do filamento. Desta forma os óxidos formados e a taxa de evaporação de cada um deles é muito importante para o entendimento do processo de formação do filme.

O objetivo desta seção é apresentar o resultado de um trabalho no qual se estudou a reação de tungstênio aquecido com oxigênio à baixa pressão e a taxa de evaporação das espécies voláteis formadas no processo.

O estudo da reação de gases com sólidos a altas temperaturas e baixas pressões foi objeto de vários trabalhos devido a importância da reação em sistemas de força e propulsão, vôo em altas velocidades e reentrada na atmosfera, lâmpadas incandescentes e de arco, e também na síntese de materiais por deposição a vapor químico (CVD) [69].

Nesta seção vamos descrever um modelo teórico aproximado para a taxa de evaporação das espécies voláteis formadas na superfície de um filamento de tungstênio aquecido resultante da reação tungstênio-oxigênio a pressões suficientemente baixas para que as reações na fase gasosa sejam desprezadas. O modelo é apresentado no trabalho de Batty e Stickney [69]. Devido à dificuldade de se trabalhar com modelos cinéticos individualizados para cada um dos passos da reação gás-metal, um modelo termodinâmico foi usado por simplificação. A análise é baseada em um modelo de equilíbrio termodinâmico, que é modificado para poder descrever o caso real, no qual a temperatura do O_2 e do tungstênio são diferentes. Inicialmente vamos descrever o modelo no caso do equilíbrio e fazer depois as mudanças para o caso de quase-equilíbrio.

Na seção 2.2.1 vamos mostrar o caso de equilíbrio termodinâmico, enquanto que na seção 2.2.2 será feita a análise para o caso de quase-equilíbrio.

2.2.1. Caso de equilíbrio

Vamos assumir um sistema em equilíbrio termodinâmico, a uma temperatura T , constituído por uma superfície de tungstênio exposta a oxigênio.

As reações do tungstênio com o oxigênio podem ser expressas pela seguinte relação estequiométrica:



onde os índices s e g designam a fase sólida e gasosa respectivamente, e W_xO_y representa os vários óxidos de tungstênio, o oxigênio molecular (se $x = 0$ e $y = 2$), atômico (se $x = 0$ e $y = 1$) e tungstênio (se $y = 0$).

Em vista da equação (5), podemos relacionar as pressões parciais das espécies químicas no sistema com sua entropia, $\Delta S_{W_xO_y}^0$, e entalpia de formação, $\Delta H_{W_xO_y}^0$, com a constante de equilíbrio químico $K_{W_xO_y}$, pela relação:

$$K_{W_xO_y} = \frac{p_{W_xO_y}}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}y}} = \exp\left(\frac{-(\Delta H_{W_xO_y}^0 - T\Delta S_{W_xO_y}^0)}{RT}\right) \quad (6)$$

onde R é a constante universal dos gases, e $p_{W_xO_y}$, e p_{O_2} são a pressão parcial do óxido de tungstênio e do oxigênio, respectivamente.

Outra equação importante neste estudo é:

$$p = \sum p_i \quad (7)$$

que relaciona a pressão total no sistema, p, com a pressão parcial de cada uma das espécies químicas, p_i .

Nesta parte queremos encontrar a pressão parcial de cada espécie química do sistema. Supondo que haja n óxidos de tungstênio no sistema, e que a equação (6) seja aplicada a cada um deles, teremos n equações e conseqüentemente n incógnitas. Mas como p_{O_2} também não é conhecida temos n+1 incógnitas. Para termos um sistema completo de equações usamos também a equação (7).

Com o sistema formado pelas n equações (6) para cada óxido de tungstênio e a equação que relaciona p_i com p podemos encontrar a pressão parcial no equilíbrio de cada uma das espécies químicas no sistema, conhecendo T, p, a entalpia e a entropia de formação, cujos valores estão listados nas tabelas JANAF [70].

Para relacionar a pressão parcial de uma espécie química com a sua taxa de evaporação R_i (número de espécies químicas, i, evaporadas por unidade de tempo por unidade de área) vamos utilizar o parâmetro de impacto, Z_i (número de colisões por unidade de área por unidade de tempo).

Inicialmente vamos relacionar p_i com Z_i usando a equação:

$$Z_i = \frac{\bar{p}_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (8)$$

onde M_i é a massa molecular da espécie i .

Agora vamos relacionar Z_i com R_i . Para isso vamos antes definir a probabilidade de adesão, ξ_i , de uma espécie após uma colisão com uma superfície, pela equação

$$\xi_i = \frac{\Gamma_i}{Z_i} \quad (9)$$

onde Γ_i é a taxa de adsorção (número de espécies químicas adsorvidas por unidade de área por unidade de tempo).

Como estamos considerando um sistema em equilíbrio termodinâmico, há uma conservação da massa total da fase gasosa. Para que isso ocorra Γ_i deve ser balanceada por R_i :

$$\begin{aligned} R_i &= \Gamma_i \\ &= \xi_i Z_i \\ &= \xi_i \frac{\bar{P}_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \end{aligned} \quad (10)$$

Substituindo a equação (10) na equação (6), temos a relação entre R_i e $K_{W_xO_y}$.

$$K_{W_xO_y} = (2\pi RT)^{\frac{1}{2}(1-\frac{y}{2})} \left(\frac{M_{W_xO_y}}{M_{O_2}^{\frac{y}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\xi_{W_xO_y}^{-1} R_{W_xO_y}}{\left(\xi_{O_2}^{-1} R_{O_2} \right)^{\frac{y}{2}}} \right] \quad (11)$$

2.2.2. Caso de Quase Equilíbrio

A aproximação para o quase equilíbrio é necessária porque a temperatura do oxigênio, T' , (~ 300 K) é diferente da temperatura da superfície de tungstênio. Para podermos usar o tratamento de equilíbrio vamos assumir que as moléculas de oxigênio podem ser divididas em duas classes: uma consistindo das moléculas que entram em equilíbrio termodinâmico com a superfície, e a segunda consistindo das moléculas que não entram em equilíbrio termodinâmico, e são apenas espalhadas pela superfície sem sofrerem mudança química.

O número de moléculas de oxigênio por unidade de área por unidade de tempo que entra em equilíbrio com a superfície, ξ'_{O_2} , é dada pela equação:

$$\begin{aligned}\Gamma'_{O_2} &= \xi'_{O_2} Z'_{O_2} \\ &= \xi'_{O_2} \frac{P'_{O_2}}{\sqrt{2\pi M_{O_2} RT'}}\end{aligned}\quad (12)$$

onde a apóstrofe designa que a quantidade está em uma temperatura diferente da temperatura da superfície do filamento. Como o número de átomos de oxigênio adsorvido por unidade de área por unidade de tempo é igual ao número total de átomos de oxigênio atômico evaporados em forma atômica, molecular ou ligados a tungstênio, por unidade de área e por unidade de tempo, temos:

$$\sum_o = 2\Gamma'_{O_2} = 2\xi'_{O_2} Z'_{O_2} = R_o + 2R_{O_2} + \sum yR_{W_xO_y} \quad (13)$$

As equações (13) e (11) fornecem um conjunto suficiente para o cálculo da taxa de evaporação R_i para cada espécie química W_xO_y para um dado valor de T e Z'_{O_2} , se $K_{W_xO_y}$, $\xi_{W_xO_y}$, e ξ'_{O_2} forem conhecidos. O valor de $K_{W_xO_y}$ pode ser determinado pela equação (6) usando os valores de entalpia e entropia de formação listados nas tabelas JANAF [70]. O valor de $\xi_{W_xO_y}$ é assumido como igual a um, enquanto o valor de ξ'_{O_2} é determinado experimentalmente usando-se a equação

$$\xi'_{O_2} = \frac{(R_o + \sum yR_{W_xO_y})_{\text{exptl}}}{2Z'_{O_2}} \quad (14)$$

deduzida da equação (13), na qual R_o e $R_{W_xO_y}$ são obtidos com espectrômetro de massa, e Z'_{O_2} pela equação (8) uma vez que se conhece T e p'_{O_2} . Esta última medida com um medidor de pressão na câmara de vácuo.

A comparação entre o modelo descrito acima foi feita com os dados experimentais do trabalho de Schissel e Trulson [71] e é dado abaixo

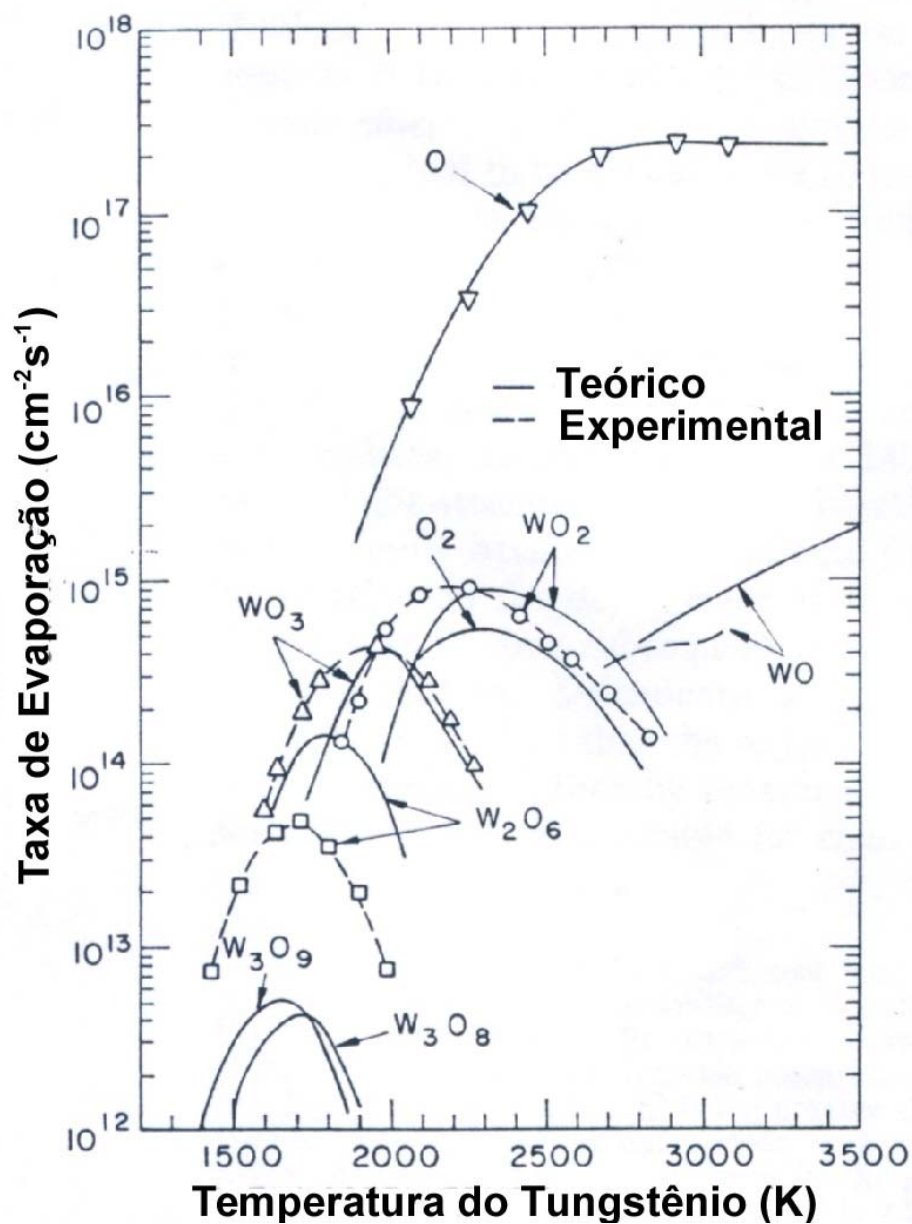


Figura 14: Gráfico de comparação entre o modelo de evaporação e os resultados experimentais [69].

Vemos que há uma boa concordância na forma das curvas, mas há divergência nos valores. Esta divergência é devida principalmente à aproximação feita em ξ'_{O_2} , aos valores de entalpia e entropia tabelados, que por apresentarem erros, mesmo que

pequenos, têm um peso grande no valor de R_i , pois a dependência entre a constante de equilíbrio químico e a entropia e entalpia é exponencial.

Capítulo 3. Técnicas de Caracterização

3.1. Perfilômetro

O perfilômetro é um equipamento para análise da rugosidade de superfícies. Um desenho do equipamento usado para as nossas medidas (Veeco Instruments Inc. Modelo Dektak 3) é mostrado na Figura 15, e é acoplado a um computador para controle, aquisição e processamento de dados.

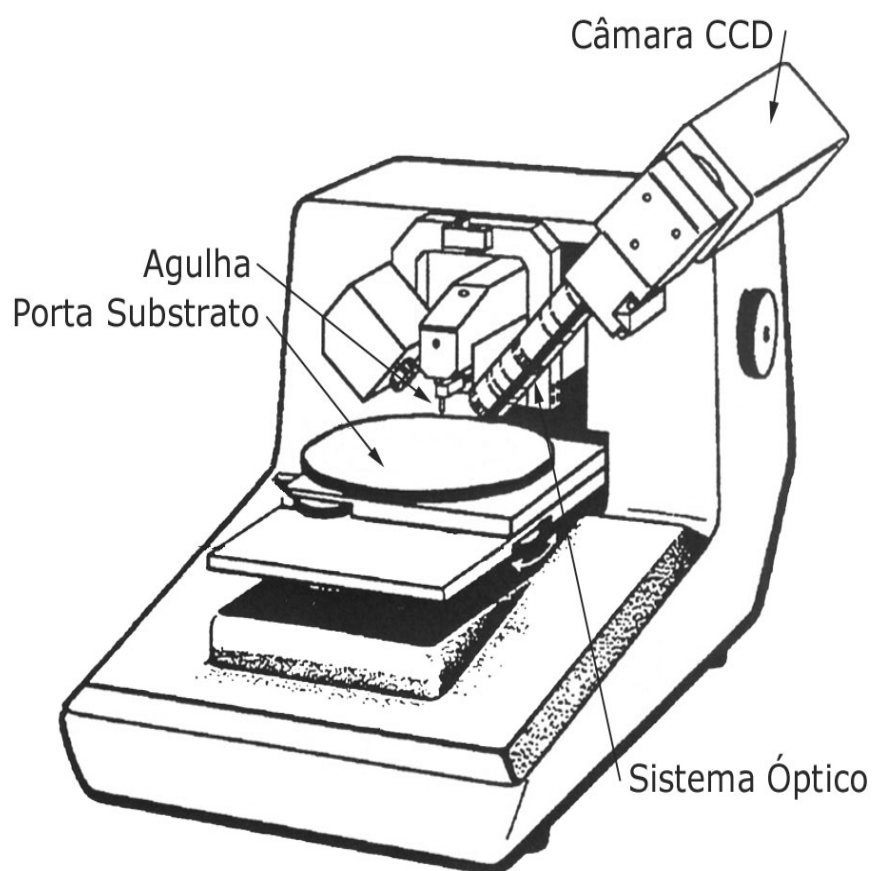


Figura 15: Desenho do perfilômetro.

