

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Eletrocromismo em Filmes Finos de Óxido de Níquel

Irval Cardoso de Faria

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

Membros da banca examinadora:

Profa. Dra. Annette Gorenstein - orientadora

Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli - IQ/UNICAMP.

Prof. Dr. Luis Otávio de Bulhões - Depto Química/UFSCar.

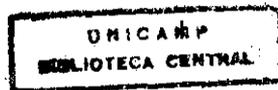
Profa. Dra. Iris Torriani - IFGW/UNICAMP.

Prof. Dr. Maurício Kleinke - IFGW/UNICAMP.

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva - IFGW/UNICAMP.

Prof. Dr. Jair Scarmínio - Depto. Física - UEL.

Janeiro de 1997



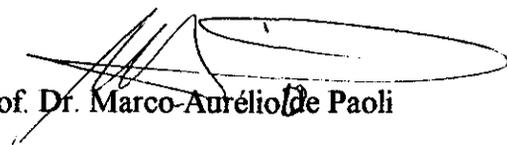
*Este trabalho foi
apresentado à
banca examinadora
constituída por
Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli,
Prof. Dr. Luis Otávio de Bulhões,
Profa. Dra. Iris Torriani,
Prof. Dr. Maurício Kleinke,
Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva,
Prof. Dr. Jair Scarmínio
e orientadora
Profa. Dra. Annette Gorenstein
em 11 de janeiro
de 1997.*

PARECER DE APROVAÇÃO DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE IRVAL CARDOSO DE FARIA

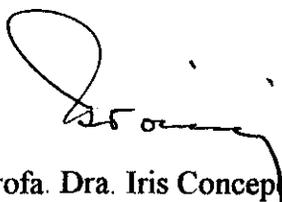
Data: 20 / 01 / 97

BANCA EXAMINADORA:


- Profa. Dra. Annette Gorenstein


- Prof. Dr. Marco-Aurélio de Paoli


- Prof. Dr. Luis Otávio de Sousa Bulhões


- Profa. Dra. Iris Concepcion Linares de Torriani


- Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke

À minha filha, Bàrbara A. C. de Faria,
que tenho como razão de uma vida.

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos à todos que me ajudaram durante este trabalho:

- Ao Prof. Dr. Roberto Torresi pelo trabalho, em conjunto, realizado com a EQCM e pelas inúmeras discussões durante a sua estadia no laboratório.
- À Prof. Dra. Susana Córdoba de Torresi pelas proveitosas discussões.
- Ao Airton Lourenço, pelo apoio técnico indispensável.
- Ao amigo João Roberto Moro pelo incentivo e amizade.
- Ao Prof. Dr. Manfredo Tabacniks, pelas medidas por Retroespalhamento de Rutherford, realizadas no laboratório da IBM-Almaden Research Center, San José, Califórnia.
- À Profa. Dra. Márcia Fantini pelas medidas por Difração de Raios-X, realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP, além das proveitosas e conclusivas discussões.
- Ao Prof. Dr. Maurício Kleinke pelas medidas através de Microscopia de Fôrça Atômica, realizadas no Laboratório de Interfaces (IFGW/UNICAMP).
- Ao Prof. Dr. Jair Scarminio pelas constantes discussões sobre tensão mecânica e eletrocromismo em geral.
- À minha esposa pela dedicação à minha pessoa durante todo o trabalho.
- À minha filha, pelo tempo dela "roubado" com este trabalho, e a alegria que me proporciona.
- E em particular à professora, orientadora e amiga Annette Gorenstein, pela confiança no meu trabalho, pelo conhecimento a mim transmitido, pela capacidade de orientação, e principalmente pelo fato de não fazer de suas idéias as minhas conclusões.
- À FAPESP, pelo suporte financeiro durante o período de realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados filmes finos de óxido de níquel depositados por *sputtering* reativo, variando-se alguns parâmetros durante a deposição. A microestrutura, a composição e a morfologia dos filmes foram analisadas por Difração de Raios-X, Retroespalhamento de Rutherford e Microscopia de Fôrça Atômica, respectivamente. Todos os filmes apresentaram a fase cúbica do NiO, com parâmetros de rede, tamanhos de grão, planos preferenciais de crescimento, rugosidade e porosidade que dependem dos parâmetros de deposição. A relação de concentrações metal ligante ($[Ni]/[O]$) indicou a presença de vacâncias metálicas na rrede cristalina. Além disto, as análises indicaram uma concentração importante de hidrogênio nos filmes, que comparece como um dopante não - intencional. As características ópticas dos filmes *grown* foram estudadas por espectrofotometria, e são também apresentadas e discutidas.

O comportamento das amostras frente à intercalação eletroquímica foi estudado em meio aquoso básico, acompanhando-se as variações de transmitância (efeito electrocromico) e as tensões mecânicas envolvidas no processo de inserção/de-inserção reversível de íons/elétrons na rrede cristalina. Um modelo para o electrocromismo em óxido de níquel é proposto.

Finalmente, a técnica de electrogravimetria foi utilizada para esclarecer o mecanismo da reação de intercalação.

ABSTRACT

In this work, nickel oxide thin films deposited by reactive sputtering under different deposition conditions were investigated. The microstructure, composition and morphology were studied by X-Ray Diffraction, Rutherford Backscattering Spectrometry and Atomic Force Microscopy, respectively. All samples presented the cubic NiO structure. The lattice parameter, grain size, preferential growth direction, roughness and porosity are dependent on the deposition conditions. The metal-ligand concentration ratio ($[Ni]/[O]$) indicated the presence of metal vacancies in the films. Also, the analysis indicated an important hydrogen concentration in the films, that behaves as a non-intentional dopant. The thin film optical properties were analyzed by spectrophotometry, and are also presented and discussed in this work.

The behavior of the samples upon intercalation were studied in basic aqueous electrolyte. The transmittance changes and the induced mechanical stresses were followed during the reversible insertion/extraction of ions/electrons in the oxide structure. A model for the electrochromic effect in nickel oxide films is presented.

Finally, the electrogravimetric technique was used to clarify the intercalation reaction mechanism.

Os resultados referentes à este trabalho foram apresentados nos seguintes congressos:

I. C. Faria, A. Gorenstein, P. S. P. Cardona e M.C.A. Fantini, *Variações nas propriedades estruturais de filmes finos eletrocromicos - A influência do íon de intercalação*, XII Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia, 14 - 18 dezembro, IF-USP, São Paulo, 1992.

I. C. Faria, R.M. Torresi e A. Gorenstein, *Electrogravimetric and stress measurements of ion intercalation in NiO_x thin films*, SPIE, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Toulouse, França, maio 1992.

I. C. Faria, A. Gorenstein, P.SP. Cardona e M.C.A. Fantini, *Análise por difração de raios-X de filmes finos eletrocromicos de óxido de níquel*, XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, MG, 1993.

M.C.A. Fantini, I.C. Faria, R.M. Torresi e A. Gorenstein, *On the Structural properties of electrochromic NiO_x*, Symposium on Electrochromic Materials II, The Electrochemical Society, New Orleans, Louisiana, U.S.A, 1994.

M.C.A. Fantini, I.C. Faria, R. M. Torresi e A. Gorenstein, *Sôbre a estrutura do NiO_x eletrocromico*, XI Congresso IberoAmericano de Eletroquímica e IX SIBEE, Águas de Lindóia, SP. 1994.

F. F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini; I.C. Faria, A. Gorenstein, *"Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions"*, 10th International Conference on Solid State Ionics, Singapore, 3 - 8 dezembro 1995.

F. F. Ferreira, M. H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria e A. Gorenstein, *Filmes eletrocromicos de NiO_x depositados por rf sputtering*, XIX ENFMC, setembro 1996, Águas de Lindóia, SP.

I.C. Faria, M. Kleinke, A. Gorenstein, M.C.A. Fantini, M. H. Tabacniks, C. Salvadori, *Microestrutura, morfologia e estequiometria: comportamento eletrocromico de filmes finos de óxido de níquel*, VIII SIBEE, São Carlos, 27-30 outubro 1996.

I. C. Faria, M. Kleinke A. Gorenstein, M.C.A. Fantini, M. Tabacniks, C Salvadori, *Towards efficient electrochromic NiO_x films: a study of microstructure, morphology*

and stoichiometry of r.f. sputtered films, Symposium on Electrochromic Materials III, The Electrochemical Society, , San Antonio, Texas, U.S.A, 1996.

Os seguintes trabalhos foram publicados:

I. C. Faria, R. Torresi e A. Gorenstein, *Electrochemical intercalation in NiO_x thin films*, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 2765.

F. F. Ferreira, M. H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I. C. Faria, A. Gorenstein, *Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions*, *Solid State Ionics*, volume 86-88 (1996) 971-976.

	Página
Capítulo I Introdução geral	
I.1 Introdução.	1
I.2 Dispositivo básico e área de aplicação.	3
I.3 O Óxido de níquel.	4
I.4 Efeito eletrocromico e intercalação em filmes finos de óxido de níquel.	7
I.5 Objetivos deste trabalho.	8
I.6 Referências.	9
Capítulo II Filmes de Óxido de Níquel: Deposição e Caracterização	
II.1 Preparação das amostras	13
II.2 Caracterização dos filmes	
II.2.1-Microestrutura.	15
II.2.2- Composição.	19
II.2.3 Caracterização Óptica.	22
II.2.4 Morfologia.	25
II.3 Discussão dos resultados	28
II.4 Conclusões do capítulo II	31
II.5. Referências.	32
Capítulo III Intercalação eletroquímica em filmes de Ni_{1-x}O.	
III.1 A técnica de medida de transmitância e tensão mecânica.	34
III.2 Resultados.	38
III.2.1 Voltametria cíclica e cronopotenciometria.	38
III.2.2 Comportamento espectral.	54
III.2.3 Difração de Raios-X em amostras intercaladas/deintercaladas.	57
III.3 Discussão dos resultados.	61
III.4 Conclusões do capítulo III	67
III.5 Referências.	69

Capítulo IV Eletrogravimetria

IV.1 A microbalança eletroquímica à cristal de quartzo	71
IV.2 Resultados	74
IV.3 Discussão	78
IV.4 Conclusões do capítulo IV	84
IV.4 -Referências.	86

Capítulo V Conclusão geral.

87

Apêndice 1 - Deposição de filmes finos por "sputtering reativo". A1-1

Apêndice 2 - Cálculo do parâmetro de rede, orientação preferencial e tamanho de grão. A2-1

Apêndice 3 - Retroespalhamento de Rutherford A3-1

INTRODUÇÃO GERAL

I.1 INTRODUÇÃO

O termo **eletrocromismo** foi primeiramente utilizado por Platt¹, em 1961, para descrever as modificações no espectro de absorção e emissão de pigmentos orgânicos em presença de um campo elétrico. Este termo foi proposto em analogia ao termocromismo e fotocromismo², relativos à mudanças ópticas causadas por variações de temperatura ou exposição à luz, respectivamente. Atualmente, utiliza-se genericamente o termo eletrocromismo para descrever mudanças de coloração induzidas por uma reação eletroquímica.

Em 1973, Deb³ publicou um trabalho referente ao eletrocromismo em óxido de tungstênio, dando impulso às pesquisas nesta área. Originalmente, propunha-se a utilização destes materiais como elementos ópticamente ativos em mostradores (displays)⁴, em concorrência com os cristais líquidos. O tempo de resposta de sistemas eletrocromicos é comandado pelas constantes de difusão de íons e elétrons no material, estando tipicamente na faixa 0.1 s - 100 s. O contraste óptico de cristais líquidos (CL) é decorrente do alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado, e os tempos de resposta são consideravelmente menores (1-100 ms). A limitação em tempo de resposta de materiais eletrocromicos (ME) causou uma diminuição do interesse pela área, que só foi retomada em meados dos anos 80, quando Granqvist⁵ e Lampert⁶ propuseram a utilização de ME em janelas com propriedades ópticas dinâmicas ("smart windows"). A partir destes trabalhos, a pesquisa na área foi reiniciada, e novos materiais e aplicações foram propostos.

O efeito eletrocromico é apresentado por substâncias orgânicas ou inorgânicas. O primeiro grupo é formado essencialmente por polímeros condutores, como a polianilina^{7,8,9} e o polipirrol¹⁰. O trabalho apresentado nesta tese, referente ao eletrocromismo em óxido de níquel, pertence ao segundo grupo, que é basicamente formado por óxidos de metais de transição. Uma excelente revisão na área de materiais eletrocromicos inorgânicos foi recentemente publicada¹¹.

A tabela I.1.1 apresenta uma relação dos principais materiais eletrocromicos inorgânicos propostos para utilização em dispositivos eletrocromicos. Um ME é

classificado como material de coloração catódica (MEC) quando o estado mais absorvedor é alcançado por meio de uma reação eletroquímica de redução (reação catódica); correspondentemente, o material é classificado como de coloração anódica (MEA) quando o estado mais absorvedor é alcançado por meio de uma reação eletroquímica de oxidação (reação anódica). A segunda coluna da tabela I.1.1 apresenta esta classificação. Nas colunas restantes são apresentadas as cores observadas nos diferentes materiais, no estado reduzido ou oxidado.

Material	Tipo de coloração	Estado claro	Estado escuro	Referências
TiO ₂	MEC	transparente	azul	12
V ₂ O ₅	MEC/MEA	amarelo/bege	marrom/verde/cinza	13
CoO	MEA	vermelho	cinza	14
NiO	MEA	transparente	marrom escuro	9
Nb ₂ O ₅	MEC	amarelo claro	azul/prêto	15, 16
MoO ₃	MEC	amarelo	púrpura/azul	17, 18
RhO ₂	MEA	amarelo claro	prêto/marrom escuro	19
WO ₃	MEC	transparente	azul	20
IrO ₂	MEA	transparente	azul	21

Tabela I.1.1. Principais óxidos eletrocromicos inorgânicos.