A medida é feita eletro-mecanicamente pelo movimento de uma agulha com ponta de diamante sobre a amostra. A agulha é conectada mecanicamente a um núcleo de ferro situado no centro de um transformador diferencial variável linear

(LVDT), conectado a um suporte com controle de movimento de alta precisão, que move o LTDV e conseqüentemente a agulha sobre a amostra, numa velocidade e extensão pré-estabelecidas pelo usuário. A amplitude da tensão alternada de saída de um LTDV é proporcional ao deslocamento relativo do núcleo de ferro. Com o movimento da agulha, as variações no perfil da superfície fazem a mesma sofrer um deslocamento vertical e conseqüentemente um sinal do LTDV proporcional a esse deslocamento. O sinal analógico do LVDT é transformado em um sinal digital, por um conversor analógico-digital de alta precisão, e transferidos para um computador. Através do computador, que roda os programas de controle dos parâmetros de varredura, análise e manipulação dos dados obtidos, é fornecido ao usuário um gráfico do deslocamento vertical da agulha em função da distância percorrida na amostra (perfil da superfície). Esses dados podem ser manipulados, medidos e impressos pelo usuário.

Alguns dados técnicos importantes do aparelho são dados abaixo.

- Alcance vertical: 100 à 655 kÅ
- Resolução vertical: 10Å
- Alcance horizontal: 50 μm à 30mm
- Agulha: ponta de diamante de 5,0 μm de raio.

3.2. Espectroscopia infravermelha

A espectroscopia infravermelha é uma técnica para identificação de grupos químicos presentes em materiais. Ela se baseia na excitação dos modos vibracionais moleculares.

Quando uma radiação infravermelha incide em um material, ela não tem energia para excitar transições eletrônicas, mas tem energia para excitar vibrações em átomos ou grupos de átomos. Quando um fóton com uma energia característica é absorvido por uma ligação ela muda o estado de vibração. A espectroscopia no infravermelho se baseia na medida da energia absorvida por estas transições. Mas nem todas as vibrações moleculares absorvem energia. Para que uma vibração molecular absorva uma onda eletromagnética, é necessário que haja uma alteração do momento de

dipolo da molécula. Isso ocorre quando há um acoplamento entre o campo molecular e o campo eletromagnético. Assim a molécula pode absorver ou emitir um fóton com uma energia característica e mudar o estado de vibração. Também é necessário que a onda eletromagnética não seja absorvida pelos elétrons de condução do material.

A vibração molecular pode ocorrer de muitos modos. Por exemplo: dois átomos podem sofrer vibrações de estiramento, como um sistema massa-mola; três átomos podem sofrer vibrações de estiramento e alteração dos ângulos de ligação nos vários planos do espaço. A frequência de vibração está relacionada com dois fatores: (i) a massa dos átomos e (ii) e a força da ligação química. Vemos na Figura 16 algumas formas de vibrações moleculares.

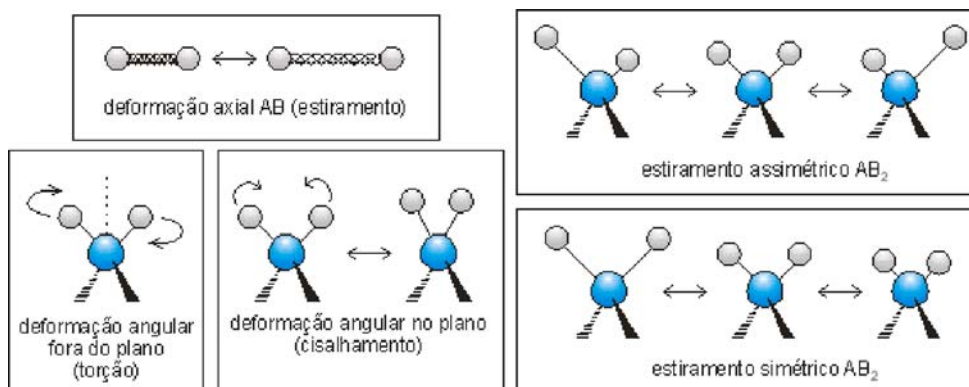


Figura 16: Esquema de alguns possíveis modos de vibração moleculares

Como as vibrações atômicas e moleculares são quantizadas, o espectro vibracional obtido costuma aparecer como uma série de bandas. Isso se deve ao fato de que a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia de rotação. As linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas.

Os espectros infravermelhos podem ser obtidos através de um procedimento conhecido como IRRAS (InfraRed Reflectance-Absorbance Spectroscopy). Nesta técnica ao invés de se usar substratos transparentes para o infra-vermelho, usam-se substratos de materiais refletores (alumínio e platina polidos, por exemplo), e ao invés de se medir a intensidade transmitida, mede-se a intensidade refletida pela amostra. A

vantagem de IRRAS é que o feixe, numa primeira aproximação, passa duas vezes pela amostra, com isso a sensibilidade de detecção das bandas de absorção é aumentada.

3.3. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons por raio-X (XPS) é uma técnica capaz de identificar os elementos químicos da superfície de vários materiais, até profundidades da ordem de 1nm, bem como o estado de ligação química entre os elementos constituintes. Com exceção do hidrogênio e do hélio, qualquer elemento químico pode ser detectado

O XPS é baseado no efeito fotoelétrico, explicado por Einstein em 1905. Quando um átomo absorve um fóton, ele ganha uma quantidade de energia, E , igual a:

$$E = h\nu \quad (15)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da onda de raio-X incidente. Suponha um átomo na superfície de um sólido ou próximo da mesma. Um elétron no átomo que absorver este fóton pode ganhar energia suficiente para deixar o átomo, depois o sólido e continuar se movendo no vácuo. Isto pode ser descrito pela equação:

$$E = h\nu = E_c + E_L + \Phi_T \quad (16)$$

onde E_c é a energia cinética do elétron emitido, E_L é a energia de ligação do elétron no átomo e Φ_T é a função trabalho do material, ou seja, a energia necessária para retirar o elétron do material.

Na técnica de XPS, irradia-se a superfície do material a ser analisado com fótons de energia entre 1 e 2 KeV (raios-X). Nesta região de energia, o fóton incidente pode retirar elétrons das camadas mais internas do átomo.

Para determinar E_L é preciso saber com que E_c o elétron deixou o material. Para isso os elétrons que deixam a amostra são focalizados por um sistema de lentes em um analisador, no caso mostrado, um analisador hemisférico (Figura 17).

Para ser analisada, a amostra é colocada em vácuo, sendo então irradiada com raios-X, e os elétrons emitidos são capturados pelo analisador.

O analisador hemisférico é composto de duas calotas semiesféricas onde é aplicada uma diferença de potencial (U_1-U_2), que gera um campo elétrico (E) no interior das calotas. Quando os elétrons entram no analisador, o campo elétrico provoca uma força resultante sobre eles da forma:

$$F = qE = m \frac{V^2}{R} \quad (17)$$

onde F é a força que o campo elétrico gera no elétron, m é a massa do elétron, q é a carga do elétron, V é a velocidade do elétron e R é o raio de curvatura. Controlando o potencial aplicado entre as placas, e conseqüentemente o campo elétrico, podemos selecionar a velocidade dos elétrons detectados pelo analisador, e contar o número deles. Temos assim um espectro do número de elétrons em função da sua energia cinética de ejeção no material. Entretanto o espectro XPS é mais comumente dado pelo número de elétrons emitidos em função da energia de ligação, que pode ser obtida pela equação (16)

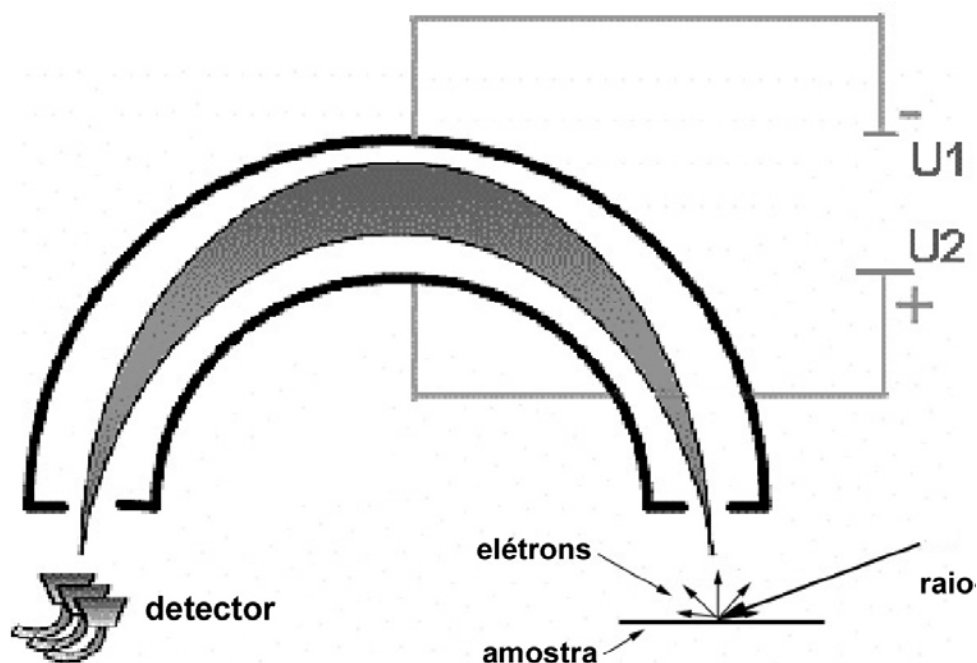


Figura 17: Esquema de detecção para análise por XPS.

Cada elemento ou composto possui um espectro XPS, característico. A forma de cada pico e a energia cinética dos elétrons emitidos é alterada pelo estado de

ligação química do elemento correspondente ao espectro. Desta forma, quando um elemento químico a ser analisado está ligado a outro, a energia de ligação do elétron emitido sofre uma modificação, ΔE_L , dependendo da ligação existente, conhecida como deslocamento químico. Como ΔE_L pode ser diretamente medido no espectro, é possível obter informação sobre os estados de ligação dos átomos na amostra.

3.4. Espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford

A técnica de Retro-espalhamento Rutherford (RBS), é muito útil na determinação de composição elementar e perfil de concentração atômica elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral, até uma profundidade de alguns micrometros.

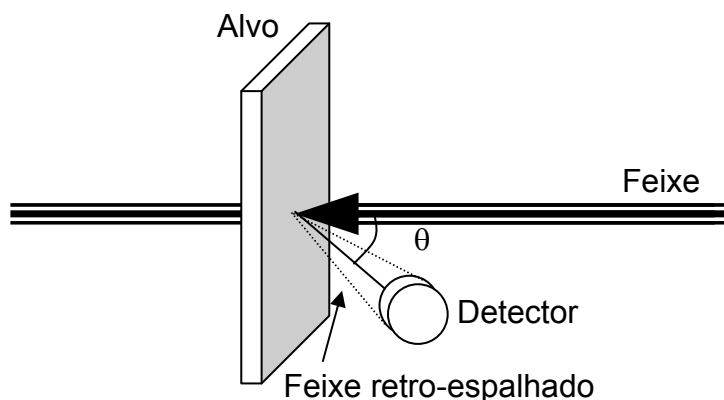


Figura 18:Esquema de detecção de RBS

O princípio de funcionamento é baseado no experimento de Rutherford de 1911, através do qual ele descobriu o núcleo atômico. Quando um feixe de partículas monoenergéticas de alta energia (da ordem de MeV) bombardeia a amostra, as partículas incidentes são espalhadas quando colidem com os núcleos atômicos da amostra. A energia de uma partícula espalhada depende da energia da partícula incidente e da razão das massas da partícula incidente e do núcleo espalhador como também da sua profundidade na amostra e ângulo de espalhamento.

Na técnica RBS, é analisada a energia das partículas retro-espalhadas (Figura 18), sendo, deste modo, possível determinar a composição elementar e também a profundidade dos vários elementos químicos presentes na amostra.

Voltando à dinâmica da colisão partícula incidente-núcleo espalhador, esta última transfere energia para o átomo estacionário. A quantidade de energia transferida da partícula incidente para o átomo alvo depende da razão entre suas massas e permite identificar o átomo-alvo. Na equação (18) temos a relação entre a energia da partícula incidente, E_0 , com a energia da partícula espalhada, E_1 , pelo fator cinemático de colisão, K , que é uma função da massa da partícula incidente, M_1 , da massa do átomo espalhador, M_2 , e do ângulo de espalhamento, θ . Conhecendo-se M_1 , E_0 e θ e medindo-se a energia da partícula espalhada, podemos obter M_2 e portanto identificar o elemento correspondente

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \cos \theta}{1 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right)} \right\} \quad (18)$$

Quando a partícula se move através da matéria, ela perde energia através das colisões com os elétrons no material. A distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula após o espalhamento em seu percurso no interior da amostra.

O número de átomos por unidade de área (densidade superficial atômica) da amostra pode ser determinado a partir da probabilidade de espalhamento (seção de choque diferencial) entre a partícula incidente e a partícula alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas para um certo número de partículas incidentes.

Os espectros de RBS são gráficos do número de partículas detectadas em função da sua energia. Espectros de RBS com feixes de H^+ , He^+ ou He^{++} , podem ser modelados teoricamente, e comparados aos espectros experimentais a partir de primeiros princípios e relações semi-empíricas. Programas de software tais como o RUMP [74] e o SIMNRA [73], permitem a simulação de espectros de RBS e sua comparação com os espectros experimentais, e desta forma identificar os elementos

químicos presentes, obter as suas densidades superficiais e determinar os perfis de concentração (concentração do elemento em função da profundidade).

3.5. Difratometria de Raios-X

A difratometria de raios-X, XRD, é uma técnica usada para se obter o padrão de difração de um sólido, e identificar a sua estrutura cristalina. Uma dada substância sólida cristalina sempre apresenta um padrão de difração característico, seja ela pura ou constituída de uma mistura.

A técnica de XRD é baseada na difração de raios-X pelos planos cristalinos. Em 1912 o físico alemão Max von Laue supôs que um sólido cristalino poderia funcionar como uma “grade de difração” natural para os raios-x. Quando um feixe de raios-x incide num cristal, eles são espalhados. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, já em outras, ocorre interferência construtiva. Este processo de espalhamento é uma forma de difração

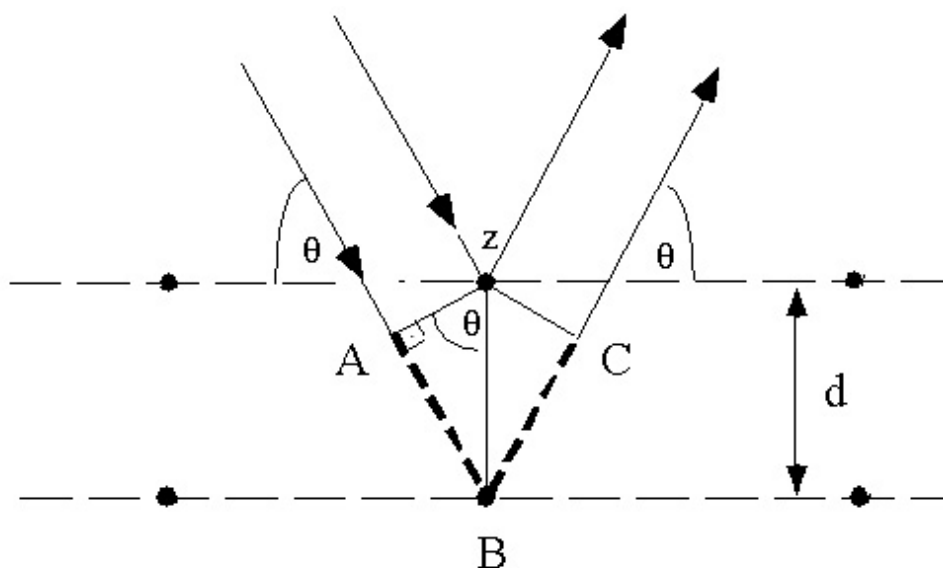


Figura 19 : Incidência e reflexão de raios-x por dois planos cristalinos adjacentes. θ é o ângulo de incidência, d é o espaçamento interplanar.

Pela Figura 19, após a reflexão, a diferença de fase entre os dois raios refletidos nos dois planos é devida à diferença de caminho óptico. Para que a interferência entre

estes raios seja construtiva, a diferença de caminho precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. A condição para a interferência construtiva é dada pela equação:

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (19)$$

onde m é um número inteiro, d é o espaçamento interplanar, λ é o comprimento de onda do raio-X e θ é o ângulo de incidência.

Na difração θ - 2θ (Figura 20) um feixe de raio-X monocromático, do tubo T, incide na amostra C, que pode girar em torno do eixo O, paralelo ao plano da folha, no centro do espectrômetro. D é um detector que mede a intensidade do feixe difratado em função do ângulo. Para que os ângulos de incidência e reflexão do raio-X na amostra sejam sempre iguais, quando a amostra gira do ângulo θ , o detector tem que girar de 2θ . Daí o nome de difração θ - 2θ .

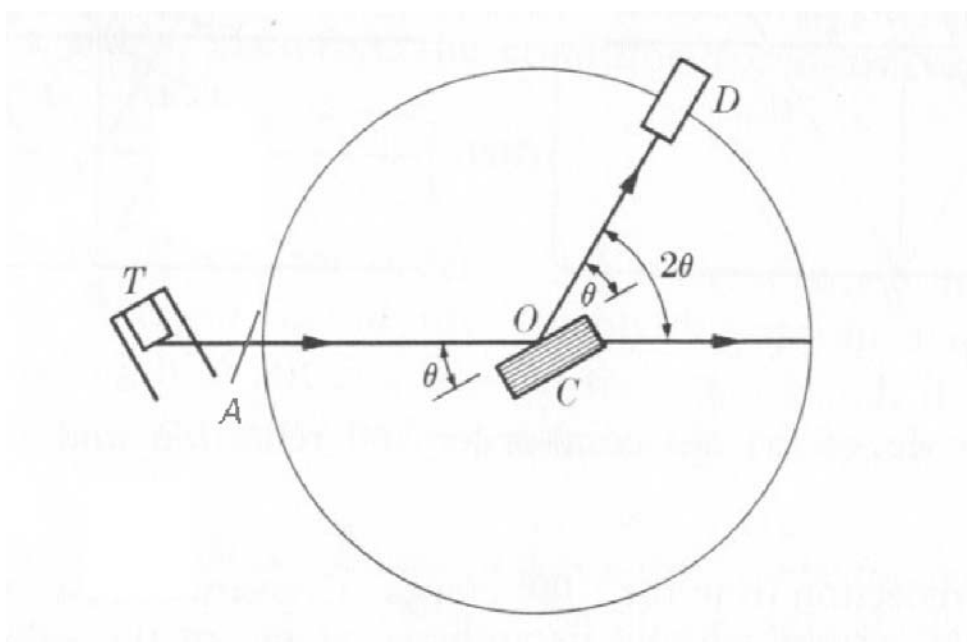


Figura 20: Esquema de um difratômetro θ - 2θ . θ é o ângulo de difração, T é a fonte de raio-X, D o detector, O o eixo de rotação, C a amostra e A um cristal de grafite.

O difratograma obtido através de difração θ - 2θ , fornece o gráfico da intensidade do feixe difratado em função do ângulo do detector, 2θ . Os difratogramas de substâncias cristalinas são geralmente constituídos por vários picos. Comparando os

difratogramas com os padrões tabelados, podemos identificar as fases cristalinas e substâncias existentes na amostra. Já os difratogramas de substâncias amorfas são geralmente constituídos por bandas largas sem a presença de picos.

3.6. Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível

A espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-Vis) é uma técnica de análise que consiste na medida da atenuação de um feixe de luz que passa através de uma amostra. A análise por UV-Vis é usada em sistemas que absorvem luz nas regiões ultravioleta e visível. Esta técnica é importante para caracterizar absorção, transmissão e reflexão de uma variedade de materiais. O espectro também é capaz de fornecer informações sobre as propriedades ópticas e eletrônicas do material já que transições eletrônicas em orbitais atômicos e moleculares são possíveis na região UV-Vis, tornando esta técnica útil na identificação de detalhes das estruturas moleculares e eletrônicas das substâncias.

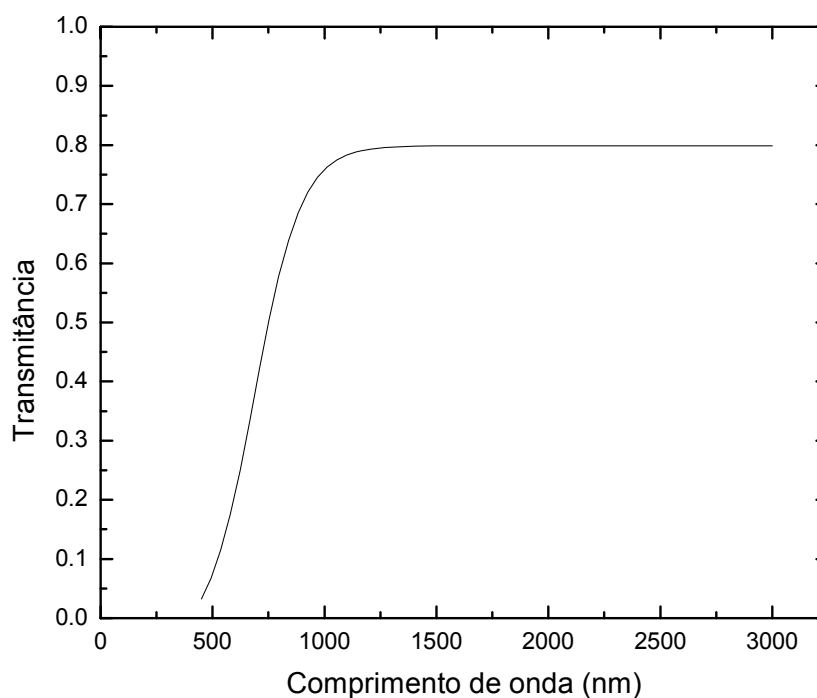


Figura 21: Exemplo de gráfico da transmitância em função do comprimento de onda

Um exemplo de um espectro UV-Vis de transmitância é representado na figura 21. A transmitância, T , é a razão da intensidade de luz transmitida pela intensidade de luz incidente na amostra, em função do comprimento de onda de luz incidente.

A partir do espectro de transmitância podemos calcular o coeficiente de absorção do material α , usando a relação

$$I = I_0 c \exp(-\alpha d) \quad (20)$$

na qual I é a intensidade de luz transmitida pela amostra, I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra, c é uma constante para compensar as reflexões no substrato e d é a espessura do filme [31].

O gap óptico poder ser calculado usando-se o procedimento descrito na seção 2.1.5, a partir do espectro UV-Vis.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (TEM) é uma técnica de imagem que usa um feixe de elétrons para visualizar a morfologia de uma superfície ou fazer a medida do tamanho de partículas. Como o comprimento de onda de um elétron é muito menor que o da luz visível, pode-se fazer imagens de objetos de dimensões menores do que o comprimento de onda da luz visível. A resolução da técnica de TEM chega a ser da ordem de nanômetros.

O uso de um feixe de elétrons, para as medidas de TEM, requer que a medida seja feita em uma câmara de vácuo. O feixe de elétrons é produzido por um filamento de tungstênio aquecido e os elétrons acelerados por um campo elétrico. O feixe de elétrons é então focalizado na amostra, com um conjunto de lentes eletrostáticas e magnéticas, em um ponto com diâmetros entre 1-100 nm, tipicamente. Além disso, o feixe de elétrons varre a amostra pela variação da voltagem entre dois pares de placas de deflexão perpendiculares entre si (eixos x e y) entre os quais o feixe passa.

O MEV usa os elétrons secundários que são ejetados da superfície para a obtenção da imagem da amostra. Um mapa de intensidade de elétrons secundários é produzido enquanto o feixe percorre a amostra. As diferenças na superfície fazem a

intensidade do feixe de elétrons secundários ser diferentes em cada ponto. Essa diferença de intensidade em cada ponto gera um contraste na imagem que permite a identificação da morfologia da superfície. Amostras não-condutoras necessitam de uma cobertura de ouro ou carbono para prevenir efeitos de acúmulo de carga que podem modificar o campo elétrico na região da amostra e distorcer a imagem.

Capítulo 4. Metodologia

4.1. O sistema de deposição

O dispositivo empregado na preparação dos filmes está representado esquematicamente na Figura 22 e foi montado dentro de uma câmara de aço inoxidável de 0,3m de diâmetro por 0,3 m de altura, bombeada por uma bomba de vácuo Roots com velocidade de bombeamento de 150 m³/s (Alcatel, R151R) acoplada à uma bomba rotativa de palhetas com velocidade de bombeamento de 22m³/h (Alcatel, Pascal 2021 C2). A pressão na câmara era medida por um manômetro de membrana capacitiva (Edwards, Datametrics Barocel) e um sensor Pirani (Edwards APG-L). O oxigênio era admitido na câmara através de um fluxômetro eletrônico de precisão (Edwards, Datametrics 1605). A pureza do oxigênio usado (White Martins) era maior que 99,999%.

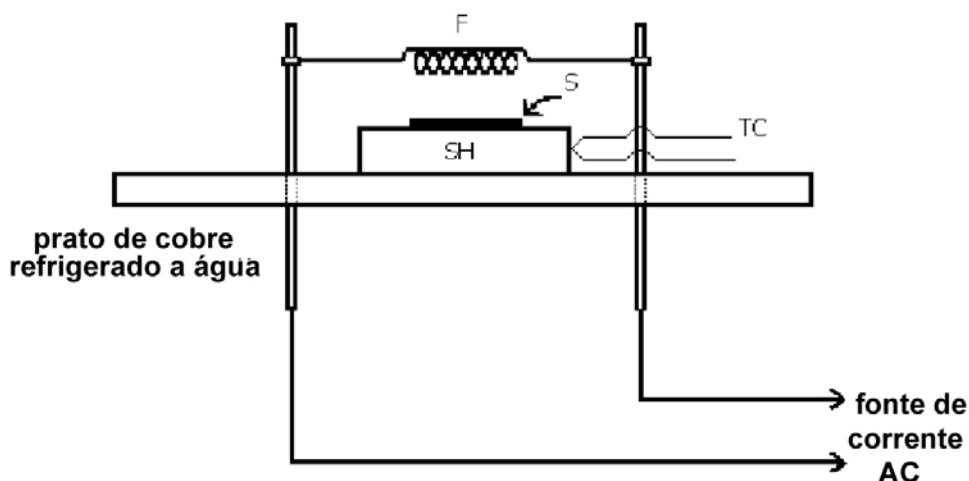


Figura 22: Representação esquemática do arranjo experimental dentro da câmara: F – filamento feito de um fio de tungstênio enrolado em forma de mola, S - substrato; SH – porta-substrato; TC – termopar.

Os vários filamentos usados no dispositivo da Figura 22 foram feitos de um fio de tungstênio de 0,4 mm de diâmetro enrolado em forma de espiral com 11 voltas, com 8mm de diâmetro e 35 mm de comprimento. O filamento era aquecido resistivamente por corrente alternada fornecida por um transformador cuja voltagem de

entrada era controlada por um transformador variável. Através de uma janela de quartzo na câmara, a temperatura no filamento foi medida usando-se um pirômetro óptico de precisão (Leeds & Northrup Company). As leituras de temperatura foram corrigidas assumindo-se uma emissividade do tungstênio de 0,44 [113]. O porta-substrato consistia de um bloco de cobre com 50x30x7 mm³, com um termopar tipo K (chromel-alumel) acoplado para medidas de temperatura durante a deposição. O prato de cobre que sustenta o porta substrato foi resfriado por circulação de água gelada, para precaver o aquecimento excessivo do substrato durante a deposição de filme. A pureza do filamento de tungstênio era maior que 99,9%.

4.2. A preparação de substratos

Neste trabalho foram usados 4 tipos de substratos: lâminas de silício (100), quartzo, lâminas de vidro e lâminas de vidro recobertas com um filme de alumínio. O emprego de substratos de diferentes materiais é devido aos diferentes métodos de caracterização de filmes.

O procedimento de limpeza dos substratos consistia em diversas etapas, especificadas abaixo.

- Lavagem com água e sabão.
- Imersão em uma solução com detergente especial para limpeza de vidros (Merck, Extran) por 20 min a uma temperatura de 70°C.
- Lavagem em água
- Imersão em acetona por 15 min
- Imersão em álcool isopropílico aquecido a 50°C por 15 min
- Imersão em água deionizada
- Secagem em um fluxo de nitrogênio.