O eletrocromismo é decorrente de um processo redox, no caso de óxidos cristalinos ocorre uma dupla injeção de íons e elétrons na rede cristalina. Os materiais eletrocromicos pertencem, portanto, à classe de materiais de intercalação²². A reação global que descreve este processo em óxidos metálicos é:

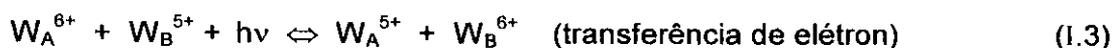
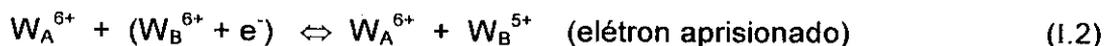


onde A⁺ são íons da primeira coluna da tabela periódica.

O ME que apresenta melhores características eletrocromicas é o WO₃; em consequência este material é o mais estudado¹¹. O WO₃ apresenta coloração catódica, com contraste de até 80% na região do visível, e um tempo de resposta de 500 ms. O processo é estável após um grande número de ciclos^{23,24} (~10⁴ ciclos).

O eletrocromismo em WO₃ é alcançado pela injeção simultânea de elétrons e cátions (H⁺, Li⁺, Na⁺) de acordo com a equação I.1. O modelo de absorção mais

aceito para este óxido é o de transferência de cargas^{11, 25} (modelo do *small polaron*). Este modelo pode ser melhor entendido pela equações abaixo:



A transferência de elétrons é acompanhada por distorção da rede. Por isso o processo de transferência de carga expresso pela equação (1.2) é considerada como "hopping" de um *small polaron* do sítio W_A para o W_B , induzido por absorção óptica do fóton ν (absorção por *small polaron*).

1.2 DISPOSITIVOS BÁSICOS E ÁREA DE APLICAÇÃO.

Os materiais relacionados na tabela 1.1.1 têm sido propostos para a utilização em dispositivos como *displays* não emissivos de alto contraste, filtros ópticamente ativos, espelhos retrovisores automotivos com refletância ajustável e janelas especiais (*smart windows*)^{5, 6, 11}, com absorbância e refletância ajustável na região de comprimento de onda do visível e infravermelho próximo, para utilização na área da construção civil.

As características desejáveis a serem apresentadas pelo ME dependem do tipo de aplicação^{11, 26}. Geralmente, buscam-se materiais que apresentem características como: baixa variação de tensão mecânica, alto contraste, cinética rápida e boa capacidade de resistir a ciclos continuados, para que possam ser utilizados em dispositivos comerciais.

Várias configurações para dispositivos eletrocromicos foram propostas a partir de meados de 1980. Em todas, o ME comparece na forma de filme fino, e o dispositivo é um dispositivo multicamadas. A configuração básica é apresentada na figura 1.2.1. O dispositivo é constituído pelo ME, um eletrólito e um contraeletrodo (CE), geralmente também em forma de filme fino. Como discutido acima, o eletrocromismo é decorrente de uma reação de intercalação iônica/eletrônica. Os íons são fornecidos pelo eletrólito, e os elétrons pelo circuito externo. Além da reação de intercalação iônica, que tem lugar na interface ME/eletrólito, outra reação

eletroquímica deve ocorrer na interface CE/eletrólito. A grande maioria dos dispositivos electrocrômicos propostos utilizam um material de intercalação como CE.

Os substratos devem ser condutores eletrônicos, e pelo menos um deles (o substrato no qual é depositado o ME) deve ser transparente (vidros recobertos com filmes finos de SnO_2 ou óxido de índio/estanho, ITO). O tipo de substrato no qual o CE é depositado depende da área de aplicação. O CE pode ser um material ópticamente ativo ou ópticamente passivo. No dispositivo tipo cadeira de balanço (*rocking chair*), combinam-se dois materiais electrocrômicos complementares, um deles de coloração catódica e outro de coloração anódica (por exemplo, WO_3 e NiO). O efeito electrocrômico é acentuado nestes dispositivos.²⁷

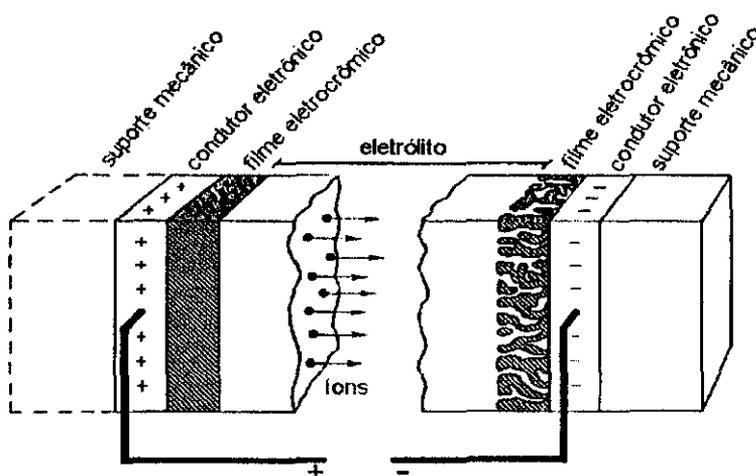


Figura 1.2.1 - Esquema de um dispositivo electrocrômico que explora o efeito "rocking chair", mostrando o suporte mecânico, filmes condutores eletrônicos, o eletrólito e os materiais electrocrômicos¹¹.

Íons de pequeno raio, quando não hidratados, favorecem a cinética de intercalação; são portanto principalmente utilizados eletrólitos contendo H^+ ou Li^+ . A estabilidade química dos filmes em contato com o eletrólito, e a estabilidade do próprio eletrólito, são um dos principais problemas no desenvolvimento de dispositivos. Foram propostos eletrólitos líquidos, géis ou sólidos; a referência 11 traz uma revisão geral dos diferentes eletrólitos.

1.3 O ÓXIDO DE NÍQUEL.

O óxido de níquel puro, cristalino e estequiométrico tem densidade de 6.67 g/cm^3 . O ponto de fusão é $T_f = 2230 \text{ K}$ ²⁸. Acima de 470 K , o NiO tem estrutura

cúbica com parâmetro de rede $a = 4.1769 \text{ \AA}$. Abaixo desta temperatura, é observada uma pequena distorção romboédrica, e uma contração de 0.15% ao longo do eixo $(111)^{29}$. A figura I.3.1 mostra a cela unitária cúbica. O átomo de níquel está no centro de um octaedro formado pelos átomos de oxigênio vizinhos.

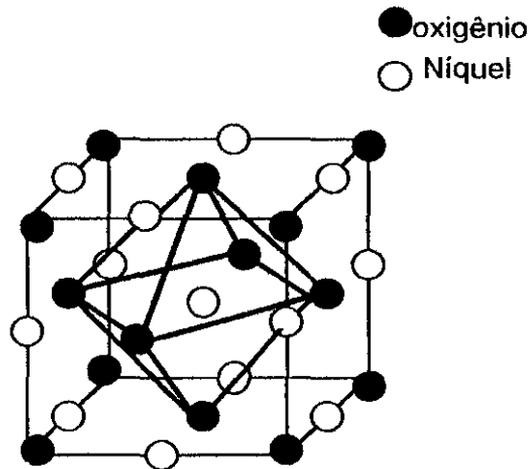


Figura I.3.1- Cella unitária do óxido de níquel, estrutura cúbica

A estrutura eletrônica do NiO tem sido bastante discutida na literatura^{30, 31}. A distribuição eletrônica do átomo de níquel é $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ e do átomo de oxigênio é $1s^2 2s^2 2p^4$. Várias transições ópticas tem sido observadas na faixa de energias entre 1 eV e 4 eV. Algumas destas transições podem ser explicadas assumindo-se o íon metálico livre, perturbado pelo campo cristalino³⁷. As energias correspondentes à algumas destas transições estão relacionadas na tabela I.3.1. Nesta tabela é também mostrada uma transição calculada para o spinel Ni_3O_4 , que contém vacâncias de níquel³².

Energias (eV)
1.75
1.95
2.15 (Ni_3O_4)
2.75
2.95
3.25
3.52

Tabela I.3.1- Energias correspondentes à transições para o NiO^[37].

A teoria de bandas mais simplificada prediz que o NiO estequiométrico teria caráter metálico: a banda do O 2p (completa) seria a banda de valência e a banda Ni 3d (incompleta) seria a banda de condução. Contudo, o NiO estequiométrico é um material isolante à temperatura ambiente. Esta contradição deu origem à teoria de Mott-Hubbard³³, que propõe que os elétrons na banda 3d (incompleta) sofreriam fortes interações, sendo altamente correlacionados, em uma banda estreita. Esta correlação divide a banda 3d do Ni em sub-bandas; a banda d inferior estaria completa, e a banda superior vazia. A separação entre estas bandas d-d é o chamado gap de Mott-Hubbard. Segundo este modelo, o NiO é classificado como um isolante de Mott³⁴.

Contudo, as previsões deste modelo não estão de acordo com várias observações experimentais³². Um segundo modelo foi proposto, no qual o gap óptico observado em NiO seria um gap de transferência de carga. Neste modelo, a banda de valência seria formada pelo ligante (banda O2p) e a banda de condução pelos elétrons 3d^{35, 36, 37}.

Mais recentemente, foi proposto um terceiro modelo, baseado em medidas de fotoemissão³³ e absorção de Raios-X³⁸, intermediário aos dois anteriores. Neste modelo, a banda 3d do Ni também é separada em duas subbandas. A parte inferior formaria uma banda metal-ligante, representada como d^8/p^6 (banda de valência). A parte superior formaria a banda de condução (d^9); os elétrons 2p do O formariam níveis de caroço (p^6). Este modelo está esquematizado na figura 1.3.2-a. A diferença entre a borda superior da banda de valência (d^8/p^6) e a borda inferior da banda de condução (d^9) dá o valor do gap óptico do material, que é da ordem de 3.5 - 4 eV^{39, 40}.

O óxido de níquel é raramente estequiométrico. A presença de vacâncias de Ni na rede cristalina, altera a estrutura eletrônica do composto. No material estequiométrico, os íons metálicos têm valência 2+ e o ligante 2-; a compensação de cargas no material não-estequiométrico impõe duas possibilidades: a presença de íons metálicos com valência 3+ ou a presença do ligante com valência 1-. A literatura tem assumido majoritariamente a presença de Ni³⁺ na rede. Contudo, a energia necessária para formar um O⁻¹ é muito menor que a energia necessária para formar um Ni³⁺^{41, 42}, e alguns autores, particularmente Hufner e colaboradores³³ assumem explicitamente a presença de O¹⁻ no material não estequiométrico. Os dois processos podem ser chamados de formação de buracos, e fazem do NiO não

estequiométrico um semiconductor tipo p. Estes buracos, contudo, não estão presentes na banda O 2p, e sim na parte superior da banda metal ligante $(d^8/p^6)^{-1}$.

De acordo com Hufner e colaboradores, os buracos têm um segundo efeito importante: eles se comportam como uma carga positiva adicional, que aproxima as bordas da banda de valência e da banda de condução; a energia do gap passa a ser da ordem de 2 eV (figura I.3.2 b).

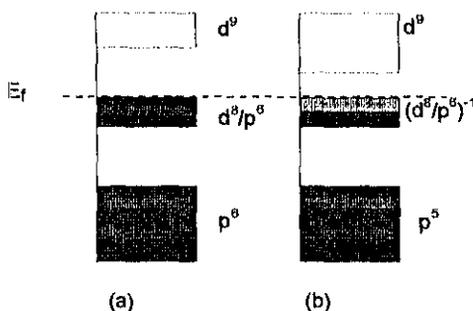


Figura I.3.2 a,b. Modelo esquemático de estrutura de banda do NiO estequiométrico (a) e subestequiométrico (b).

I.4 EFEITO ELETROCRÔMICO E INTERCALAÇÃO EM FILMES FINOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL.

Filmes finos eletrocromicos de óxido de níquel podem ser depositados por diferentes técnicas, como descritas na tabela I.4.1.

Categoria	Técnica	Variedade	Ref.
Física	Evaporação	Vácuo	33
		Reativo	33,2
	Sputtering	Não reativo (Ar)	40
		Reativo (Ar + O ₂)	
Eletroquímica	Eletrodeposição		3,4
	Anodização		5,6
Química	Deposição por fase de Vapor	Pressão atmosférica	43
		Baixa Pressão	1
	sol-gel	Imersão	49

Tabela I.4.1. Técnicas para obtenção de filmes finos de óxidos eletrocromicos.

Fatores como composição, microestrutura e morfologia de filmes finos dependem fortemente da técnica e dos parâmetros de deposição. A microestrutura de filmes finos de NiO depositados por *sputtering* reativo foi analisada por diversos autores^{40, 43, 44} em função da taxa de deposição e da pressão de oxigênio na câmara de deposição. Os filmes são ou amorfos ou policristalinos, com a estrutura cúbica do NiO, parâmetro de rede entre 4.17 Å e 4.22 Å e tamanho de grão de 15 a 100 Å.

Os filmes de óxido de níquel são muitas vezes compostos não estequiométricos. O afastamento da estequiometria é atribuída a vacâncias de níquel na rede. Newman²⁹ mostrou que em determinadas condições experimentais, os filmes obtidos por evaporação ou *sputtering* apresentam uma mistura de fases, como NiO e Ni₂O₃.

O óxido de níquel é um material electrocrômico de coloração anódica. É instável em meio ácido, e a maioria dos trabalhos neste material são realizados em meio básico. As diferentes propostas para o mecanismo de reação serão discutidas no capítulo III.

O NiO desempenha um papel importante como contra eletrodo em dispositivos que exploram o efeito *rocking chair*. O estado colorido do material é marrom, e o estado claro é transparente. Os filmes apresentam um contraste de até 80 %⁴⁵ entre o estado claro e escuro, na região de $0,4 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$. Alguns trabalhos reportam com sucesso a estabilidade do sistema após 2×10^4 ciclos de coloração/descoloração^{46,47,48}. A estabilidade óptica em circuito aberto é bastante boa: quando colocado em seu estado mais transmissor, o filme permanece totalmente transparente por até 9 horas⁴⁶. Quando colocado em seu estado mais absorvedor, a transmitância aumenta da ordem de 1% após 1 hora em circuito aberto e 3,5 % após 9 horas⁴⁶. Essas propriedades indicam que o óxido de níquel electrocrômico é um material bastante interessante para modulação da transmitância solar. Na literatura não existem modelos que expliquem o fenômeno de electrocromismo em óxido de níquel (NiO).

1.5 OBJETIVOS DESTA TRABALHO.

Para compreender os mecanismos responsáveis pelo comportamento electrocrômico em filmes finos de óxido de níquel é necessário estabelecer a dependência do desempenho electrocrômico do material com sua estrutura cristalina

e eletrônica, composição e morfologia, bem como explicitar a reação de intercalação e a natureza dos íons intercalantes.

O presente trabalho dá uma contribuição ao estudo do eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel. Foram objetivos da pesquisa:

- Realizar um estudo sistemático da composição, estrutura cristalina e morfologia de filmes finos de óxido de níquel depositados por "sputtering" reativo.
- Estudar o eletrocromismo em meio aquoso alcalino destes filmes.
- Estudar o comportamento mecânico dos filmes frente à intercalação eletroquímica.
- Discutir o mecanismo de intercalação.

1.6 REFERÊNCIAS.

1. J.R. Platt, J. Chem. Phys., 38 (1961) 862.
2. "Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control", eds. C.G. Granqvist e C.M. Lampert, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies, Volume IS4, SPIE Optical Engineering Press, 1990.
3. S.K. Deb, Philosophical Magazine, 27(1973) 801.
4. "Non emissive electrooptic displays", eds. A.R. Kmetz e F.K. von Willisen, Plenum Press, N.Y., 1975.
5. J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist, Appl. Opt. 26 (1987) 1554
6. C.M. Lampert, Sol. Energy Mat., 11 (1984) 1.
7. E. A. R. Duek, M. A. De Paoli, M. Mastragostino, Adv. Mat. 4, (1992) 287.
8. E. A. R. Duek, M. A. De Paoli, M. Mastragostino, Adv. Mat. 5, (1995) 650.

9. A. Hugot-Le Goff, S. Cordoba de Torresi. Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials, Volume 90-2, The Electrochemical Society Inc, 1990, Florida, USA, 1989 p. 237.
10. T. Mantencio, M. A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi. J. Braz Chem. Soc. 5, n. 3, (1994) 1.
11. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Netherlands, 1995
12. K. M. Glassford, J. R. Chelikowisk, Phys. Rev. B 46, (1992) 1284.
13. H. Witzke, S. K. Deb, J. Electronic Mater. 6, (1977) 748.
14. W. Estrada, M. C. A. Fantini, S. C de Castro, C. N. Polo Fonseca, A. Gorenstein, J. Appl Phys. 74, (1993) 5838.
15. S. Oliveira, R. C. Faria, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhões. Electrochemical Society, Society Meeting, San Antonio, Texas October, (1996) 6.
16. M. A. B. Gomes, L. O. de S. Bulhões, S. Castro, A. J. Damião. J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 3067.
17. A. Gorenstein, A. Lourenço and J. Scarmínio, J. Electrochem. Soc. 143, (1996) 2822
18. J. Scarmínio, A. Lourenço, A. Gorenstein, Thin Solid Films, em impressão.
19. E. Kolawa, F. C. T. So, W. Flick, X.-A. Zhao, E. T. -S. Pan, M.-A. Nicolet, Thin Solid Films 173, (1989) 217.
20. B. Reichman, A. J. Bard, J. Electrochem. Soc. 126, (1979) 583.
21. S. Gottesfeld, J. D. E. MacIntyre, J. Electrochem. Soc. 126, (1979) 742.

22. P. A Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon, Oxford, 1992.
23. J. Nagai, T. Kamimori, M. Mizuhashi, *Solar Energy Mater.* 13, (1986) 279.
24. P. Schlotter, Pickelmann, *J. Electronic Mater.* 11, (1982) 207.
25. D. Emin, *Phys. Today* 6, (1982) 34.
26. S.K.Deb, *Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials*, Volume 90-2, The Electrochemical Society Inc, 1990, Florida, USA, 1989, p. 3
27. M. Cantão, A. Lourenço, A. Gorenstein, S.I. Cordoba de Torresi, *Mat. Sci. Engineer. B*, 26 (1994) 157.
28. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1990.
29. G. Slack, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 1571.
30. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* B 5, (1972) 290.
31. S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, M. Neumann, S. Witzel, *Z. Phys. B - Condensed Matter* 83, (1991) 185.
32. K. M. E. Miedzinska, B. R. Hollebone, J. G. Cook, *J. Phys. Chem. Solids*, 49, n. 11, (1988) 1355.
33. A. Agrawal., H.R. Habibi, R.K. Agrawal, J.P. Cronin, D.M. Roberts, R.S. Caron-Popovich, C.M. Lampert. *Thin Solid Films* 221, (1992) 239.
34. N.F. Mott, "The metal insulator transition", Taylor & Francis, Londres, 1974.
35. A. Fujimori, Minami, F. S. Sugano. *Phys. Rev.* B29, (1984) 5225.

36. S. Hufner. Z. Phys. B - Condensed Matter B61, (1985) 135.
37. G. A Sawatzky, J. W Allen. Phys. Rev. Letters 53, (1984) 2339.
38. J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, Physical Review B, 45, (1992) 1612.
39. R. Newman, Chrenko R.M. Phys. Rev., junho, 15, (1959) 1507.
40. D. Adler, J. Feinleib, Phys. Rev. B 2, (1970) 312.
41. F. A. Kroger, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1889.
42. S. VanHoute. J. Phys. Chem. Solids 17, (1960) 7.
43. T. Seike, J. Nagai, Solar Energy Mater, 22, (1991) 107.
44. C.M. Lampert, R. S. Caron-Popowich, Proc. Soc. Phot-Opt. Instrum. Engr. 1149, (1989) 56.
45. W. Estrada. , A. M. Anderson, C.G. Granqvist, J. Appl Phys. 64, (1988) 3678.
46. J.S.E.M Svensson, C.G. Granqvist, Solar Energy Matter. 16, (1987) 19.
47. J.S.E.M Svensson, C.G. Granqvist, Appl Phys Lett. 49, (1986) 1566.
48. J.S.E.M Svensson, C.G. Granqvist, em "Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control", eds. C.G. Granqvist e C.M. Lampert, Volume IS4, SPIE Optical Engineering Press, 1990, p. 191.
49. P. Pramanik e S. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc. 137, (1990), 3869-3874.

FILMES DE ÓXIDO DE NÍQUEL: DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.

O comportamento de filmes finos frente à intercalação é fortemente dependente de características como microestrutura, morfologia e composição. Estas características, para filmes finos de óxido de níquel obtidos por deposição reativa r.f. em fase vapor são apresentadas neste capítulo.

Na seção II.1 são apresentadas a técnica e as condições de deposição dos filmes. As seções subsequentes tratam da caracterização dos filmes. O capítulo é encerrado com a seção de conclusões, onde são sumarizadas as características dos filmes de óxido de níquel deste trabalho.

II.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Neste trabalho foram depositados filmes de óxido de níquel por deposição reativa r.f. em fase vapor ("reactive r.f. magnetron *sputtering*"). O apêndice 1 descreve os princípios envolvidos na deposição de filmes por esta técnica.

O equipamento utilizado foi um sistema de deposição Balzers BAE 250 com fonte de alimentação RF da Advance Energy, composta de gerador RFX-600 e do Tuner ATX-600, e possibilidade de aquecimento do substrato. A atmosfera utilizada foi Ar e O₂. O Ar ultrapuro foi introduzido na câmara através de uma válvula reguladora de pressão Balzers RVG 040. O fluxo de O₂ foi controlado por uma válvula agulha e medido por um fluxômetro Edwards mod. 1605. A pressão total (Ar + O₂) na câmara durante a deposição foi mantida constante.

Utilizou-se um alvo de níquel metálico (99,99%) com 50 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. A distância alvo-substrato foi de 120 milímetros.

As amostras foram crescidas em diferentes substratos. Substrato de vidro Corning 7059 (50 x 50 x 1 mm), da Nipon Sheet glass, sobre os quais já havia previamente depositado um filme transparente e condutor eletrônico de SnO₂ foram utilizados para medidas ópticas/eletroquímicas. Lâminulas de vidro flexíveis (30 x 25 x 0.15 mm), sobre as quais já havia previamente depositado um filme condutor de índio estanho (ITO)¹ foram utilizadas em medidas envolvendo variações de tensão mecânica. Tanto os filmes de ITO como os de SnO₂ possuem resistência de folha menor que 50 ohm/□. Discos de cristal de quartzo piezoelétrico foram utilizados para análises com uma microbalança eletroquímica (EQCM). Estes tinham formato

circular; um filme de Cr/Au foi previamente depositado. Para análise por Retroespalhamento de Rutherford (RBS) foram utilizados substratos de carbono.

Para todas as deposições era feito um vácuo inicial de até 10^{-7} mbar. Nesta pressão, após um tempo de 60 minutos, era introduzido na câmara o argônio e feito um pré *sputtering* no alvo, só após este pré *sputtering* era introduzido o oxigênio e iniciado a deposição.

A espessura dos filmes foi controlada durante a deposição através do monitor de cristal de quartzo QSG-301 (Balzers) e após a deposição utilizando-se um perfilômetro Alpha-Step 200, da Tencor Instruments. Para esta medida parte da amostra foi coberta durante a deposição, formando um degrau.

Foram obtidas duas séries de amostras. A primeira série (doravante chamada série ϕ), foi obtida variando-se o fluxo de oxigênio na câmara e mantendo-se fixa a potência r.f. A outra série de amostras (doravante chamada série P) foi obtida mantendo-se o fluxo de oxigênio constante e variando-se a potência r.f. durante a deposição. A tabela II.1.1 traz as condições de deposição e a espessura dos filmes.

	Amostras	Fluxo de O ₂ (cm ³ /min)	Potência (Watts)	Pressão (10 ⁻³ mbar)	Espessura (Å)
Série ϕ	f ₁	1.0	100	7.0	2500 ± 250
	f ₂	2.0	100	7.0	2000 ± 200
	f ₄	4.0	100	7.0	1400 ± 140
	f ₆	6.0	100	7.0	1500 ± 150
	f _{9,5}	9.5	100	7.0	1700 ± 170
Série P	P ₅₀	2.0	50	7.0	2000 ± 200
	P ₁₀₀	2.0	100	7.0	2000 ± 200
	P ₂₀₀	2.0	200	7.0	2500 ± 200

Tabela II.1.1- Condições de deposição e espessura.

A taxa de deposição (R) foi calculada dividindo-se a espessura pelo tempo de deposição. Este resultado é apresentado nas figuras II.1.1a e b, para a série P e série ϕ , respectivamente. R cresce com o aumento de P (fig. II.1.1a). Com o aumento de ϕ temos um máximo para $\phi=1$ cm³/min, e uma queda em R para valores maiores de fluxo (fig. II.1.1b).

O comportamento de R é explicado da seguinte maneira: o aumento de P faz com que íons de maior energia incidam sobre o alvo, arrancando uma maior

quantidade de átomos de níquel que, reagindo com o oxigênio, irão depositar-se no substrato com maior R. O aumento inicial de R com o aumento de ϕ (fig II.1.1b) pode ser explicado pelo fato que o baixo fluxo de oxigênio pode acarretar um processo de *re-sputtering* no filme, diminuindo R. Para maiores valores de fluxos de oxigênio, observa-se uma queda em R; esta queda é devida à oxidação do alvo, como observado em trabalhos anteriores².

Todos os filmes obtidos eram homogêneos e aderentes ao substrato.

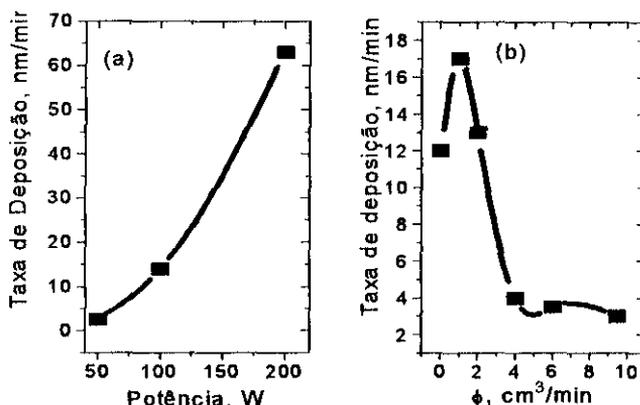


Figura II.1.1 - Taxa de deposição R em função de (a) potência aplicada e (b) fluxo de oxigênio

II.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.