Após esse procedimento de limpeza os substratos eram guardados em placas de Petri.

4.3. Procedimento de deposição

Antes da deposição, era feita uma limpeza do filamento, que consistia de duas etapas. Na primeira mergulhava-se o filamento em álcool isopropílico a temperatura ambiente por 15 minutos, ao que se seguia a secagem com um jato de nitrogênio. Na segunda etapa montava-se o filamento na câmara, que era então evacuada até uma pressão de cerca de 2×10^{-2} Pa. Aumentava-se a corrente no filamento até que este chegasse a uma temperatura de 1500 K, e mantinha-se a corrente por 15 min. Diminuíam-se então a corrente gradativamente até zero, e um fluxo de 15 sccm de oxigênio era admitido na câmara. Novamente aumentava-se a corrente até as condições anteriores, permanecendo assim por mais 15 min, quando o fluxo era cortado e a corrente era diminuída até zero. Na segunda etapa de limpeza, o aquecimento inicial do filamento e o aquecimento na presença de uma atmosfera de oxigênio provocavam uma evaporação de resíduos presentes em sua superfície, como água, óxidos e gordura, de modo a reduzir a quantidade de contaminantes presentes na superfície.

Após a colocação do substrato no porta-substrato, a câmara era fechada e bombeada até uma pressão de 2×10^{-2} Pa, de modo a ter uma atmosfera residual mais livre possível de contaminantes. Ajustava-se o fluxo de oxigênio desejado na câmara e aguardava-se 1 a 2 minutos para a estabilização da pressão. Aumentava-se a corrente no filamento gradativamente até o valor de temperatura desejado quando se iniciava a contagem de tempo da deposição. Ao término do tempo de deposição cortava-se o fluxo de oxigênio subitamente, e a corrente no filamento era então diminuída gradativamente até zero. Admitia-se um fluxo de argônio na câmara até uma pressão de 4×10^{-2} Pa, para diminuir a temperatura do filme; então se admitia ar na câmara até a pressão ambiente. A temperatura do porta-substrato era monitorada durante a deposição pelo termopar.

4.4. Caracterização dos filmes

4.4.1. Espessura e taxa de deposição

Para a medida de espessura dos filmes uma pequena marca circular de tinta era feita inicialmente no substrato com uma caneta de ponta de feltro. Após a deposição, o filme depositado em cima da marca de caneta era removido, juntamente com a tinta, com acetona, e a profundidade do buraco, ou espessura do filme, era medida, com o perfilômetro (Veeco, Dektak 3). A taxa de deposição era determinada pela razão entre espessura do filme e o tempo de deposição.

4.4.2. Análise por RBS

As análises de RBS foram feitas no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Os espectros foram obtidos com um feixe de íons de He^+ de 2.4 MeV de energia cinética, incidindo na amostra a 7° a partir da normal. O detector era posicionado a 10° . A identificação dos elementos químicos na amostra e a determinação de suas concentrações foram feitas através do software SIMNRA [73].

4.4.3. Análise por XPS

As análises de XPS foram feitas com a colaboração do Grupo de Física de Superfícies do IFGW (Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas). Os espectros foram obtidos usando um analisador hemisférico (HA100 VSW) e a linha de raio-X $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV), não monocromatizada, para excitação dos fotoelétrons. Após a subtração do “background” de fotoelétrons pelo método de Shirley [120] foi feito o ajuste dos picos do duplete 4f por curvas gaussianas cujos máximos correspondem às energias dos elétrons nos dois níveis do duplete, para os vários estados de valência do W.

4.4.4. *Análise por FTIR*

As análises de IRRAS foram feitas no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas usando um espectrômetro interferométrico de Fourier de marca Bomem série MB-101. As medidas foram feitas com ângulo de incidência do feixe de 10° , a partir da normal, para luz não polarizada, e com ângulos de 10, 30, 50 e 70° , usando radiação com polarização p. Os espectros do fundo de alumínio dos substratos foram subtraídos dos espectros dos filmes obtidos, a fim de remover sua influência nos resultados.

4.4.5. *Análise por XRD*

As medidas de XRD foram conduzidas com colaboração do Grupo de Difração de Raio-X do IFGW. Usou-se um difratômetro (Philips - PW 1730/10) operando no modo θ - 2θ , usando a linha de raio-X $K\alpha$ do cobre em 0,154098 nm, monocromatizada por um cristal de grafite.

4.4.6. *Análise por MEV*

As micrografias foram feitas em colaboração com o Grupo de Óptica Difrativa do IFGW. As amostras eram fraturadas e observadas no microscópio. A fratura permitia que se observasse a seção reta do filme, bem como sua morfologia de superfície.

4.4.7. *Propriedades Ópticas*

Análise por UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 9 do IFGW. A partir dos espectros de transmitância α e E_G foram calculados empregando-se o procedimento descrito na seção 3.6.

4.4.8. Eletrocromismo

As medidas de caracterização de eletrocromismo foram feitas com a colaboração do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina. O efeito eletrocromico nos filmes foi analisado medindo-se as variações na absorvância ótica no intervalo de 350 a 1000 nm em função da carga eletrônica inserida eletroquimicamente. A eficiência ótica foi calculada pela equação dada na seção 2.1.5.

As medidas óticas foram realizadas *in situ* e simultaneamente às intercalações eletroquímicas, usando-se como cela eletroquímica uma cubeta padrão (3 ml, 1 cm de caminho ótico). A cela podia ser fechada hermeticamente e as medidas eram feitas em uma atmosfera de argônio. Uma solução 0,5 M de LiClO_4 em carbonato de propileno foi usada como eletrólito e as intercalações eletrônicas e iônicas (Li^+) foram realizadas aplicando-se pulsos de potenciais e correntes, por meio de um potenciostato-galvanostato (Microquímica, modelo MQPG01). Usaram-se fios de Ag e Pt como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. As medidas óticas foram feitas usando-se um espectrofotômetro de fibra ótica (OceanOptics, PC 1000).

Capítulo 5. Resultados e Discussão

5.1. Taxa de deposição

Em qualquer método de deposição de filmes é fundamental o conhecimento da taxa de deposição em função das variáveis pertinentes ao processo. A taxa deposição, R , (medida em nm/min) foi investigada em função da pressão de oxigênio na câmara, P_{O_2} , da temperatura, T_F , do filamento, da distância entre o filamento e o substrato, D , e do tempo de uso do filamento. Conseqüentemente podemos analisar a influência de cada um dos parâmetros de deposição individualmente.

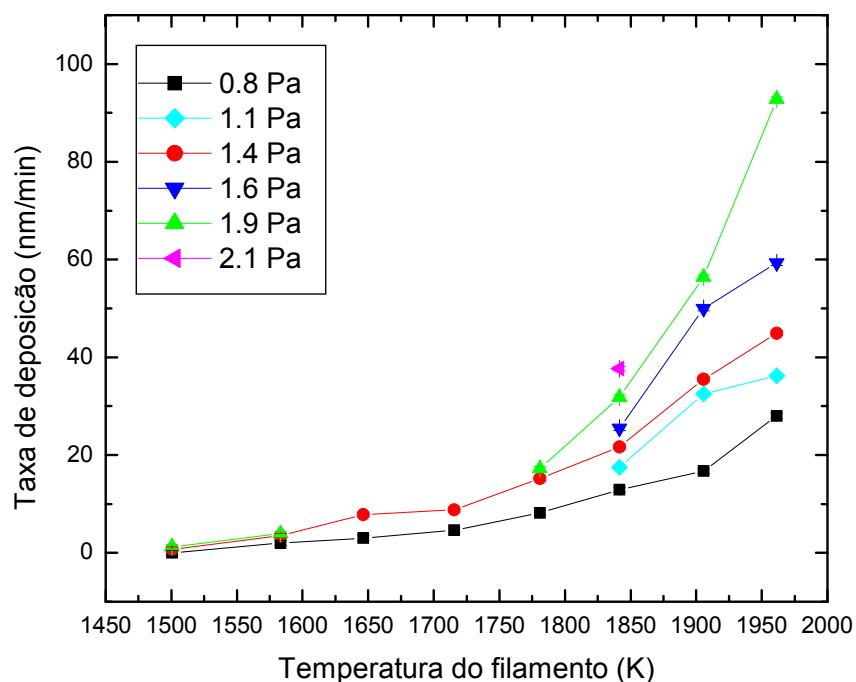


Figura 23. Taxa de deposição em função da temperatura do filamento para vários valores de pressão na câmara, e uma distância filamento-substrato de 30 mm. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico. As linhas ligando os pontos servem apenas como um guia para os olhos e não uma tendência para o gráfico.

Na Figura 23 temos o gráfico de R em função de T_F para diferentes P_{O_2} e $D = 30$ mm. Para $P_{O_2} = 1.9$ Pa e $T_F = 1267$ K temos $R = 1$ nm/min. Quando $T_F = 1960$ K e $P_{O_2} = 1.9$ Pa, R sobe para 93 nm/min. Os valores de taxa de deposição obtidos por outro métodos de deposição são maiores como por exemplo sputtering, no qual taxas de deposição na faixa de 120 - 180 nm/min são obtidos [121]. O aumento de R é consequência do aumento da taxa de formação de óxido de tungstênio no filamento com a temperatura. Como o processo de deposição envolve reações químicas, a taxa de formação dos precursores do filme, W_xO_y , na superfície do filamento aumenta.

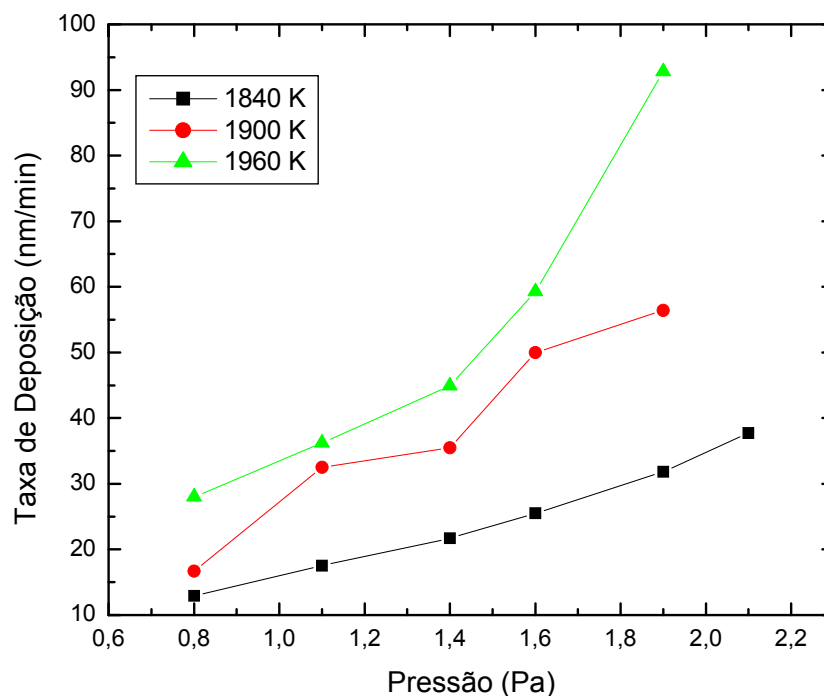


Figura 24: Taxa de deposição em função da pressão na câmara para diferentes temperaturas de filamento, e $D = 30$ mm. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico. As linhas ligando os pontos servem apenas como um guia para os olhos e não uma tendência para o gráfico.

A Figura 24 mostra o gráfico de R em função de P_{O_2} para diferentes valores de T_F e $D = 30$ mm. Para uma pressão de oxigênio na câmara de 0,8 Pa e temperatura de 1840 K, a taxa de deposição é de 13 nm/min chegando a 38 nm/min para a pressão de

2,1 Pa, nesta mesma temperatura. Já para uma temperatura de 1960 K, tem-se $R = 28$ nm/min à pressão de 0,8 Pa chegando a um valor de 93 nm/min para a $P_{O_2} = 1,9$ Pa. O crescimento de R com o aumento de P_{O_2} , para um mesmo T_F , é devido ao aumento da taxa de formação dos óxidos precursores no filamento.

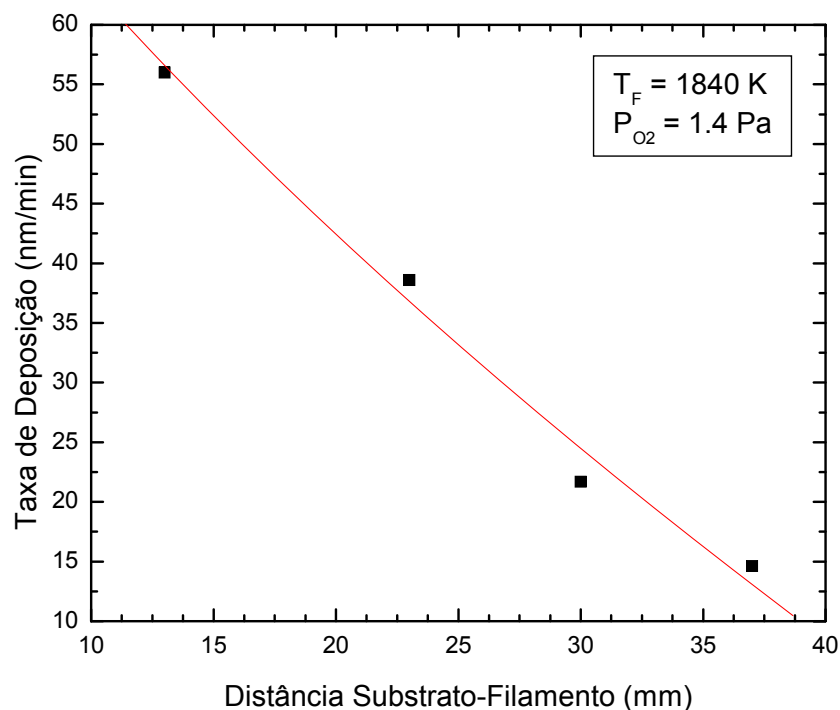


Figura 25: Taxa de deposição em função da distância substrato-filamento para $T_F=1840$ K e $P_{O_2}=1.4$ Pa. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico. A linha serve apenas como um guia para os olhos e não uma tendência para o gráfico.

No gráfico da Figura 25 é especificada a dependência de R com D , para $T_F=1840$ K e $P_{O_2} = 1,4$ Pa. Quando D é de 37 mm temos $R = 15$ nm/min, chegando a 56 nm/min quando $D = 13$ mm.