II.2.1 Microestrutura.

A estrutura cristalográfica dos diferentes filmes foi analisada por difração de Raios-X (XRD).

As amostras foram analisadas no laboratório de Cristalografia do IF/USP. As medidas foram feitas em um equipamento gerador de raios-X IRIS e difratômetro URD-6 (ZEISS-JEMA), usando radiação Cu-K α filtrada com Ni ($\lambda = 0.15418$ nm) e varredura de passos.

O óxido de níquel cristaliza-se na estrutura romboédrica ou hexagonal para temperaturas abaixo de $\sim 253^{\circ}\text{C}$ ^{3, 4, 5}. Os parâmetros de rede são $a = 2.954$ Å e $c = 7.236$ Å. Acima desta temperatura, o material tem estrutura cúbica, com parâmetro de rede $a = 4.1769$ Å. As reflexões mais intensas de ambas as estruturas encontram-se nas mesmas posições angulares; a estrutura hexagonal, contudo, apresenta uma duplicação da reflexão na região angular $2\theta = 62 - 64^{\circ}$, detetável em monocristais. A

distorção romboédrica da cela cúbica é pequena e em muitos casos, assume-se a estrutura cúbica. No caso de filmes finos de NiO, o tamanho de grão provoca o alargamento dos picos de difração e não permite a resolução da dupla reflexão. Assumimos, portanto, neste trabalho a estrutura cúbica do NiO⁶.

Na figura II.2.1 são apresentados difratogramas típicos dos filmes obtidos, em três regiões angulares, onde são observadas as reflexões mais intensas do NiO de estrutura cúbica⁶ ((111), (200) e (220)). Nestas figuras estão também indicadas as reflexões do substrato (SnO₂). Há que se ressaltar que nenhuma outra fase, além do NiO, foi detectada, para todas as amostras.

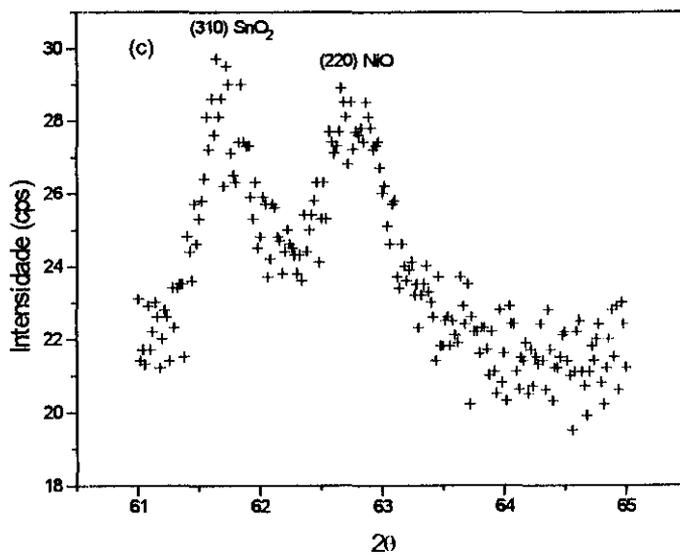
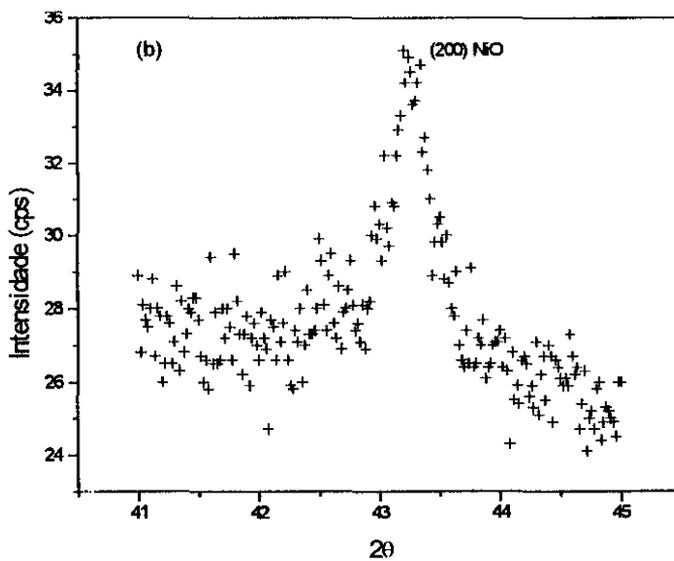
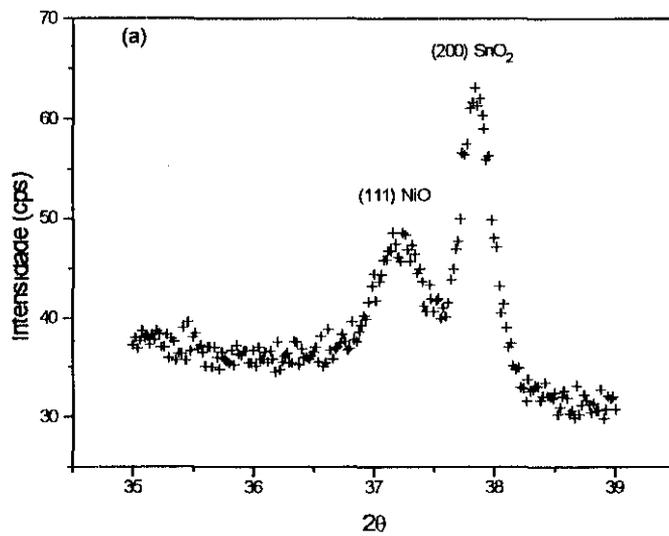


Figura II.2.1 - Difratomogramas em três regiões angulares (amostra f_4).

As posições angulares dos máximos de difração e as intensidades difratadas (figura II.2.1) foram analisadas através de uma função lorentziana ajustada ao difratograma. O parâmetro de rede a foi obtido da distância interplanar da reflexão mais intensa (111). O tamanho de grão (D_{hkl}) e a orientação preferencial P foram avaliados pelas equações descritas no apêndice 2.

A figura II.2.2 mostra estes resultados.

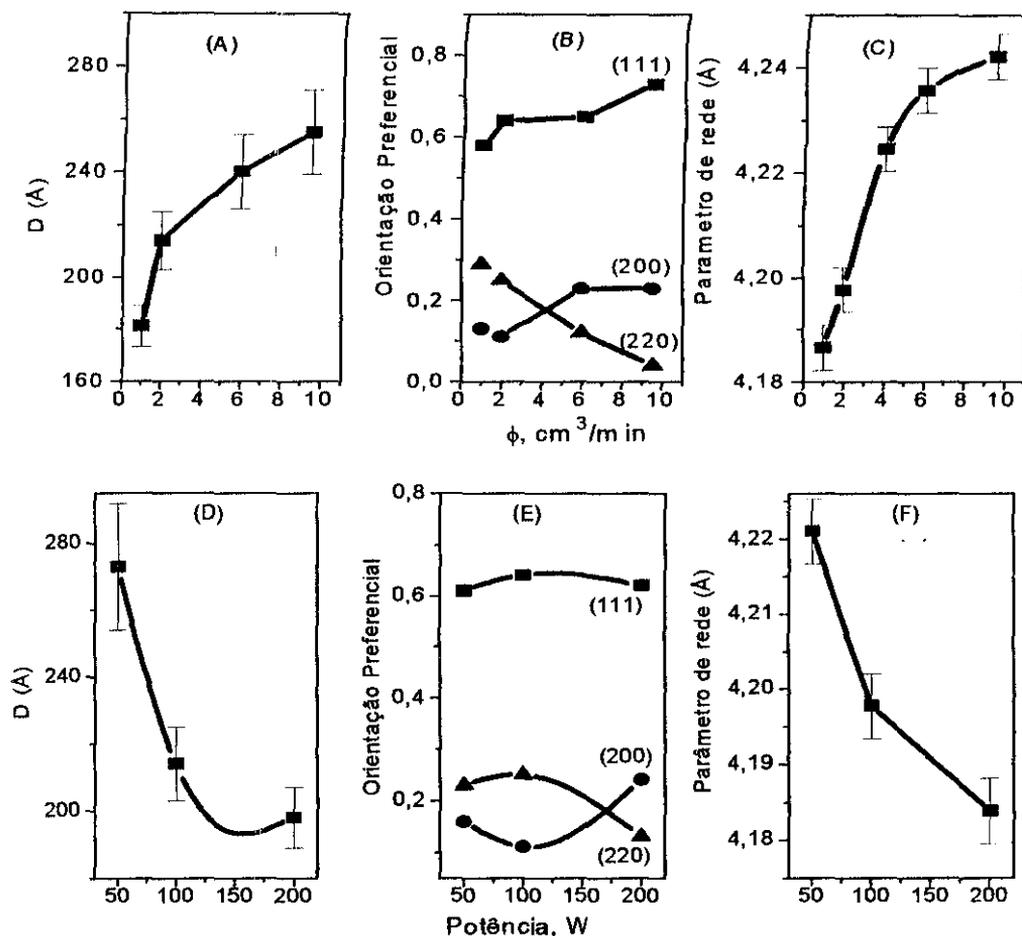


Figura II.2.2- (A) tamanho de grão na direção (111), (B) Planos preferenciais de deposição e (C) parâmetro de rede para a série ϕ . (D) tamanho de grão direção (111), (E) Planos preferenciais de deposição e (F) parâmetro de rede para a série P .

O aumento do fluxo de oxigênio durante a deposição causa um aumento no tamanho do grão (figura II.2.2A) e um aumento no parâmetro de rede (figura II.2.2C). Por outro lado o aumento da potência r.f. causa um decréscimo no tamanho de grão (figura II.2.2D) e um decréscimo no parâmetro de rede (figura II.2.2F). Para todas as amostras a orientação preferencial de deposição foi a (111).

II.2.2 Composição.

A composição dos filmes foi analisada por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)⁷ e por Espectroscopia de Espalhamento Elástico (FRS)⁸. Estas técnicas estão descritas no apêndice 3.

Os espectros RBS e FRS foram obtidos no laboratório da IBM-Almaden Research Center, San José, Califórnia, usando um Acelerador Pelletron NEC 3 MeV. As análises de RBS foram feitas usando feixe de He⁺ com 2.3 MeV, e ângulo de espalhamento de 170°. Na análise por FRS, o feixe atingia o alvo num ângulo de 30° e era detetado à 30°. Um filtro absorvedor de Al de espessura de 7µm foi utilizado para filtrar o He⁺.

Os conteúdos de níquel, oxigênio e hidrogênio em cada amostra são apresentados na tabela II.2.1. As razões de concentrações [Ni]/[O] e [H]/[O], obtidas a partir destes dados, são também mostradas nesta tabela. Na figura II.2.3 temos graficado a relação [Ni]/[O] e [H]/[O], para cada série.

	Amostras	O (10 ¹⁸ at/cm ²)	Ni (10 ¹⁸ at/cm ²)	H (10 ¹⁸ at/cm ²)	[Ni]/[O]	[H]/[O]
Série φ	f ₁	0.94 ± 0.03	0.81 ± 0.02	0.364	0.861 ± 0.009	0.39
	f ₂	0.90 ± 0.03	0.74 ± 0.02	0.345	0.822 ± 0.009	0.38
	f ₄	0.65 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.179	0.815 ± 0.009	0.27
	f ₆	0.81 ± 0.03	0.67 ± 0.02	0.211	0.827 ± 0.009	0.26
	f _{9,5}	0.93 ± 0.03	0.77 ± 0.02	0.206	0.828 ± 0.009	0.22
Série P	P ₅₀	0.58 ± 0.02	0.47 ± 0.01	0.20	0.810 ± 0.012	0.34
	P ₁₀₀	0.93 ± 0.03	0.77 ± 0.02	0.345	0.828 ± 0.009	0.37
	P ₂₀₀	0.96 ± 0.03	0.84 ± 0.02	0.410	0.881 ± 0.009	0.43

Tabela II.2.1- Conteúdos de níquel, oxigênio e hidrogênio e razão de concentrações [Ni]/[O], [H]/[O] para as diferentes amostras.

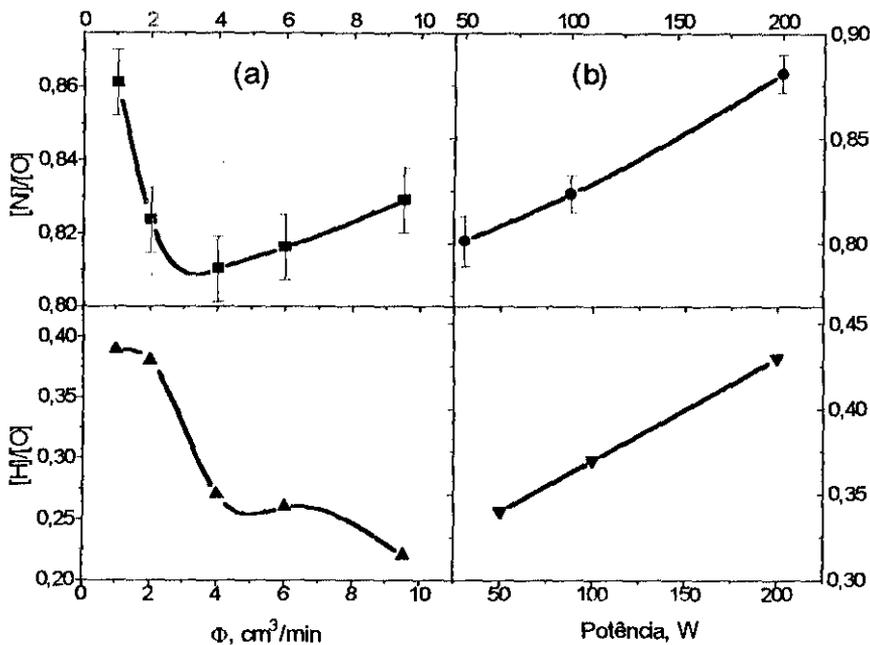


Figura II.2.3 - Razão de concentração $[Ni]/[O]$ e $[H]/[O]$. (a) série ϕ e (b) série P

Da tabela II.2.1 e figura II.2.3 vemos que a relação $[Ni]/[O]$ é menor do que um para todas as amostras. Esta relação é maior para as amostras depositadas em menores valores de fluxo ou maiores valores de potência. A relação $[H]/[O]$ é maior para as amostras obtidas à baixos fluxos ou altas potências.

As concentrações de níquel e oxigênio encontradas para cada amostra são distintas e indicam a presença de vacâncias de níquel na rede cristalina (tabela II.2.1). A concentração de vacâncias de níquel ($[V]$) pode ser estimada pela diferença das concentrações de níquel e oxigênio.

Como discutido na introdução, no NiO estequiométrico, o níquel comparece com valência 2+ e o oxigênio com valência 2-. Uma vacância de níquel é, em consequência, uma vacância duplamente ionizada. Cada vacância de níquel dá origem à dois íons Ni^{3+} ou dois íons O^{-1} . A concentração destes íons ($[Ni^{3+}]$ ou $[O^{-1}]$) é, em consequência, o dobro da concentração de vacâncias. A concentração de íons Ni^{2+} é obtida pela diferença entre a concentração total de níquel, obtida por RBS, e $[Ni^{3+}]$ (ou $[O^{-1}]$).

Estes cálculos estão apresentados na tabela II.2.2. Nesta tabela também são apresentados os valores da valência média dos íons de níquel em cada filme.

	amostra	[V], 10 ²¹ cm ⁻³	[Ni ³⁺] (ou [O ⁻¹]) 10 ²¹ cm ⁻³	[Ni ²⁺] 10 ²¹ cm ⁻³	Valência média
Série ϕ	f ₁	5.2	10.4	22.1	2.32
	f ₂	8.0	16.0	21	2.43
	f ₄	8.6	17.2	20.6	2.45
	f ₆	10	20.0	24.6	2.45
	f _{9,5}	9.4	18.8	26.5	2.42
Série P	P ₅₀	5.7	12.0	11.5	2.5
	P ₁₀₀	7.9	16.0	22.5	2.41
	P ₂₀₀	4.5	8.8	24.8	2.27

Tabela II.2.2- Concentrações [V], [Ni³⁺] (ou [O⁻¹]), [Ni²⁺] e valência média dos íons Ni para as séries ϕ e P. Vide texto.

As amostras f₁ e P₂₀₀ apresentam uma menor concentração de vacâncias e, em consequência, uma menor concentração de [Ni³⁺] (ou [O⁻¹]) nas respectivas séries.

A densidade dos filmes foi calculada usando-se a expressão:

$$d = \frac{\sum_i \frac{[N_i]}{N_A} S(M_i)}{St} \quad [II.2.1]$$

onde [N_i] é a concentração de átomos da espécie *i*, N_A é o número de Avogadro, S é a área, M_i é a massa atômica da espécie *i* e *t* a espessura do filme.

Os valores de densidade calculados segundo a expressão [II.2.1], considerando-se a presença de hidrogênio no filme, estão na tabela II.2.3. Os menores valores de densidade foram obtidos para as amostras depositadas a baixo ϕ .

	amostra	densidade (g/cm ³)
Série ϕ	f ₁	4.18
	f ₂	4.85
	f ₄	4.94
	f ₆	5.79
	f _{9,5}	5.86
Série P	P ₅₀	3.07
	P ₁₀₀	4.85
	P ₂₀₀	4.33

Tabela II.2.3- Densidades das diferentes amostras.

II.2.3 Caracterização Óptica.

Foram feitas medidas de transmitância espectral para as duas séries de amostras. Utilizou-se um Espectrofômetro Perkin Elmer - $\lambda 9$ de duplo feixe, em um intervalo de comprimento de onda de 300-2500 nm (0,5 a 4,1 eV). Os resultados são apresentados na figura II.2.4.

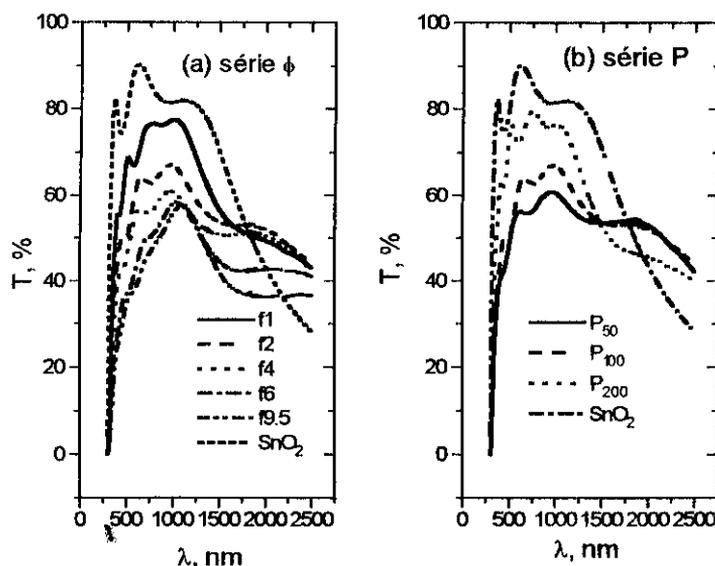


Figura II.2.4- Transmitância espectral. (a) série ϕ (b) série P.

Amostras depositadas a baixos fluxos de oxigênio são mais transparentes, em contraste com as obtidas com altos fluxos, as quais apresentam uma coloração marrom escuro (fig. II.2.4a). Para a série P (fig. II.2.4b), as amostras vão se tornando mais transparentes com o aumento da potência.

Apresentamos a seguir os cálculos do coeficiente de absorção α , para as diferentes amostras. O coeficiente de absorção pode ser obtido a partir da transmitância T segundo a definição :

$$T = T_c/T_s = e^{-\alpha t} \quad [\text{II.2.2}]$$

Nesta expressão, T_c é a transmitância do conjunto (amostra + substrato), T_s é a transmitância do substrato e t é a espessura dos filmes. Em um sistema de múltiplas camadas, devem ser consideradas as perdas por reflexão nas diferentes interfaces.

As amostras deste trabalho foram depositadas sobre substrato de vidro recoberto com um filme transparente na região do visível, de modo a realizar os experimentos de intercalação simultaneamente com medidas ópticas e analisar o comportamento

do coeficiente de absorção, tanto nas séries como nos diferentes estados de intercalação. Nestas condições, é bastante complexo um cálculo exato do coeficiente de absorção, uma vez que não é possível eliminar as contribuições do substrato. Neste trabalho, foi realizado um cálculo aproximado do coeficiente de absorção, desprezando-se as reflexões das diferentes interfaces e considerando-se que a transmitância interna dos filmes como a transmitância total da amostra, normalizada pela transmitância do substrato. As maiores implicações desta metodologia são o erro nos valores absolutos dos coeficientes de absorção e o eventual surgimento de picos de absorção devidos ao substrato, particularmente nas condições em que os filmes estão em seu estado mais transparente.

A figura II.2.5 mostra o coeficiente de absorção do substrato isolado (vidro + SnO₂). Dois picos de absorção estão presentes, com máximos em E= 1.43 eV e E= 2.86 eV (433,57 e 867,13 nm). Além disso, a região de transparência do substrato está entre E= 1 eV e E= 3.4 eV (364,70 e 1240 nm). As análises serão restritas à esta região espectral.

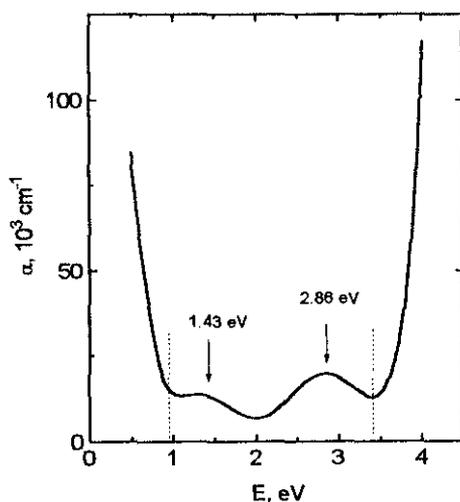


Figura II.2.5. Coeficiente de absorção do substrato isolado (vidro + SnO₂).

A figura II.2.6 mostra o coeficiente de absorção para a série de fluxo (fig. II.2.6a) e potência (fig. II.2.6b), calculado segundo a metodologia descrita acima.

O coeficiente de absorção, para toda a região espectral, cresce com o aumento do fluxo durante a deposição e decresce com o aumento da potência. O número, a intensidade e a posição das bandas de absorção variam de amostra para amostra. Além disto, o coeficiente de absorção cresce nas mais altas energias, para todas as amostras.

A tabela II.2.4 mostra a posição de cada banda, para as séries, tomados no máximo das bandas de absorção. A borda de absorção, que marca o início da região de aumento crescente do coeficiente de absorção, nas maiores energias, desloca-se para menores valores de energia com o aumento do fluxo e diminuição da potência de deposição. A banda 3, presente na amostra f_1 e P_{200} , deve eventualmente ser atribuída ao substrato.

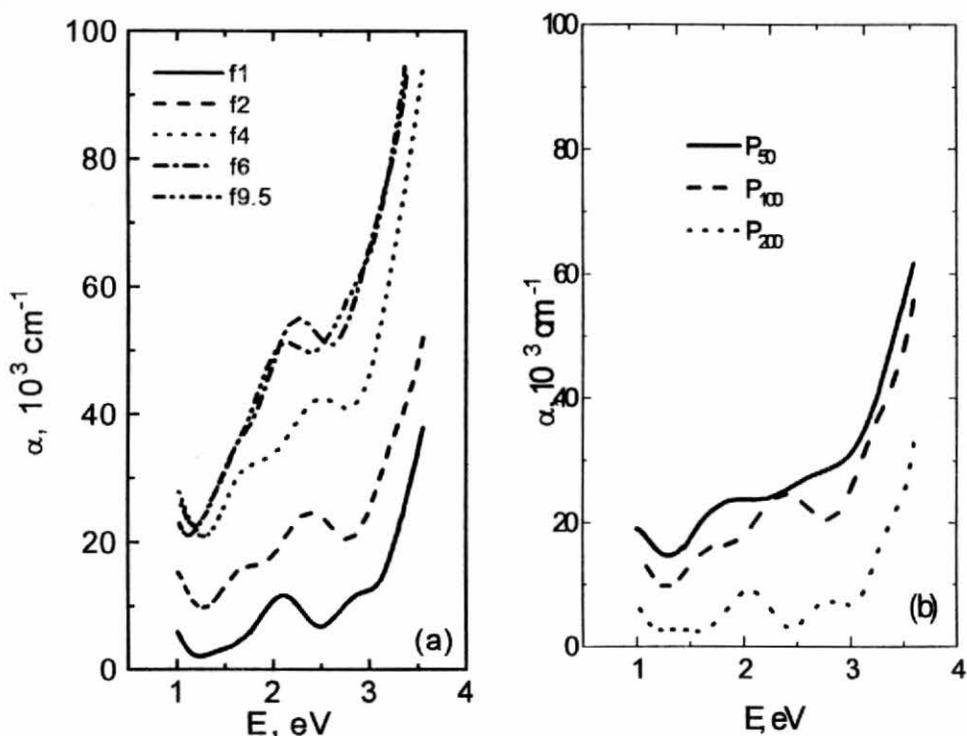


Figura II.2.6- Coeficiente de absorção para a série ϕ (a) e série P (b),

	amostra	banda 1 (eV)	banda 2 (eV)	banda 3 (eV)
Série ϕ	f_1	-	2.11	2.88
	f_2	1.6	2.38	-
	f_4	1.7	2.5	-
	f_6	1.7	2.25	-
	$f_{9.5}$	1.7	2.13	-
Série P	P_{50}	1.63	2.55	-
	P_{100}	1.6	2.38	-
	P_{200}	-	2.0	2.73

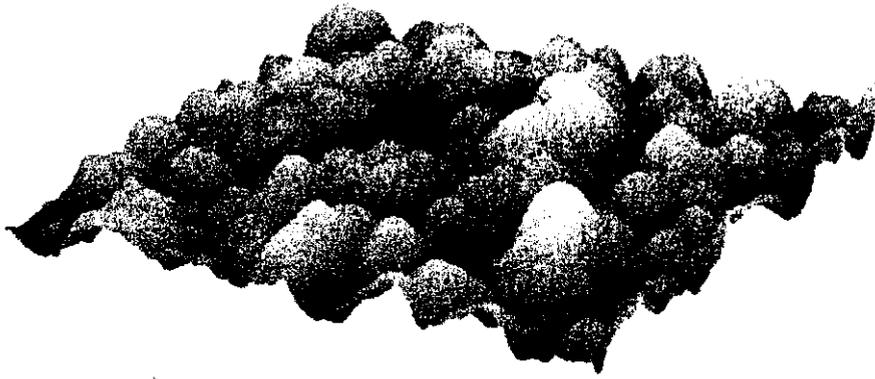
Tabela II.2.4. Posição das bandas de absorção.