A taxa de deposição em função do tempo de deposição para uma corrente de filamento constante e $P_{O_2} = 1.4$ Pa é mostrado na Figura 26. O tempo foi contabilizado somando-se o tempo de várias deposições individuais de 10 min. Vemos que para T_D menor que 80 min a taxa de deposição se manteve aproximadamente constante,

sofrendo um forte aumento para tempos maiores. Esse aumento é devido a perda de massa pelo filamento com o tempo, tornando o filamento mais fino, gerando um aumento na resistência do filamento, e conseqüentemente na temperatura, aumentando a taxa de reação $W-O_2$ e R.

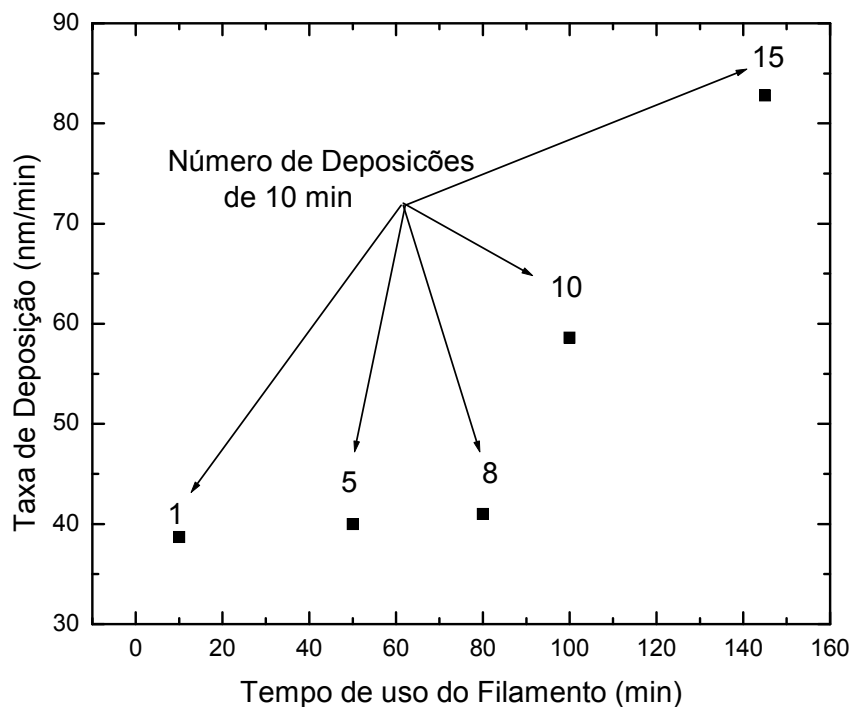


Figura 26. Gráfico da taxa de deposição em função do tempo de uso do filamento para $T_F = 1840$ K e $P_{O_2} = 1.4$ Pa. A barra de erros é do tamanho dos pontos e não foi apresentada no gráfico.

5.2. Estrutura Cristalina e Microestrutura dos Filmes

Parâmetros como rugosidade e compactação são importantes na aplicação de filmes. Para aplicações ópticas, por exemplo, alta rugosidade pode inviabilizar o uso de um filme. Já a pouca compactação pode deixar o filme frágil, e portanto pouco adequado às aplicações mecânicas. Um alto grau de compactação pode ser

inadequado para aplicações que requerem a difusão de espécies químicas no interior do material. Como por exemplo o caso do eletrocromismo, detalhado na seção 2.1.6.

As investigações sobre a cristalinidade dos filmes são de grande importância, visto que os óxidos de tungstênio têm suas propriedades físicas, tais como densidade [80, 81], índice de refração e gap óptico [82] afetadas pela cristalinidade.

5.2.1. Microestrutura

A análise da microestrutura foi feita por SEM em filmes depositados em diferentes pressões e temperaturas de filamento.

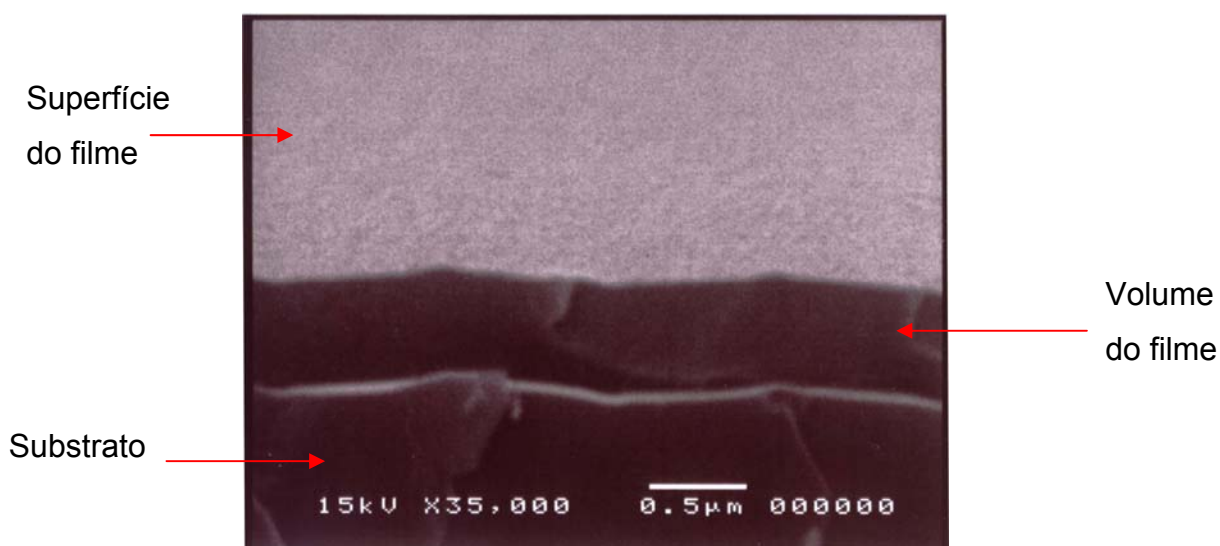


Figura 27. Micrografia de fratura de um filme depositado nas seguintes condições: $T_F = 1840$ K, $P_{O_2} = 1.4$ Pa, $D = 30$ mm.

Todas as micrografias de SEM dos filmes depositados apresentaram uma morfologia muito parecida. Na Figura 27 temos uma imagem de fratura de um filme mostrando sua seção reta, típica em nossos filmes, sendo que a apresentada é para um filme depositado em $P_{O_2} = 1,4$ Pa e $T_F = 1840$ K e $D = 30$ mm. A superfície do filme se apresentou regular e uniforme e sem presença de partículas ou aglomerados. A seção reta do filme mostra que o material é compacto e sem uma estrutura definida. Esta característica de falta de estrutura é diferente de outros trabalhos, onde uma estrutura colunar era observada no volume do filme [3]. É sabido que tais estruturas são

crescidas por fluxos de vapor direcionais [78, 79], o que ocorre em algumas modalidades de deposição, como por exemplo evaporação térmica.

5.2.2. Cristalinidade

Na Figura 28, temos um difratograma típico dos filmes de óxido de tungstênio deste trabalho depositado em um substrato de silício (100). A espessura do filme era de 100 nm, sendo suficiente para exibir picos de difração entre 10 e 60 graus. O espectro não apresenta picos de WO_x , e o fundo é difuso, compatível com filmes que são amorfos. Apenas os picos proveniente do substrato aparecem na figura.

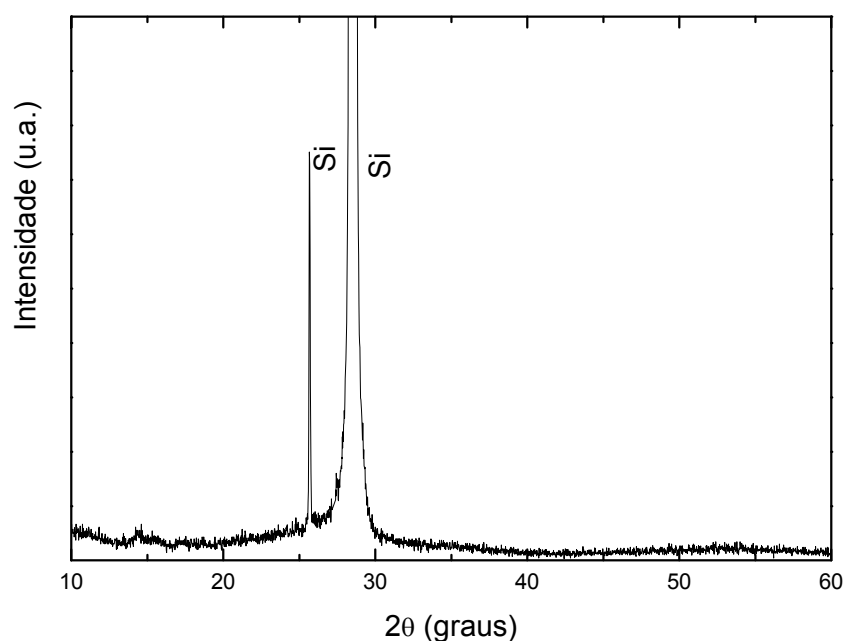


Figura 28. Difratograma de um filme de WO_x depositado em um substrato de silício monocristalino. Os picos existentes são devidos ao substrato de Si.

A cristalinidade dos filmes de óxido de tungstênio depende das condições de deposição [3]. Para temperaturas de substrato de aproximadamente 340°C (610 K) ou maiores, tipicamente, filmes preparados por evaporação térmica são cristalinos, apresentando picos de difração de raio-X bem definidos [81, 83]. Em nossos

experimentos, mesmo o porta substrato estando próximo ao filamento, sua temperatura não ultrapassou 326 K durante o tempo de deposição, como foi visto pelas medidas feitas com o termopar acoplado ao porta-substrato. As temperaturas do substrato, entretanto, eram certamente maiores que a temperatura do porta substrato, devido a menor condutividade térmica dos primeiros. Pelo difratograma fica claro, entretanto, que a temperatura dos substratos (ou filmes) não excedeu 620 K.

5.3. Propriedades Ópticas

As medidas de transmissão UV-Vis foram feitas em filmes depositados em quartzo para $T_F = 1840$ K e uma faixa de P_{O_2} entre 0,8 e 2,1 Pa, mostrados na Figura 29. Os filmes exibem uma queda acentuada na transmitância na região de 250 a 400 nm, devido a absorção no ultravioleta, e alguns máximos e mínimos devido a interferência da luz no filme. Contudo, nenhuma correlação entre os parâmetros de deposição e os correspondentes espectros de transmitância foi observada.

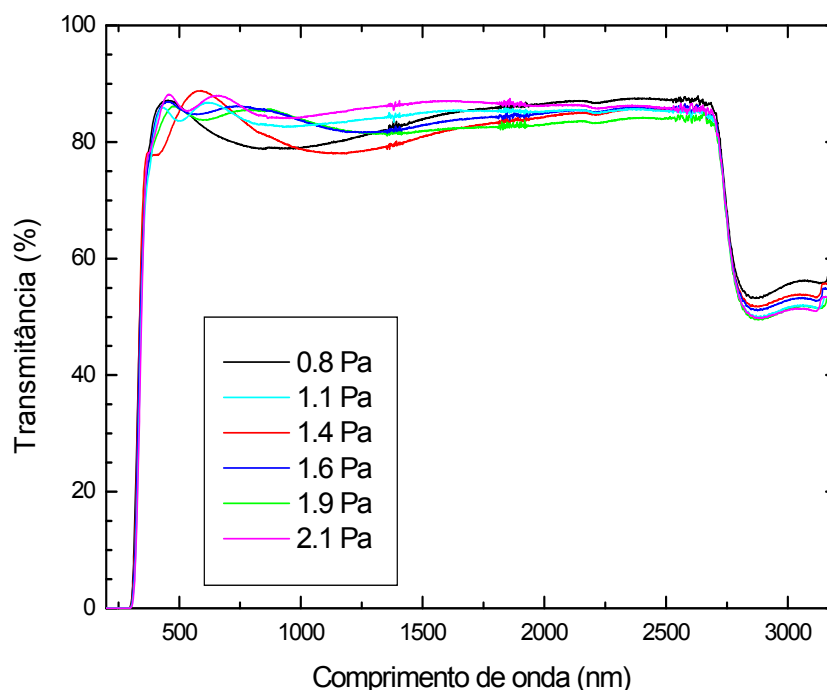


Figura 29. Transmitância óptica em função do comprimento de onda do fóton para filmes depositados a uma temperatura de filamento de 1840 K e diferentes pressões de oxigênio

O coeficiente de absorção, α , foi calculado em função da energia do fóton incidente, E , a partir do espectro de transmissão UV-Vis sendo as curvas de α em função do número de onda apresentados na Figura 30.

Conhecendo-se α em função de E , o gap óptico foi calculado usando o método de Tauc [29], descrito na seção 3.6, sendo as curvas de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente apresentadas na Figura 31. Os dados experimentais mostraram um melhor ajuste da equação (1) quando o valor de η era 2, mostrando que temos uma transição permitida do tipo indireta. A extrapolação para $(\alpha E)^{1/2} = 0$ mostra um gap óptico de 3,66 eV para $P_{O_2} = 0.8$ Pa decrescendo monotonicamente para $E_G = 3,44$ eV para $P_{O_2} = 2,1$ Pa, quando $T_F = 1840$ K, como mostrado na Tabela I. Os resultados de E_G encontrados em nosso trabalho são maiores que os de outros trabalhos em filmes depositados por evaporação térmica [30], nos quais um $E_G = 3,25$ eV foi encontrado, típico de filmes de óxido de tungstênio desordenados [30]. Uma interpretação para esses resultados pode ser dada com base nos trabalhos de Wang *et al* [33] e Bange [3], nos quais o gap óptico é relacionado com o confinamento quântico nos clusters semicondutores dos filmes amorfos [33] e na estrutura nanocristalina dos filmes [3]. Estas interpretações indicam que possivelmente há um maior confinamento quântico em nossos filmes, explicando o maior valor de E_G encontrado em nosso trabalho, que poderia ser explicado pela presença de nanocristais em nossos filmes, os quais teriam um menor tamanho médio.