II.2.4 Morfologia.

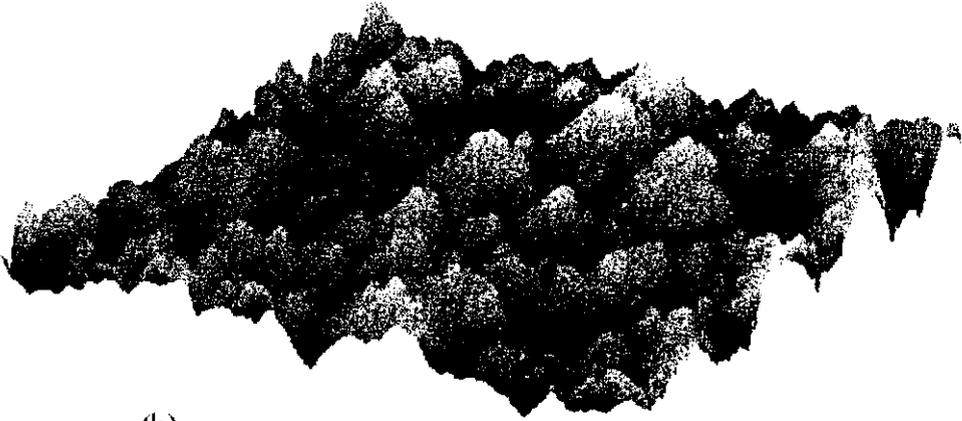
A morfologia dos filmes foi avaliada por Microscopia de Força Atômica (AFM)⁹. Nesta técnica, uma ponta fina, é montada em um braço sensível. A medida que a amostra é varrida, a força interatômica entre a ponta e a amostra deflete o braço. A deflexão é monitorada por um feixe laser refletido pelo braço. O sinal é então utilizado para produzir uma imagem topográfica.

As medidas foram feitas no Laboratório de Interfaces, IFGW/UNICAMP, utilizando-se um microscópio Topometrics TMX 200 e uma ponta super-tip piramidal de ~100 Å. As figuras II.2.7 e II.2.8 apresentam as micrografias referentes a série ϕ e série P, respectivamente.

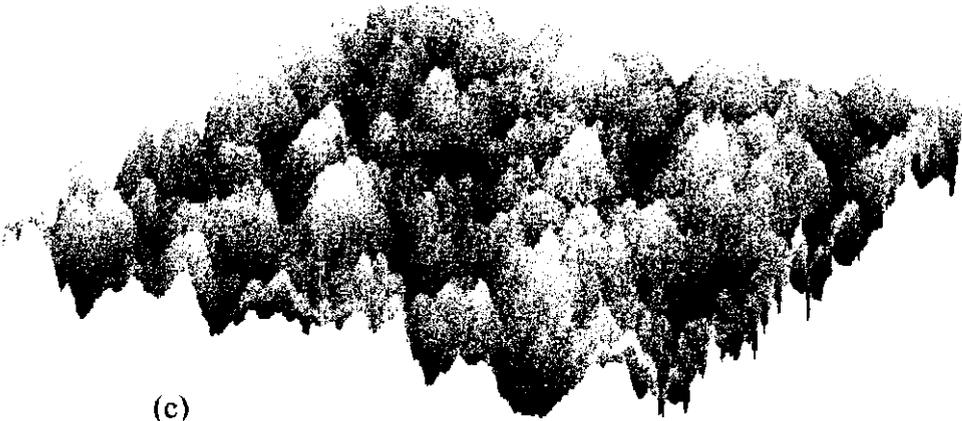
Todas as amostras apresentaram rugosidade. Amostras depositadas em baixos ϕ apresentam grãos morfológicos maiores, de forma mais arredondada quando comparado com amostras depositadas em altos ϕ . O tamanho de grão morfológico varia entre 170 e 240 nm, sendo máximo para amostras crescidas com ϕ intermediário. A variação de potência durante a deposição influencia pouco a morfologia superficial dos filmes (fig II.2.8).



(a)

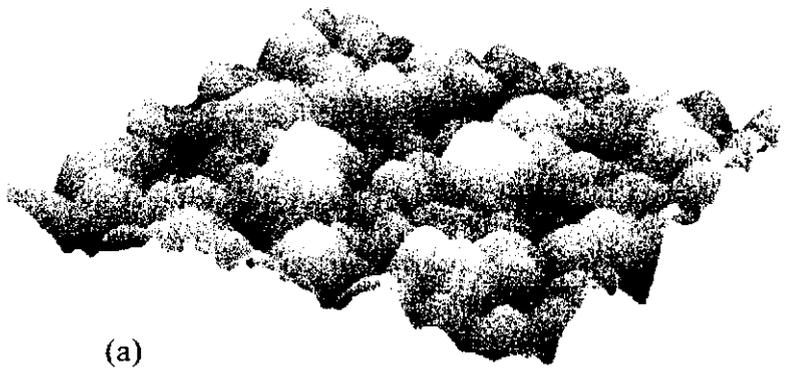


(b)

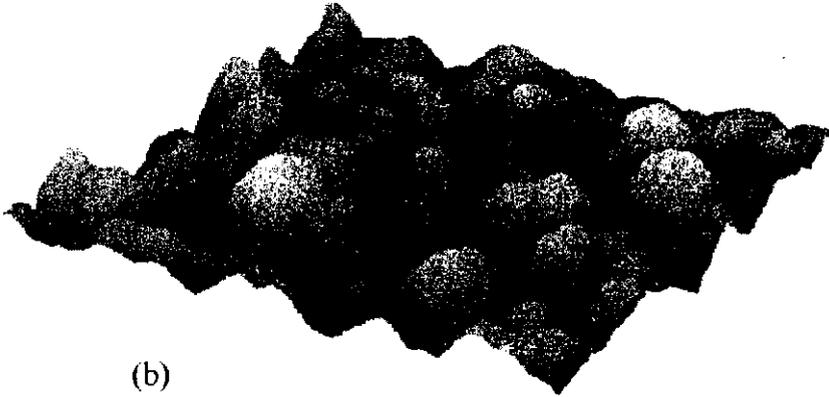


(c)

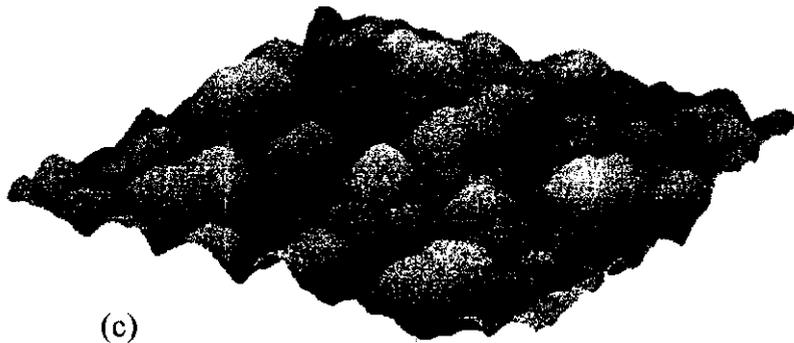
Figura II.27-. Morfologia, série ϕ . (a) $1 \text{ cm}^3/\text{min}$; (b) $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ e (c) $9.5 \text{ cm}^3/\text{min}$.
A escala é $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}$



(a)



(b)



(c)

Figura II.28-. *Morfologia, série P. (a) 50 W; (b) 100 W e 9C0 200 W. A escala é $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}$*

A rugosidade média é definida como:

$$R_a = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} \quad [II.2.3]$$

onde y_i são os valores absolutos da diferença entre as alturas do perfil e um valor médio, conforme indicado na figura II.2.9.

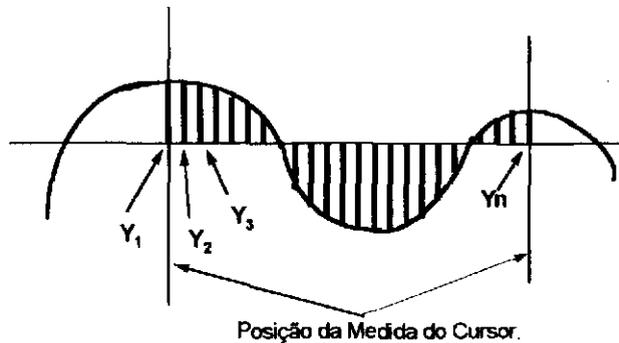


Figura II.2.9. Esquema indicativo para o cálculo da rugosidade média (R_a).

Os valores de rugosidade média estão nas figuras II.2.10(a) e II.2.10(b), para a série P e ϕ , respectivamente. Observa-se que amostras depositadas a baixos ϕ tem maior rugosidade.

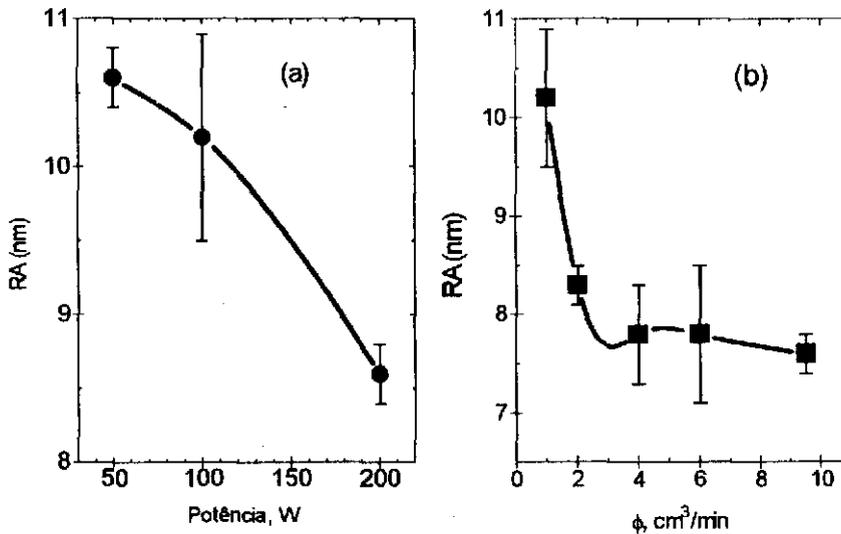


Figura II.2.10 -Rugosidade média para (a) série P e (b) série ϕ .

II.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

O óxido de níquel estequiométrico (estrutura cúbica) tem parâmetro de rede $a=4.1769 \text{ \AA}^4$. Os filmes deste trabalho tem parâmetros de rede maiores que o do óxido estequiométrico. É conhecido que a introdução de vacâncias numa rede

cristalina gera aumento do parâmetro de rede¹⁰. Com base nos dados cristalográficos, portanto, é possível concluir que o aumento do parâmetro de rede com o aumento do fluxo de oxigênio (ou diminuição da potência r.f.) na câmara de deposição é devido ao aumento da concentração de vacâncias nos filmes. A análise por RBS confirma estes resultados, uma vez que a razão $[Ni]/[O]$ é menor do que a razão esperada para materiais estequiométricos ($[Ni]/[O]=1$), e o comportamento desta razão nas séries ϕ e P são concordantes com o comportamento do parâmetro de rede.

Contudo, a análise por FRS indicou uma forte presença de hidrogênio nas amostras. Este hidrogênio foi introduzido não-intencionalmente nos filmes, e é provavelmente oriundo de desorção de moléculas de água das paredes da câmara de deposição. Os Ions H^+ podem ocupar três posições distintas nos filmes: (a) posição substitucional de Ni, ocupando as vacâncias; (b) posições intersticiais na rede cristalina; e (c) contorno de grão. H^+ em posição substitucional causaria uma diminuição do parâmetro de rede com relação ao material estequiométrico¹¹, uma vez que o raio iônico do H^+ é menor que o do Ni^{2+} . Se o H^+ ocupa posições intersticiais, haveria um aumento do parâmetro de rede. H^+ em contorno de grão não causaria variação do parâmetro de rede.

O número de H^+ em posições não-substitucionais pode ser avaliado pela diferença entre as concentrações de hidrogênio ($[H]$) e de vacâncias ($[V]$). Estes cálculos são mostrados na tabela II.3.1. Na série, o número de H^+ em posições não substitucionais é maior para as amostras depositadas em menor ϕ ou maior P . Este resultado será determinante no comportamento das amostras durante a intercalação, a ser discutido no próximo capítulo.

Cada vacância de níquel é uma vacância duplamente ionizada, e pode ser compensada por até dois elétrons. A presença de hidrogênio nos filmes, em qualquer posição da rede cristalina, excetuando-se o contorno de grão, leva portanto à um segundo efeito: a compensação de carga destas vacâncias. A concentração de vacâncias (eventualmente) não compensadas é obtida da relação $[V] - [H]/2$, uma vez que são necessários dois hidrogênios para compensar cada vacância. Este cálculo está na tabela II.3.1. Estes resultados mostram que as amostras depositadas em baixos ϕ ou altos P podem ter grande parte de suas vacâncias compensadas; já para as amostras depositadas em altos ϕ ou baixos P , seguramente nem todas as vacâncias estão compensadas.

	amostra	$[H] - [V]$ 10^{21} cm^{-3}	$[V] - [H]/2$ 10^{21} cm^{-3}
Série ϕ	f_1	9.2	-2.0
	f_2	9.5	-0.8
	f_4	4.3	2.1
	f_6	4.0	3.0
	$f_{9,5}$	2.9	3.2
Série P	P_{50}	4.2	0.8
	P_{100}	9.3	-0.7
	P_{200}	11.9	-3.6

Tabela II.3.1. Concentração de hidrogênio em posição não substitucional ($[H] - [V]$), e concentração de vacâncias não compensadas ($[V] - [H]/2$).

Analisamos a seguir o comportamento do coeficiente de absorção. Os resultados (figura II.2.6 a,b e tabela II.2.4) mostraram uma banda centrada em 1.6 - 1.7 eV para todas as amostras, exceto a crescida com fluxo f_1 . Esta banda foi observada por outros autores^{12, 13, 14}, e atribuída à transição eletrônica E_g^1 . O comportamento mais relevante diz respeito à outra banda observada (denominada banda 2 na tabela II.2.4). A figura II.3.1 apresenta o comportamento do coeficiente de absorção, calculado no centro da banda 2, em função do número de vacâncias não compensadas.

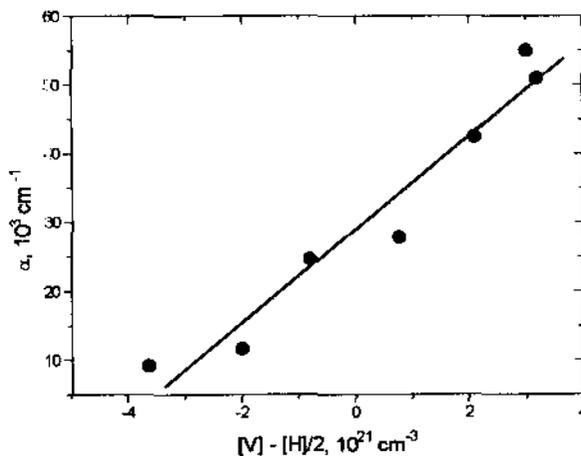


Figura II.3.1. Comportamento do coeficiente de absorção no centro da banda 2, em função do número de vacâncias não compensadas.

Duas conclusões importantes podem ser tiradas: (a) a linearidade da curva implica uma clara correlação entre a intensidade da banda 2 e o número de vacâncias não compensadas, em concordância com o previsto na referência 13 e

observada por eletrorefletância na referência 14, para amostras semelhantes às do presente trabalho; (b) a existência da banda para valores negativos de vacâncias não compensadas implica que sempre existem vacâncias não compensadas. Uma possível conclusão é que parte do hidrogênio medido nas amostras está em contorno de grão.

A posição da banda 2 varia na série, com centro entre 2.11 eV e 2.5 eV (496 e 587,68 nm). A borda de absorção, associada à transições interbandas também varia, deslocando-se para valores menores de energia com o aumento da concentração de vacâncias; a presença de vacâncias não compensadas "puxa" a parte inferior da banda de absorção na direção de menores valores de energia, diminuindo o gap óptico. Estes resultados são concordantes com o modelo de Huffner¹² e Kuipfer¹¹, discutido na introdução.

A densidade do NiO cristalino e estequiométrico é 6.67 g/ cm³ ¹⁵. A densidade obtida para as amostras deste trabalho está na faixa 3.07 g/cm³ < d < 6.09 g/cm³. Todas as amostras tem densidade menores que a do NiO, indicando porosidade. A porosidade é maior em amostras depositadas em baixos ϕ e P. Este resultado está em concordância com a morfologia das amostras. Amostras depositadas a baixo ϕ são mais rugosas e possuem maior área que amostras depositadas a altos ϕ . Para a série P, não ocorrem grandes variações morfológicas. Ambos os fatores são importantes em processos eletroquímicos, pois aumentam a área efetiva de contato entre amostra e eletrólito.

II.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO II.

Neste capítulo foram analisadas amostras de filmes óxido de níquel depositados por *sputtering r.f.* reativo em diferentes condições de deposição.

As diversas técnicas de caracterização empregadas indicaram variações na estrutura cristalina, composição, morfologia e comportamento óptico entre as diferentes amostras.

Todas as amostras apresentaram a estrutura cúbica do NiO, e a orientação preferencial de deposição foi a (111). Os filmes apresentam uma estequiometria do tipo Ni_{1-x}O, indicativo de vacâncias de níquel no filme. Foi também evidenciada a presença de hidrogênio em todos os filmes; a posição deste hidrogênio na rede cristalina foi discutida. O parâmetro de rede é dependente da concentração de vacâncias. As amostras são porosas e apresentam rugosidade.

O comportamento óptico dos filmes é também dependente da presença de vacâncias não compensadas. Foram identificados bandas de absorção associadas à estas vacâncias não compensadas, em concordância com a literatura; além disto, o corrimento da borda de absorção está em concordância com as propostas mais recentes da estrutura eletrônica do $Ni_{1-x}O$.

II.6 REFERÊNCIAS.

1. Airton Lourenço, Dissertação de Mestrado, DEMA, Faculdade de Engenharia, Unicamp (1993).
2. D.A. Wruck, M.A. Dickxon, M. Rubin, S.N. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A9, (1991) 2170.
3. W. Estrada, A.M. Andersson, C.G. Granqvist, J. Appl. Physics, 64, (1988). 3678.
4. H.P. Rooksby, Nature, 152, (1943) 304.
5. H.P. Rooksby, Acta Cryst., 1, (1948) 226.
6. Powder Diffraction Files, Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) of the International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U.S.A. (1992).
7. Wei-Kan Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet *Backscattering Spectrometry* Academic Press, Inc. 1978.
8. J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, M. A. Crockett, A. H. Shih, Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research, B64 (1992) 469.
9. D. Rugar, P. Hansma. Physics Today, October (1990).
10. K. Katada, K. Nakahigashie Y. Shimomura, Jpn. J. Appl. Physics, 9, (1970) 1019.
11. J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, Physical Review B, 45, (1992) 1612.

12. S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, M. Neumann, S. Witzel, Z. Phys. B -, Condensed Matter, 83 (1991) 185.
13. K. M. E. Miedzinska, B. R. Hollebone, J. G. Cook, J. Phys. Chem. Solids, 49, (1988). 1355.
14. M. C. A. Fantini, A. Gorenstein, W. M. Shen and M. Tomkiewicz, SPIE, 1728, (1992) 42.
15. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1990.

INTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA EM FILMES DE Ni_{1-x}O .

Como apontado na introdução, o eletrocromismo é um fenômeno decorrente da intercalação/deintercalação de íons e elétrons no material, promovido por via eletroquímica. Neste trabalho, o eletrocromismo foi estudado principalmente pela técnica de transmitância óptica in-situ, num comprimento de onda fixo. Foram também realizadas medidas de transmitância espectral. Como a inserção iônica acarreta variações volumétricas e estas variações causam uma tensão mecânica entre o filme e o substrato, utilizamos também a técnica de medida de tensão mecânica para a caracterização dos filmes. Estas variações volumétricas podem ser decorrentes da variação do parâmetro de rede dos filmes; assim, os filmes intercalados foram novamente analisados por difração de Raios-X.

Estes resultados são apresentados e discutidos neste capítulo.

III .1.- A Técnica de Medida de Transmitância e Tensão Mecânica.

Descrevemos a seguir o princípio de medida de variações de tensão mecânica.

Quando uma reação de intercalação/deintercalação eletroquímica ocorre num filme fino esta introduz variações de volume no filme, impondo uma tensão mecânica no conjunto filme + substrato¹. Como o substrato é flexível, a amostra pode apresentar uma curvatura. O processo de inserção iônica induz uma curvatura côncava, e o processo de deinscrição uma curvatura convexa, dando origem a tensões de compressão ou de tração, respectivamente. Estes estados de tensão podem ser melhor compreendido com o auxílio da figura-III-1.1.

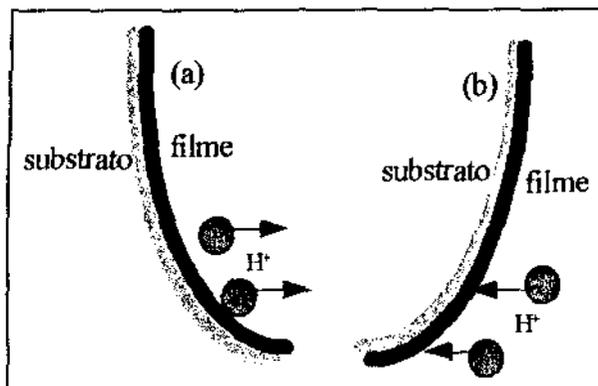


Figura-III-1.1. Tensão mecânica de (a) tração e (b) compressão.

A curvatura da amostra nos permite calcular as variações de tensão mecânica do sistema, através da fórmula^{2 3}:

$$\Delta\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{1}{R} \frac{t_s^2}{t_f} \quad \text{[III.1.1]}$$

onde E_s é o módulo de Young do substrato, ν_s é o coeficiente de Poisson do substrato, t_s é a espessura do substrato, t_f é a espessura do filme de óxido e R o raio de curvatura. A tabela III.1.1 apresenta estes valores para o substrato utilizado neste trabalho (lamínulas de vidro).

Módulo de Young	$7,0 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$
Coefficiente de Poisson	0,22
espessura do substrato	0,15 mm

Tabela- III.1.1. *Dados relativos ao substrato utilizado para medidas de tensão mecânica.*

A montagem experimental utilizada está esquematizada na figura--III-1.2. O feixe proveniente de um laser de He:Ne de 1 mW de potência é desviado através de espelhos, de modo a incidir na amostra, já montada na cela eletroquímica. O feixe refletido pela amostra incide em um fotodetector de posição (UDT, LSC-5D), para a medida de tensão mecânica. O feixe transmitido incide num segundo fotodetector de intensidade (UDT, PIN 6D) para a medida de transmitância.

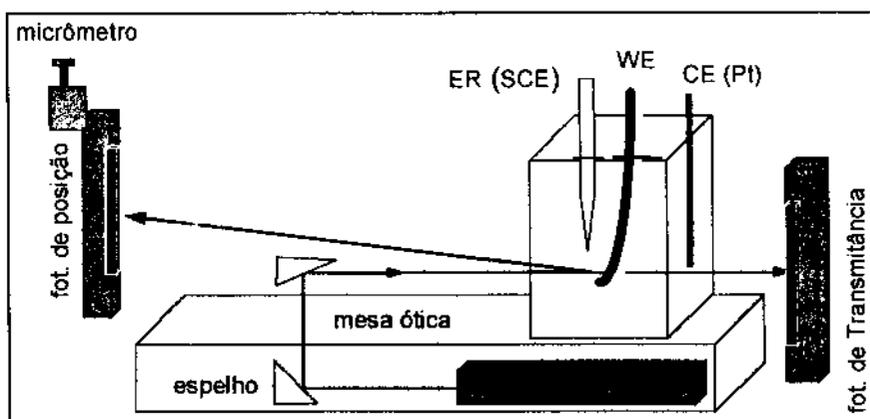


Figura-III-1.2-. *Montagem para medidas de transmitância monocromática e tensão mecânica*

O eletrodo de trabalho é uma laminula flexível de vidro com 3,0 mm x 30,0 mm x 0.15 mm, na qual é previamente depositado o filme condutor (ITO) e o óxido a ser estudado; a área recoberta pelo óxido fica inteiramente mergulhada na solução eletrolítica (~20,0 mm de comprimento). A distância entre o fotodetector e a amostra é de 57 cm. A amostra é fixada na sua parte superior e o feixe refletido pela parte inferior da amostra incide no fotodetector de posição. A medida que o feixe move-se ao longo do fotodetector (em Y) uma fotocorrente é gerada, a qual é proporcional à distância do *spot* aos contatos do fotodetector. Assim, podemos medir o deslocamento do feixe no fotodetector e, considerando-se a geometria indicada na figura-III-1.3- podemos calcular o raio de curvatura da amostra através das fórmulas:

$$\tan(2\Delta\theta) \cong 2\Delta\theta \cong \frac{\Delta X}{D}$$

$$\Delta\theta = \frac{S}{R}$$

Assim:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \frac{\Delta X}{D} \frac{1}{S}$$

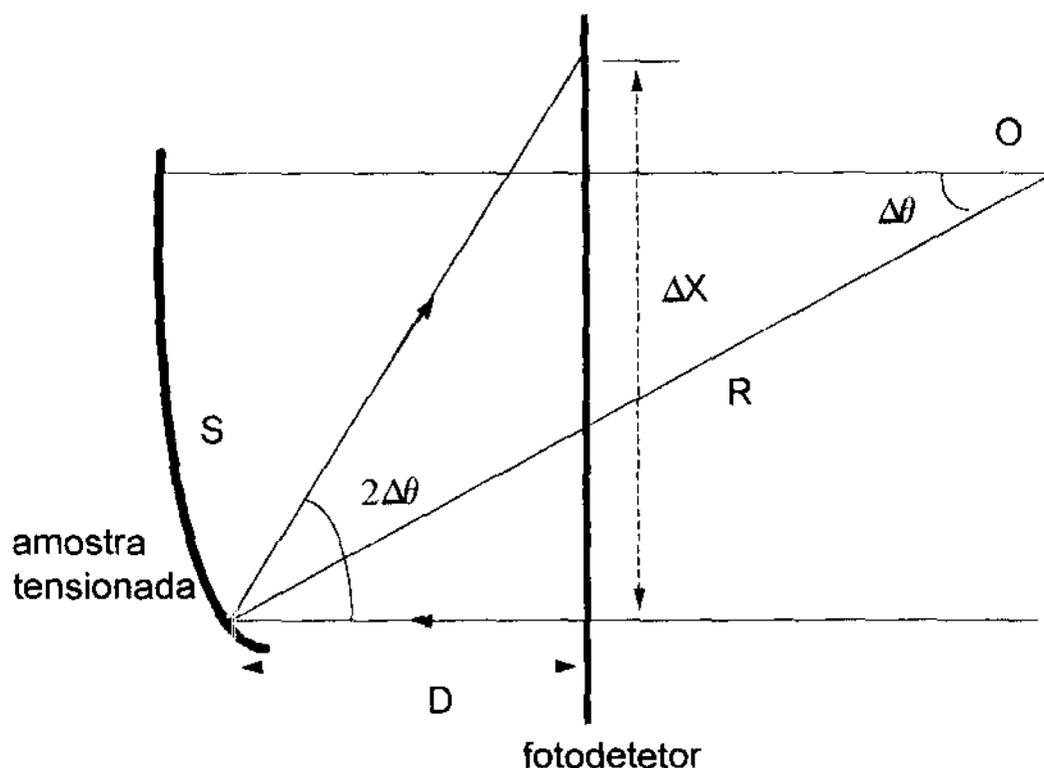


Figura-III-1.3-.Geometria utilizada para o cálculo do raio da amostra, supostamente tensionada.