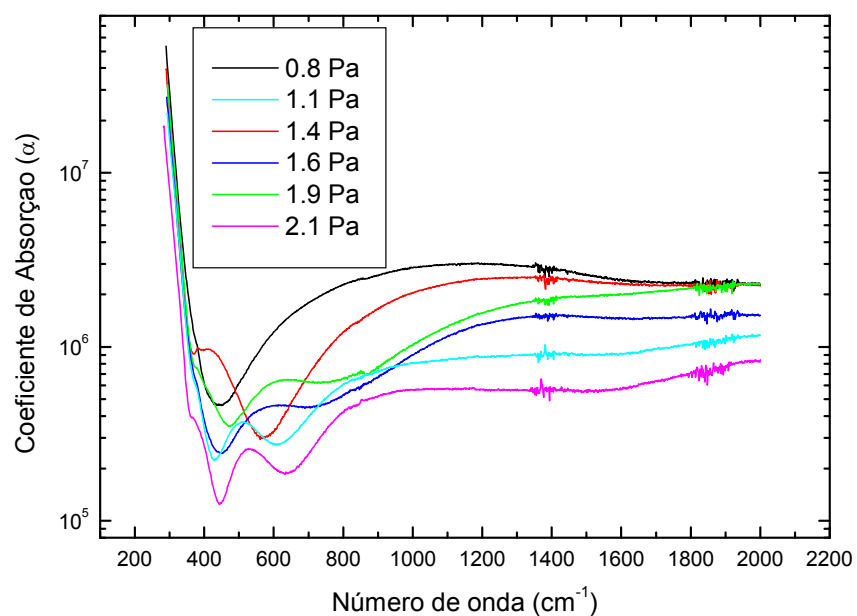


Figura 30 Gráfico do coeficiente de absorção em função do número de onda para $T_F = 1840$ K e diferentes P_{O_2} .

Tabela I. Valores do gap óptico para filmes depositados nas seguintes condições: $T_F = 1840$ K, $D = 30$ mm diferentes P_{O_2} .

$P_{O_2}(\text{Pa})$	$E_G(\text{eV})$
0,8	$3,66 \pm 0,08$
1,1	$3,62 \pm 0,08$
1,4	$3,58 \pm 0,08$
1,6	$3,56 \pm 0,08$
1,9	$3,49 \pm 0,08$
2,1	$3,44 \pm 0,08$

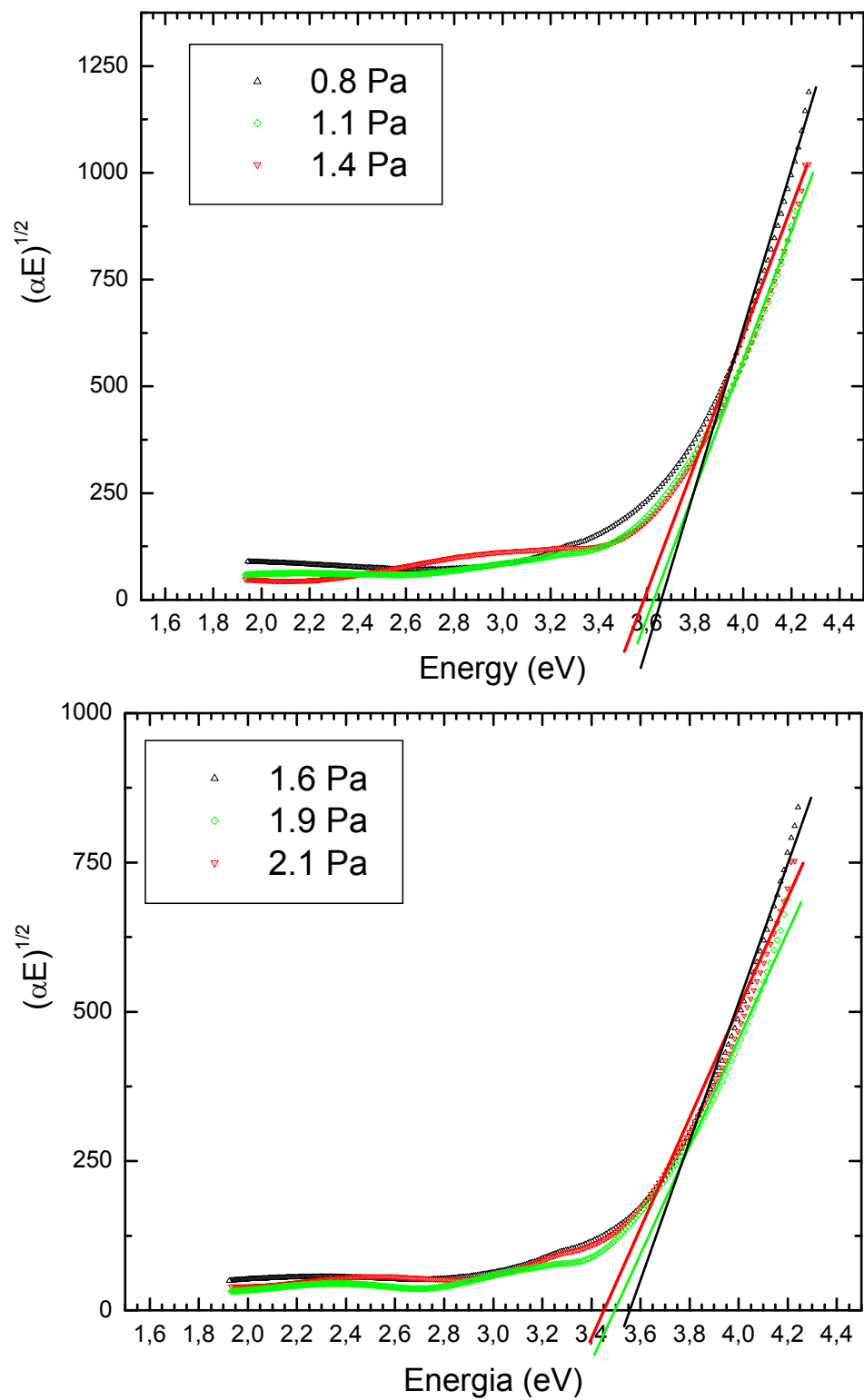


Figura 31. Gráfico de Tauc em função da energia do fóton incidente para uma temperatura de filamento de 1840 K e diferentes P_{O_2} .

5.4. Estrutura Molecular

5.4.1. *Análise por Espectroscopia no Infravermelho*

A Figura 32 mostra um espectro de absorbância típica dos filmes depositados, sendo que o espectro apresentado é para um filme depositado a $T_F = 1840$ K e $P_{O_2} = 1.4$ Pa. A Figura 32 a exibe dois espectros de um filme, obtido com luz não polarizada e p-polarizada em um ângulo de incidência de 10° e a Figura 32 b expõe o espectro da mesma amostra tirada com luz p-polarizada em diferentes ângulos de incidência. Várias bandas são observadas entre 300 e 4000 cm^{-1} . As bandas que aparecem nesta região então relacionadas a vibrações características de WO_x amorfo [2, 110], com tratamento térmico e cristalino [1, 2]. É importante salientar que nos espectros obtidos a 10° enquanto o com luz não polarizada as bandas aparecem fracas, o espectro de absorbância com luz p-polarizada as bandas aparecem mais intensas, principalmente na região entre 1100 a 300 cm^{-1} . Na Figura 32 b é observado um forte crescimento de intensidade com o aumento do ângulo de incidência, particularmente entre 1100 a 300 cm^{-1} , revelando detalhes da estrutura do filme não observados através do uso da técnica convencional, mostrando a importância do uso da radiação com polarização p.

A banda presente em $\sim 924\text{ cm}^{-1}$ está relacionada as vibrações nas terminações $W=O$ do material [111], e as banda em $\sim 373\text{ cm}^{-1}$ é associada aos modos de vibração $W-O-W$ e $W-O$ [112].

As bandas presentes na região dos picos em 3420 e 3227 cm^{-1} do espectro da Figura 32 b é originária do estiramento $O-H$ da água [39, 40], incorporada no filme, enquanto que a banda em $\sim 1622\text{ cm}^{-1}$ pode ser associado a vibração assimétrica $H-O-H$ [39, 40]. A posição desta banda, acima do valor atribuído ao da fase gasosa [116], de $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ e abaixo do valor da água no estado líquido [117], de $\approx 1640\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de moléculas de água em uma rede de pontes de hidrogênio [114]. Por volta de 1429 cm^{-1} a banda presente pode ser atribuída a vibração OHO . Estes resultados mostram que a água no filme se apresenta com e sem dissociação. A

presença de água em filmes de WO_x também foi observada em outros trabalhos, como por exemplo em filmes depositados por evaporação térmica [3], feixe de elétrons [44].

Solis *et al* [112] em um trabalho sobre filmes de WO_x depositados por “reactive advanced gas deposition”, mostram resultados de IRRAS com luz p-polarizada, com as mesmas bandas presentes em nosso espectro, tanto para as vibrações do WO_x quanto para as vibrações da água.

Devido a semelhança existente no espectro de IRRAS com luz polarizada do óxido de molibdênio [115] e tungstênio depositados por HFMOD, as bandas presentes na região de 1000 a 1300 cm^{-1} , associadas a combinação de modos de fônons ópticos de energia intermediária em trabalhos sobre óxidos de molibdênio [114], devem ter a mesma origem nos filmes de WO_x , representando fônons ópticos de energia intermediária.

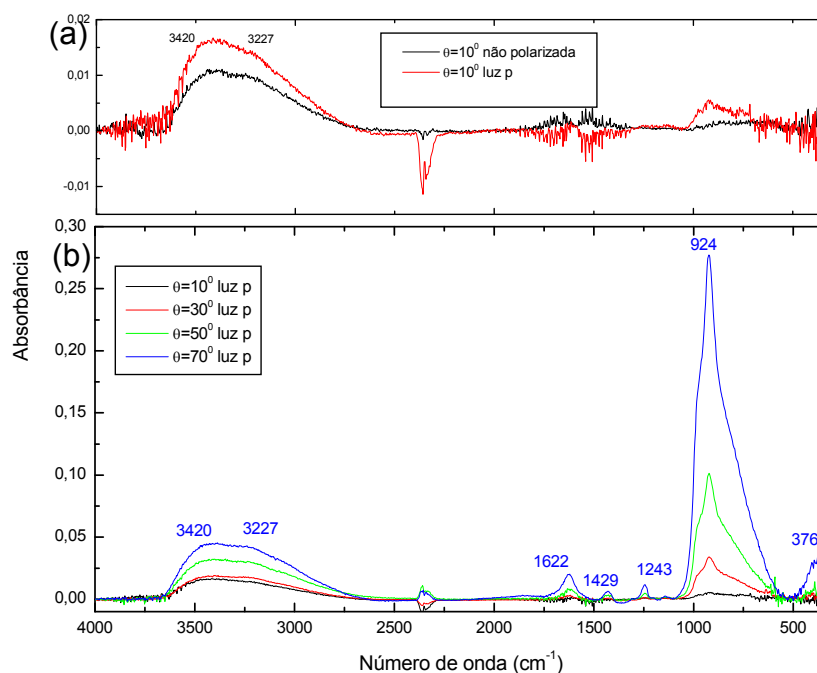


Figura 32: Espectro de FTIR adquirido com um ângulo de incidência de 10° usando luz não polarizada e p-polarizada (a) e em vários ângulos de incidência usando luz p-polarizada (b).

5.4.2. Análise por Espalhamento Rutherford

Investigações da estequiometria por RBS foram feitas em filmes depositados em varias condições. Um espectro típico dos filmes é apresentado na Figura 33, e foi depositado à $T_F = 1840$ K e $P_{O_2} = 0,8$ Pa.

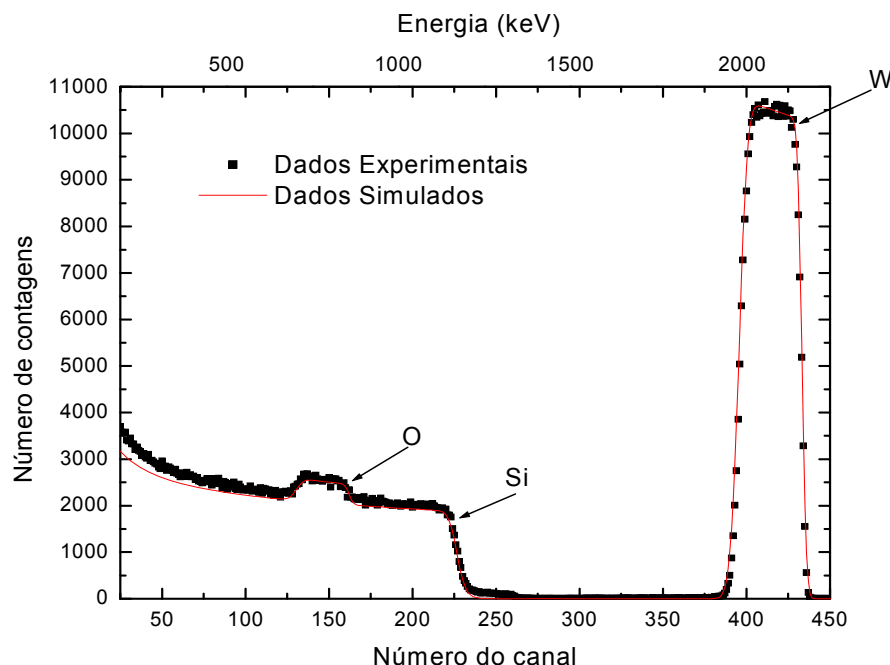


Figura 33: Espectro de RBS de um filme depositado $T_F = 1840$ K e $P_{O_2} = 0,8$ Pa

Nas simulações de RBS, com o programa SIMNRA, foram utilizados os átomos de H, O e W, sendo que o átomo de hidrogênio foi adicionado às simulações devido aos resultados de IRRAS, descritos na seção 5.4.1, os quais indicam a presença de água em nossos filmes. A Tabela II apresenta a razão atômica oxigênio-tungstênio (O/W) e hidrogênio-tungstênio (H/W), para filmes depositados à $T_F = 1840$ K e diferentes valores de P_{O_2} , e a Tabela III os valores de O/W para filmes depositados $P_{O_2} = 1.6$ Pa diferentes T_F . Nenhuma relação entre os parâmetros de deposição e as razões H/W e O/W foi verificada. A média de O/W encontrada foi 3,5 e a de H/W de 0,4 resultando em uma estequiometria média de $H_{0,4}WO_{3,5}$. Um estudo elaborado, de

filmes de WO_x depositados por evaporação térmica, pela técnica de RBS feita por Bohnke *et al* [118] encontrou valores para O/W variando de 2,2 até 3,9 e para a H/W de 0,2 até 0,9, enquanto em nosso trabalho encontramos valores de O/W variando de 3,2 a 4,0 e H/W variando de 0,1 a 1,2. falta de uma estrutura nos picos dos espectros indica que a concentração do oxigênio e tungstênio são uniformes em todo o volume do filme.

Tabela II: Razões atômicas O/W e H/W determinadas por RBS para filmes depositados à $T_F=1840$ K e varias pressões de oxigênio.

$P_{O_2}(\text{Pa})$	H/W	O/W
0,8	$0,2 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
1,1	$0,4 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$
1,4	$0,2 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
1,6	$0,1 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
1,9	$1,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$
2,1	$0,1 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$

Tabela III: Razão atômica (O/W) para filmes depositados a $P_{O_2}=1.6$ Pa e diferentes T_F

$T_F(\text{K})$	H/W	O/W
1715	$0,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
1780	$0,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
1840	$0,1 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
1900	$0,6 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
1960	$0,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$

5.4.3. *Análise por espectroscopia de fotoelétrons por raio-X*

A investigação por XPS foi feita em duas amostras, depositadas em substratos de Si (100), preparadas com a mesma temperatura de filamento de 1840 K, mas com a pressão de oxigênio nos valores mínimo e máximo de nosso trabalho, 0,8 Pa e 2,1

Pa respectivamente. O espectro da camada 4f do tungstênio mostra o duplete $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$, resultado do acoplamento spin-órbita, e é mostrado na Figura 34 para a amostra depositada com $P_{O_2} = 0,8$ Pa. Como pode ser visto na figura, o perfil do pico 4f pode ser ajustado por duas gaussianas, cujos picos estão centrados em 37,7 e 35,5 eV que são, respectivamente, as energias de ligação dos elétrons no nível 4f do tungstênio no estado de valência W^{+6} [119], indicando que na superfície do filme os átomos de tungstênio estão ligados aos átomos de oxigênio na estequiometria WO_3 . Um ajuste idêntico com os picos das gaussianas nas mesmas energias dos picos do espectro anterior foi obtido para a amostra depositada com uma pressão de oxigênio de 2,1 Pa. Mesmo que não tenham sido feitas medidas de XPS para filmes depositados a pressões diferentes de 0,8 e 2,1 Pa, estes resultados sugerem que na região de 0,8 a 2,1 Pa, o tungstênio na superfície do filme está ligado a oxigênio na estequiometria WO_3 .

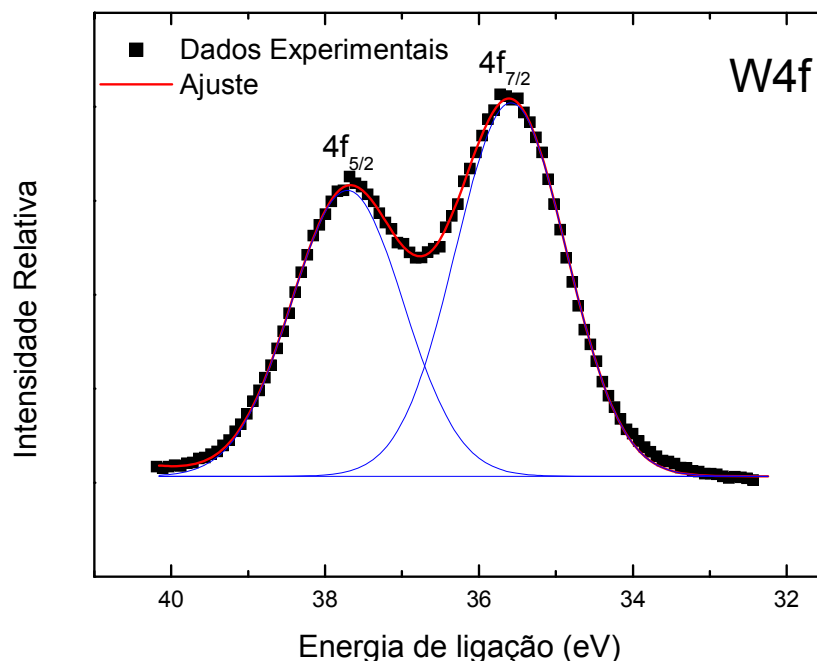


Figura 34: Espectro XPS do nível de caroço W4f do tungstênio. A linha representa o ajuste nos dados experimentais (quadrados), feito com duas curvas gaussianas.

5.4.4. *Processo de deposição de WO_x : geração de precursores e formação dos filmes*

Para entender o processo de deposição de WO_x precisamos entender a geração de precursores e a formação do filme. Um estudo das reações do tungstênio a alta temperatura com o oxigênio e a taxa de evaporação das espécies químicas voláteis formadas nesta reação foi apresentado, na seção 2.2, mostrando que as principais espécies presentes na fase vapor são WO_3 , W_3O_9 , W_2O_6 , e WO_2 , para temperaturas variando de 1200 a 2000 K. A formação do filme ocorre quando os vapores encontram uma superfície e se condensam.

Os resultados de XPS de nosso trabalho indicam que os átomos de tungstênio na superfície estão no estado de valência W^{+6} , característico do WO_3 . Pelas análises por RBS verificamos que a concentração do oxigênio e tungstênio são uniformes em todo o volume do filme. Estes resultados indicam que provavelmente este é o estado de oxidação do tungstênio (W^{+6}) em todo o volume do filme. Como as principais espécies presentes nos vapores são WO_3 , W_3O_9 , W_2O_6 , e WO_2 , inicialmente esperaríamos que os filmes de óxido de tungstênio depositados por HFMOD possuísem átomos de tungstênio em estados de valência W^{+6} , W^{+5} e W^{+4} o que não foi observado em nosso trabalho.

Em estudos da reação do tungstênio-oxigênio Berkowitz-Mattuck *et al* [75] verificaram também que mesmo existindo WO_2 na fase vapor, ou seja espécies no estado de valência W^{+4} , a fase condensada, depositada em atmosferas de oxigênio, era composta por WO_3 . Acharmos que uma possível explicação para que nossos filmes apresentem um estado de oxidação W^{+6} , característico WO_3 , e não apresentarem a presença do estado W^{+4} , característico do WO_2 , seja a oxidação do WO_2 em WO_3 , pelo oxigênio proveniente da câmara.

5.5. Eletrocromismo

Foram feitos estudos eletrocromicos em três tipos de filmes, obtidos com temperaturas de filamento de 1650, 1720 e 1760 K, e $P_{O_2} = 1,1$ Pa. Para estas

medidas, as cargas foram inseridas e retiradas dos filmes aplicando-se pulsos de correntes constantes iguais a $\pm 8,0$ e $\pm 10,0 \mu\text{A}$, com durações controladas pelos potenciais da cela limitados no intervalo entre $-0,30$ a $+0,20$ V.

A Figura 35 mostra as variações na absorvância óptica do filme de WO_x depositado com $T_F = 1760$ K, em função do potencial aplicado entre o filme e o eletrodo auxiliar. Observa-se a formação de uma larga banda de absorção na região do infravermelho próximo, cuja intensidade aumenta com o valor do potencial catódico aplicado. Visualmente se observa que o filme progressivamente torna-se mais azul. Verifica-se ainda que o efeito eletrocromico é altamente reversível, ou seja, após escurecido por qualquer dos potenciais catódicos, o filme pode ser clareado até seu espectro original (CD – como depositado), aplicando-se potenciais de $+0,175$ ou $+0,180$ V. Resultados semelhantes foram obtidos para os outros dois filmes de WO_x que foram depositados.

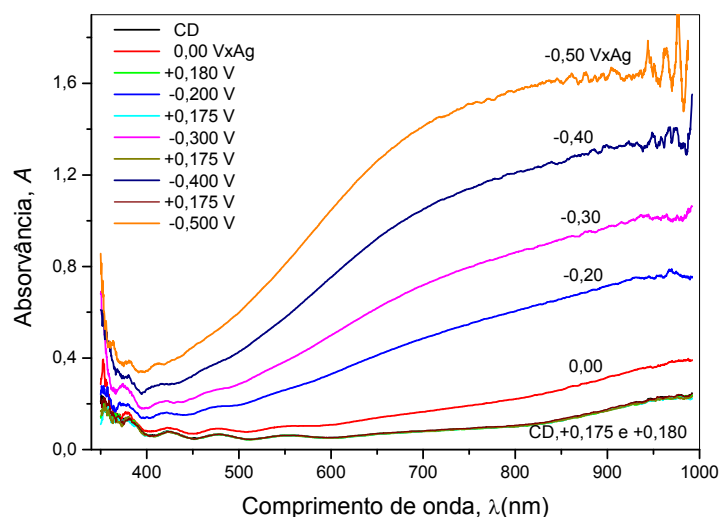


Figura 35: Variação da absorvância óptica devido ao efeito eletrocromico em um filme de óxido de W, obtida aplicando-se diferentes potenciais catódicos (0,0 V e potenciais negativos) e anódicos. O efeito é reversível, ou seja, após escurecido, pode-se retornar ao espectro original do filme (CD), aplicando-se potenciais iguais a $+0,175$ ou $+0,180$ V. Os espectros para os potenciais positivos então sobrepostos e estão indicados pela legenda CD, $+0,175$ e $0,180$.

A eficiência óptica é mostrada na Figura 36 para o escurecimento dos três filmes estudados, aplicando-se correntes constantes. Todos os filmes mostraram altas eficiências eletrocromicas, com valores que dependem do comprimento de onda do fóton incidente, e crescem continuamente no intervalo de 350 nm a 1000 nm. Observa-se que η depende dos parâmetros de deposição do filme, sendo que a maior eficiência foi obtida para o filme depositado com $T_F = 1720$ K nos quais eficiências ópticas de 78 e $125 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ a 632,8 e 950 nm, respectivamente, foram encontradas. Também podemos ver que a eficiência eletrocromica é maior na região do infravermelho.

Assim, os resultados mostram que os filmes de óxido de tungstênio, obtidos pelo novo método de deposição, são eletrocromicos. Conforme é evidente pela Figura 36 a eficiência depende dos parâmetros de deposição do filme.

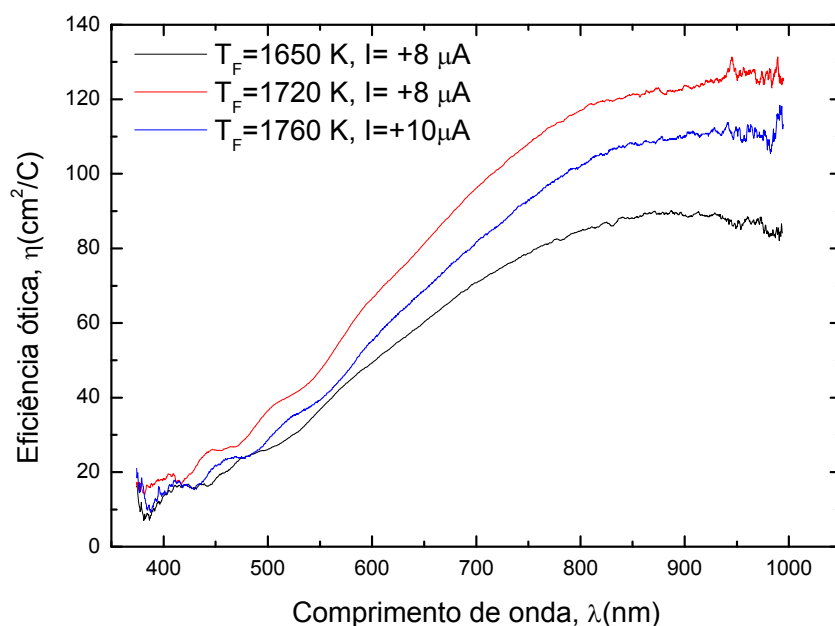


Figura 36: Eficiência eletrocromica de coloração η , no intervalo de 370 a 1000 nm, para filmes WO_x depositados à diferentes temperaturas do filamento (mantendo-se a pressão da câmara constante em 1,1 Pa). Os filmes foram coloridos aplicando-se correntes de +8,0 e +10,0 μA em uma cela eletroquímica.

Capítulo 6. Conclusões e trabalhos futuros

6.1. Conclusões

Deposição de filmes

Filmes de óxido de tungstênio foram obtidos por uma nova técnica de deposição, baseada na formação de espécies químicas voláteis na superfície aquecida de um filamento de tungstênio, pela reação entre oxigênio e tungstênio. A taxa de deposição foi investigada em função da pressão de oxigênio na câmara e temperatura do filamento de tungstênio. Foram alcançadas taxas de deposição de até 93 nm/min.

Estrutura e composição química

Através dos difratogramas obtidos verificamos que os filmes são amorfos, e pelas micrografias que eles são compactos e uniformes.

A análise por espectroscopia FTIR com luz p-polarizada, com diferentes ângulos de incidência, revelou importantes estruturas do WO_x , que não são observadas ou são mal observadas por espectroscopia FTIR com luz não polarizada. Verificamos a presença de água incorporada ao filme, além de várias ligações químicas da estrutura WO_x presentes nos filmes. Dos espectros de XPS concluímos que os átomos de W estão em um estado de valência predominante W^{+6} característico de WO_3 . Pelos resultados de RBS encontramos um valor médio para a razão $\text{O/W}=3,5$, próximo a valores encontrados em outros trabalhos, superior ao esperado por XPS ($\text{O/W}=3$), mas consistente com os resultados de FTIR, que mostram a presença de água no filme, como aparece no resultado de RBS. As análises de FTIR, XPS e RBS não revelaram nenhuma correspondência entre os parâmetros de deposição e a estrutura e composição química dos filmes.

Propriedades ópticas

Foram medidos os espectros de transmitância de vários filmes depositados e, a partir deles, calculados os espectros do coeficiente de absorção. O valor do gap óptico também foi calculado para filmes preparados em diferentes condições, encontrando valores entre 3,62 e 3,48 eV para pressões de oxigênio variando de 0,8 a 2,1 Pa para

uma temperatura de filamento de 1840 K. Verificamos um crescimento monotônico de E_G com a diminuição de P_{O_2} .

Eletrocromismo

As propriedades eletrocromicas dos filmes foram estudadas pela intercalação de Li^+ , mostrando que eles são eletrocromicos de alta reversibilidade e altas eficiências óticas, alcançando valores de 78 e 125 cm^2C^{-1} a 632,8 e 950 nm respectivamente,

6.2. Trabalhos futuros

Em filmes de WO_x

O trabalho desenvolvido nesta tese abrange somente uma parte das possibilidades de estudos e aplicações do filmes de WO_x . Além dos estudos já feitos e descritos aqui, novos estudos eletroquímicos e possibilidade de aplicação destes filmes em sensores de gás e catalisadores.

Em outros óxidos

Devido a simplicidade, a técnica HFMOD, pode ser extendida à outros óxidos como: Molibdênio, Vanádio, Irídio, Níquel, Ferro, Cobalto, Titânio, Cério e o Ródio entre outros.

Referências

1. C.G. Granqvist, Sol. Energy Mater, Sol. Cells, 60, (2000), 201.
2. C.G. Granqvist, Handbook on Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, 1995.
3. K. Bange, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 58 (1999) 1.
4. M.D. Antonik, J.E. Schneider, E.L. Wittman. K. Snow, J.F. Vetelino, Thin Solid Films 256 (1995) 247.
5. J.F. Roland, F.C. Anson, J. Electroanal. Chem. 336 (1992) 245.
6. H. Varella, F. Huguenin, M. Malta, R.M. Torresi; Química Nova 25, (2002) , 287.
7. K. Miyake, H. Kaneko, M. Sano, N. Suedomi, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2727.
8. B. P. Hichwa, G. Caskey, D.F. Bets, J.D. Harlow, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 1775.
9. D. Davazoglou, G. Leveque, A. Donnadieu, Sol. Energy Mater. 17 (1988) 379
10. M.H. Miles, D.E. Stilwell, R.A. Hollins R.A. Henry, in: Electrochromic Materials, M.K. Carpenter, D.A. Corrigan (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington, 1990, Proc. Vol. 90-2 p. 137.
11. S. Badilescu, P.V. Ashrit, N. Minh-Ha, G. Bader, F.E. Girouard, V.V. Truong, Thin Solid Films, 250 (1994) 47.
12. M.S. Whittingham, MRS Bull. 9 (1989) 31.
13. A. Deneuve, P. Gerard, J. Electron. Mater. 7 (1978) 559.
14. K. Mücke, F. Böhm, T. Gambke, C. Ottermann, K. Bange, SPIE 1323 (1990) 188.
15. B.P. Hichwa, G. Caskey, D.F. Betz, J.D. Harlow, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 1775.
16. A. Donnadieu, D. Davazoglou, Proc. SPIE 653 (1986) 63.
17. D. Davazoglou, A. Donnadieu, R. Fourcade, A. Hugot-LeGoff, P. Delichere, A. Perez, Rev. Phys. Appl. 23 (1988) 265.

18. D. Davazoglou, G. Leveque, A. Donnadiou, Sol. Energy Mater. 17 (1988) 379.
19. R. Hurditch, Electron Lett. 11 (1975) 142.
20. D. Craigen, A. Mackintosh, J. Hickman, K. Colbow, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1529.
21. J. Zhang, K. Colbow, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1013.
22. H.R. Zeller, M.U. Beyeler, Appl. Phys. 13 (1977) 231.
23. D.K. Benson, C.E. Tracy, Proc. SPIE 562 (1985) 46. C.E. Tracy, D.K. Benson, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 2377. J.S.E.M. Svensson, D.K. Benson, C.E. Tracy, Proc. SPIE 1016 (1988) 19.
24. S. Badilescu, N. Minh-Ha, G. Bader, P.V. Ashrit, F.E. Girouard, V.-V. Truong, J. Mol. Struct. 297 (1993) 393.
25. K. Nonaka, A. Takase, K. Miyakawa, J. Mater. Sci. Lett. 12 (1993) 274.
26. O. Pyper, R. Schöllhorn, J.J.T.M. Donkers, L.H.M. Krings, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 1095.
27. L. Armelao, R. Bertoncello, G. Granozzi, G. Depaoli, E. Tondello, G. Battaglin, J. Mater. Chem 4 (1994) 407.
28. D. Green, Properties of tungsten oxide and trigonally bonded compounds, Ph.D. Thesis, University of Sidney, Australia 1991.
29. J. Tauc, in Optical Properties of Solids, S. Nudelman e S. Mitra (eds.), (Plenum, N.Y., 1969), cap. 5.
30. S.K. Deb, Appl. Opt. (Suppl. 3) (1969) 192. S.K. Deb, Philos. Mag. 27 (1973) 801.
31. S.F. Durrant, S.G. Castro, J.I. Cisneros, N.C. da Cruz, M.A. Bica de Moraes, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 118.
32. K. Miyake, H. Kaneko, M. Sano, N. Suedomi, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2747.
33. Y. Wang, N. Herron, J. Chem. Phys. 95 (1991) 525.
34. R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 490.
35. K. Matsuhira, Y. Masuda, Proc. SID 21 (1980) 101.

36. G.M. Ramans, J.V. Gabrusenoks, A.R. Lasis, A.A. Patamalnieks, J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 637.
37. W. Wagner, Ph. D. Thesis, Universität Frankfurt, 1990.
38. N. Yoshiike, S. Kondo, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2283.
39. G. Atanassov, R. Thielsch, D. Popov, Thin Solid Films 223 (1993) 288.
40. P.A Thiel, T.E. Madey, Surf. Sci. Rep. 7 1987 211. 153 (1999) 1.
41. G. Atanassov, R. Thielsch, D. Popov, A Siokou, Thin Solid Films 384 (2001) 298.
42. A. Temmink, O. Anderson, K. Bange, H. Hantsche, X. Yu, Thin Solid Films 192 (1990) 211.
43. K. Mücke, F. Böhm, T. Gambke, C. Ottermann, K. Bange, SPIE 1323 (1990) 188.
44. G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P Yianoulis, A. Siokou, Thin Solid Films 384 (2001) 298
45. C. Ottermann, J. Segner, K. Bange, Proc. SPIE 1728 (1992) 211.
46. T. Yoshimura, J. Appl. Phys. 57 (1985) 911.
47. C.M. Lampert, C.G. Granqvist (Eds.), Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for TransmittanceControl, vol. 54, SPIE Opt. Eng. Press, Washington, 1990.
48. F.G.K. Baucke, K. Bange, T. Gambke, Displays 10 (1988) 179.
49. N.R. Lynam, SAE Tech. Paper Ser. 870636 (1987) 1.
50. C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, Sensors and Actuators B 31 (1996) 81.
51. M.D. Antonik, J.E. Schneider, E.L. Wittman, K. Snow, J.F. Vetelino, R.J. Lad, Thin Solid Films 256 (1995) 247.
52. S. Chao, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L245.
53. G. Sberveglieri, L. Depero, S. Groppelli, P. Nelli, Sensors Actuators B 26}27 (1995) 89.
54. D. Davazoglou, K. Georgouleas, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1346.
55. X. Wang, S. Yee, P. Carey, Sensors Actuators B 13 - 14 (1993) 458.

56. L.T. Dimitrakopoulos, T. Dimitrakopoulos, P.W. Alexander, D. Logic, D.B. Hibbert, *Anal. Commun.*, 35 (1998) 395.
57. J.N. Bullock, C. Bechinger, D.K. Benson, H.M. Branz, *J. Non-Cryst. Solids* 198-200 (1996) 1163.
58. S.-H. Lee, W. Gao, E. Tracy, H.M. Branz, D.K. Benson, S. Deb, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3545.
59. M.P. Cantao, A. Lourenco, A. Gorenstein, S.I. CoH rdoaba de Torresi, R.M. Torresi, *Mater. Sci. Eng. B* 26 (1994) 157.
60. K. Kuwabara, Y. Noda, *Solid State Ionics* 61 (1993) 303.
61. J.S. Hale, M. DeVries, B. Dworak, J.A. Woollam, *Thin Solid Films* 313 - 314 (1998) 205.
62. E. Kikuchi, K. Iida, A. Fujishima, K. Itoh, *J. Electroanal. Chem.* 351 (1993) 105.
63. E. Kikuchi, N. Hirota, A. Fujishima, K. Itoh, M. Murabayashi, *J. Electroanal. Chem.* 381 (1995) 15.
64. Y.A. Yang, Y.W. Cao, P. Chen, B.H. Loo, J.N. Yao, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 1667.
65. P.V. Kamat, K. Vinodgopal, *Langmuir* 12 (1996) 5739.
66. Y.Z. Xu, M.Q. Qiu, S.C. Qiu, J. Dai, G.J. Cao, H.H. He, J.Y. Wang, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 45 (1997) 105.
67. E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans, in: K.-C. Ho, C.B. Greenberg, D.M. MacArthur (Eds.), *Proceedings of the Third Symposium on Electrochromic Materials*, Vol. 96-24. The Electrochemical Society, Pennington, 1997, pp. 260-274.
68. D.-J. Kim, S.-I. Pyun, *Solid State Ionics* 99 (1997) 185.
69. J.C. Batty, R.E. Stickney, *J. Chem. Phys.*, 41, (1969) 4475.
70. JANAF Tables of Thermochemical Data, D. R Stull, Ed, (Dow Chemical Co., Midland, Mich., (1965), and Second Addendum, (1967).
71. P.O. Schissel, O.C. Trulson, *J. Chem Phys.* 43, (1965) 737.

72. H. S. Withan, P. Chindaudon, I. Na, R.W. Collins, R. Messier, K. Verdam, J. Vac. Sci. Technol. A, 11, (1993) 1881.
73. SIMNRA, Autor Dr. Matey Mayer, Max Plank Institut für Plasmaphysik D-85748 Garching, Germany.
74. RUMP, Cornell University, Dr. J.W. Mayer's L.R. Doolittle, M.O. Thompson and R.C. Cochra
75. J.B. Berkowitz A Bücheler, J.L. Engelke, S.N. Goldstein, J. Chem. Phys. ,39, (1963) 2722.
76. C. Brigouleix, P. Topart, E. Bruneton, F. Sabary, G. Nouhaut, G. Campet, Eletrochimica Acta 43 (2001) 1931.
77. F.P. Rouxinol, J. Scarminio, B.C. Trasferetti, R. Landers, S.F. Durrant, M.A.B. de Moraes, XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu, MG.
78. S.A. Agnihotry, K.K. Saini, T.K. Saxena, S. Chandra, Thin Solid Films 141 (1986) 183.
79. T. Morohiro, Y. Taga, Appl Opt. 28 (1986) 490.
80. H. Morita, H. Washida, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 754.
81. K. Maturiro, Y Masuda, Proc. SID 21 (1980) 101.
82. K. Miyake, H. Kaneko, M. Sano, N. Suedomi, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2747.
83. G.M. Ramans, J.V. Gabrusenoks, A.R. Lasis, A.A. Patamalmieks, J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 637.
84. H.Y. Wong, C.W. Ong, R.W.M. Kwok, K.W. Wong, S.P. Wong, W.Y. Cheung, Thin Solid Films 376 (2000) 131.
85. J. Isidorsson, T. Lindstrom, C.G. Granqvist, M. Herranen, J. Eletrochem. Soc. 147(2000) 2784.
86. H. H. Wang, M.C. Zhang, S.T. Yang, L.Z. Zhao, L. Ding, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 43 (1996) 345.
87. S. Badilescu, N. Minha, P.V. Ashrit, F.E. Girouard, V.V. Truong, J.Molec. Structure 297 (1993) 393.

88. D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley, NY, 1983
89. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Perkin-Elmer Corporation, 1979.
90. R.J. Colton, J.W. Rabalais, Inorganic Chemistry 15 (1976) 237.
91. G. S. Smith, Surface Analysis by Eletron Spectroscopy – Measurement and Interpretation; Plenun Press, NY, 1994, p. 61.
92. C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, Anal. Chem. 52 (1980), 1445.
93. I. Shiyanovskaya, M. Hepel, J. Eletrochem. 145 (1998) 1023.
94. K. Ito, T. Ohgami. T. Nakazawa, Sensor and Actuators B-Chemical 12 (1993) 161.
95. P. Delichère, P. Falaras, A. Hugot-le Goff, Sol. Energy Mater. 19 (1989) 323.
96. P. Delichère, P. Falaras, M. Froment, A. Hugot-leGoff, B. Agius, Thin Solid Films 161 (1988) 35. P.Delichère, P. Falaras, A. Hugot-leGoff, Thin Solid Films 161 (1988) 47. P. Delichère, P. Falaras, A.Hugot-leGoff, Sol. Energy Mater. 19 (1989) 323. P. Delichère, P. Falaras, A. Hugot-leGoff, Proc.SPIE 1016 (1988) 12.
97. K. Bange, U. Martens, A. Nemetz, A. Temmink, in: M.K. Carpenter, D.A. Corrigan (Eds.) Electrochromic Materials, Proc. vol. 90-2, The Electrochemical Society, Pennington, USA, 990, p. 334.
98. C.M. Lampert, Sol. Energy Mater. 11 (1984) 1.
99. W.C. Dautremont-Smith, Displays 3 (1982) 67.
100. F. Chang, B.L. Gilbert, T.I. Sun, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 955.
101. P.G. Dickens, M.S. Whittingham, Q. Rev. Chem. Soc. 22 (1968) 30.
102. M.S. Whittingham, MRS Bull. 9 (1989) 31.
103. B.W. Faughnan, R.S. Crandall, P.M. Heyman, RCA Rev. 36 (1975) 177.
R.S. Crandall, B.W. Faughnan, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 95.
104. M. Green, W.C. Smith, J.A. Weiner, Thin Solid Films 38 (1976) 89.
105. H.N. Hersh, W.E. Kramer, J.H. McGee, Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 646.
106. M. Green, K.S. Kang, Thin Solid Films 40 (1977) L19.

107. W.C. Dautremont-Smith, M. Green, K.S. Kang, *Electrochem. Acta* 22 (1977) 751.
108. L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, J.L. Shay, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 823.
109. A.J. Bard e L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (John Wiley And Sons, N.Y., (1980).
110. T.A. Taylor, H.H. Patterson, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 674.
111. J. V. Gabrusenoks, P. D. Cikmach, A. R. Lasis, J. J. Kleperis, and G. M. Ramans, *Solid State Ionics* 14, (1984) 25.
- 112 Solis J.S., Lantto V., Granqvist C.G, *J. Appl. Phys.* 89, 5, (2001) 2727.
113. *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Edition, CRC Press, 1975
114. G. Mestl, T. K. K. Srinivasan, and H. Knözinger, *Langmuir* 11, (1995) 3795.
- 115 M. A. B. de Moraes, S. F. Durrant, B. C. Trasferetti, F. P. Rouxinol R. Landers, J. Scarminio and A. Urbano, *Chem. Mater.* (Aceito)
116. B. A. Morrow, in *Studies in Surface Science*, edited by J. L. Fierro (Elsevier: Amsterdam, 1990), Vol. 57, p. 161.
117. J. E. Bertie and Z. Lan, *Appl. Spectrosc.* 50, (1996) 1047.
118. O. Bohnke, G.Frand, M Fromm, J. Weber, O. Greim, *Appl. Surf. Sci.* 93 (1996) 45.
119. R. J. Colton, A. M. Guzman, J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*,49, (1978) 409.
120. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5, 12 (1972) 4709.
121. M. Burdis, J. Siddle, R. Batchelor, J. Gallego, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng.* 2531 (1995) 11.