A cela eletroquímica, de acrílico, com dimensões 100 x 60 x 3 mm, possui duas janelas ópticas, planas e paralelas. Utilizou-se como eletrodo de referência (ER) o eletrodo de calomelano saturado (SCE). O contra eletrodo (CE) utilizado foi um fio de platina. Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa de KOH, com concentração 0.1 M, preparado com água tri-destilada e reagentes P.A.

A intercalação/deintercalação eletroquímica foi realizada usando-se duas técnicas eletroquímicas convencionais⁴: voltametria cíclica (VC) e cronopotenciometria (CP). Na primeira técnica (VC) é imposta uma diferença de potencial $E(t)$, em forma de onda triangular entre o WE e o ER e registra-se a corrente resultante I entre o WE e o CE. Os resultados são apresentados num gráfico I vs. E . Na segunda técnica (CP) é imposta uma corrente constante entre o WE e o CE, e a diferença de potencial E entre o WE e o ER é obtida. Os resultados são apresentados num gráfico E vs. t . Nestas medidas, utilizou-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273.

As respostas ópticas e de tensão mecânica, relativas ao processo de intercalação/deintercalação foram registradas simultaneamente, utilizando-se os registradores duplos HP 7046B e HP 7004B e posteriormente digitalizadas.

Considerou-se como 100% de transmitância o valor do sistema cela + eletrólito. O zero de transmitância foi tomado com o fotodetector encoberto; sem incidência de luz.

A calibração utilizada nas medidas de tensão mecânica foi obtida através do deslocamento do fotodetector por meio de um micrômetro (figura III-2.2-) em passos de 2.5 mm nas direções ascendente e descendente.

III.2 Resultados

III.2.1 Voltametria cíclica e cronopotenciometria.

O comportamento eletroquímico de todas as amostras (série ϕ e série P) foi analisado por voltametria cíclica e cronopotenciometria. As variações de transmitância monocromática e de tensão mecânica foram seguidas *in situ*, usando a montagem experimental descrita na seção anterior. Após cada amostra ser retirada da câmara de deposição, (estado "as grown"), elas eram submetidas ao experimento. Estes resultados são descritos a seguir.

Voltametria cíclica

O procedimento adotado foi o de iniciar o primeiro ciclo voltamétrico a partir do potencial de repouso, em direção à potenciais anódicos. Os resultados apresentados nas figuras III.2.1 e III.2.2 são relativos ao primeiro ciclo (série ϕ e série P, respectivamente). A parte inferior das figuras é o perfil potenciodinâmico (curva j/V), a parte central é relativa às variações de transmitância ($\lambda= 632.8 \text{ nm}$) e a parte superior às variações de tensão mecânica.

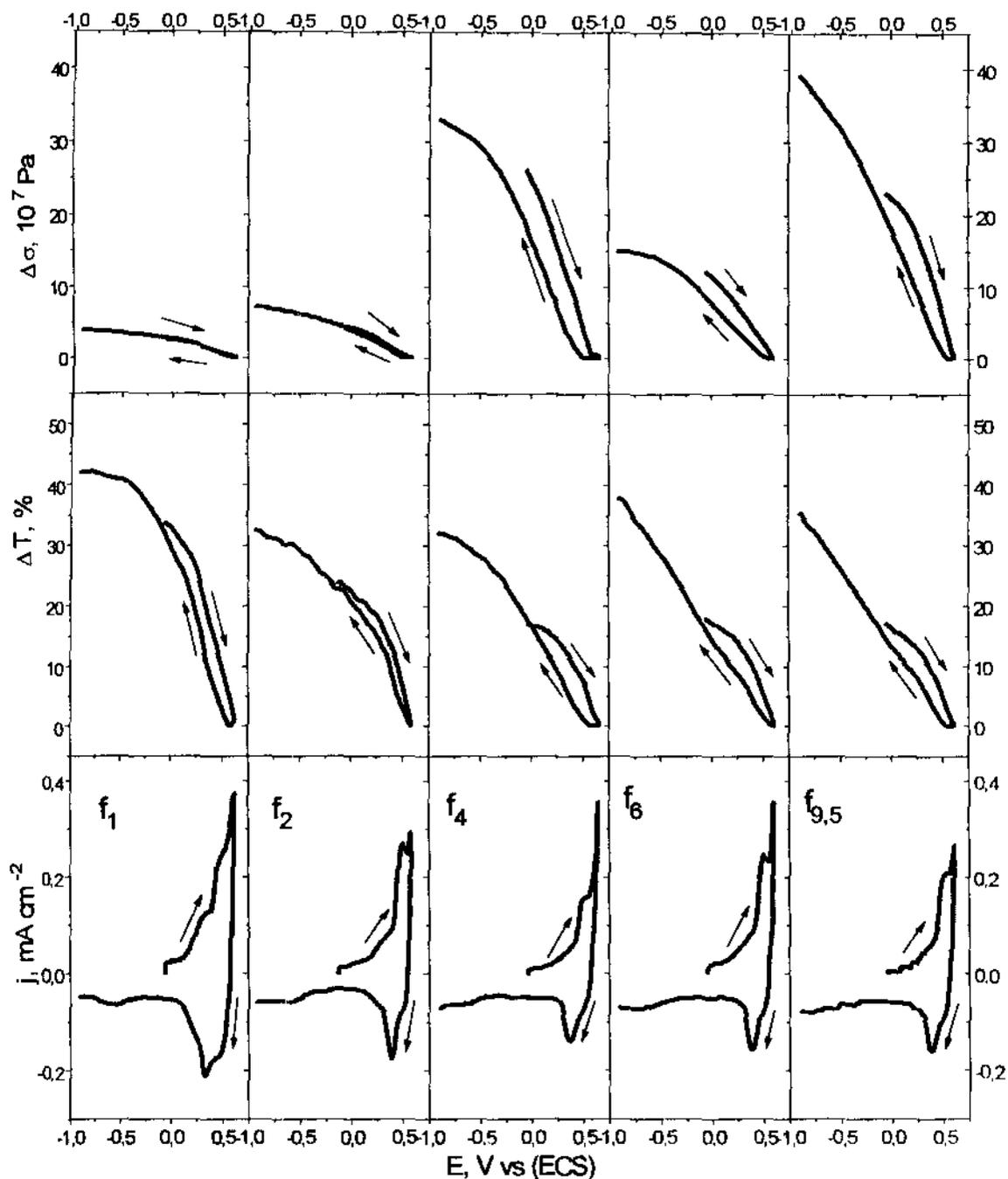


Figura III.2.1 - Parte inferior: Primeiro ciclo potenciodinâmico. Parte central: variações de transmitância associadas. Parte superior: variações de tensão mecânica associadas. Amostras :série ϕ . Velocidade de varredura = 10 mV/s

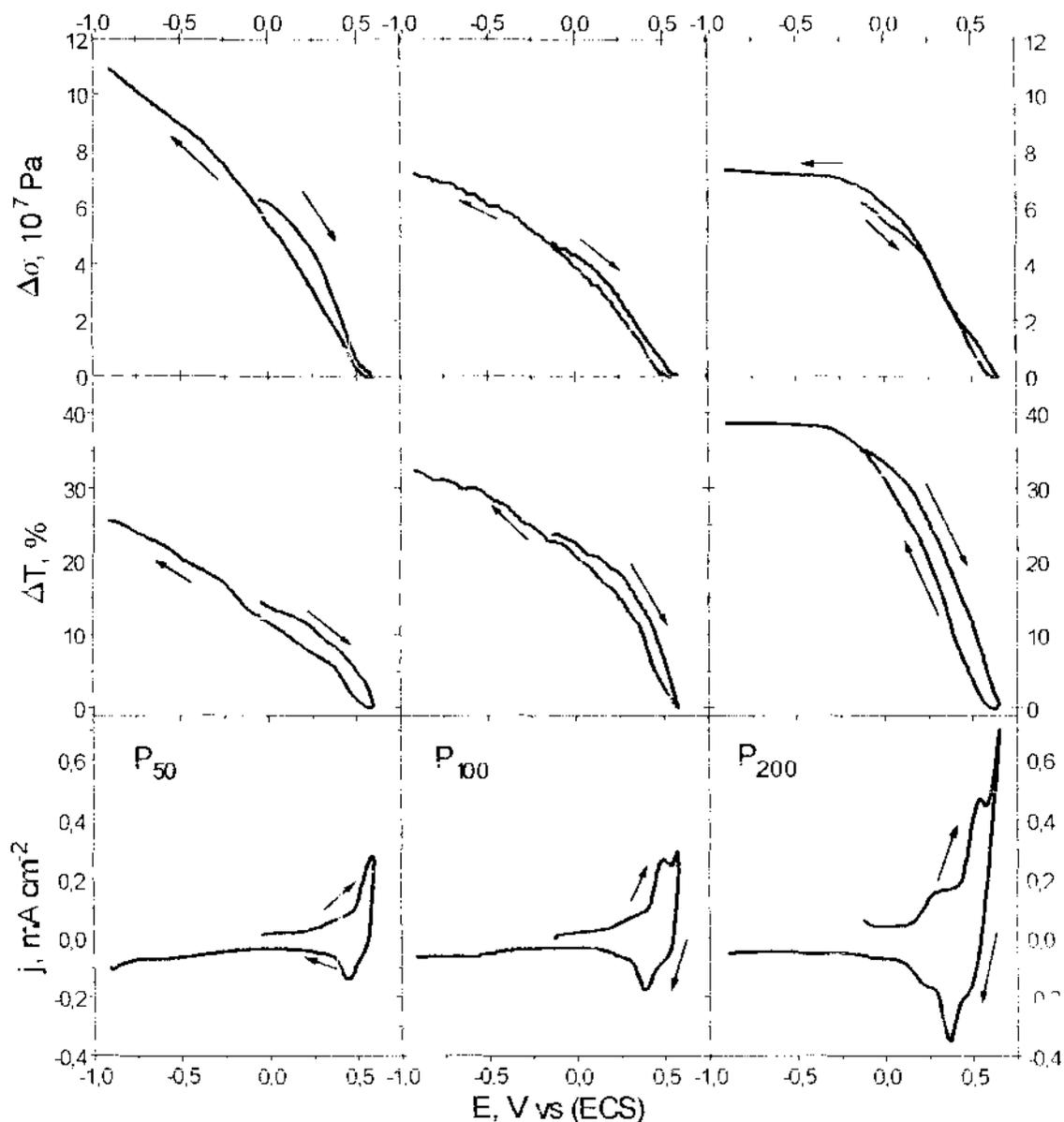


Figura III.2.2 - Parte inferior: Primeiro ciclo potenciodinâmico. Parte central: variações de transmitância associadas. Parte superior: variações de tensão mecânica associadas.

Amostras: série P. Velocidade de varredura = 10 mV/s

Na varredura anódica (figuras III.2.1 e III.2.2, parte inferior) aparecem no mínimo dois picos anódicos; o segundo pico está sobreposto a um outro processo eletroquímico, atribuído à evolução de oxigênio. Na varredura catódica, aparecem no mínimo dois picos catódicos, sendo o primeiro num intervalo de 0,270 a 0,320 volts e o segundo no intervalo de 0,460 a 0,510 volts, dependendo da amostra.

O comportamento da transmitância (figuras III.2.1 e III.2.2, parte central) mostra que para todas as amostras é possível, já no primeiro ciclo, escurecê-las além do

seu estado inicial. Assim que a corrente torna-se negativa, tem início o clareamento, passando a amostra de marrom para transparente.

Os valores de transmitância para o estado inicial (T_i), para o estado escuro (T_e , estado óptico obtido no limite anódico da voltametria) e estado claro (T_c , estado óptico obtido na limite catódico da voltametria) estão na tabela -III.2.1. São também apresentadas as diferenças de transmitância entre os valores iniciais e os obtidos no limite do ciclo anódico ($\Delta T_i = T_i - T_e$) inicial e entre os estados extremos ($\Delta T = T_c - T_e$). A amostra f_1 apresenta os maiores valores de ΔT_i e ΔT .

	amostra	T_i , %	T_e , %	T_c , %	ΔT_i , %	ΔT , %
série ϕ	f_1	77.0	43.4	85.5	33.6	42.1
	f_2	82.5	58.8	91.3	23.7	32.5
	f_4	64.5	47.7	79.8	16.8	32.1
	f_6	62.5	44.6	82.3	17.9	37.7
	$f_{9.5}$	56.7	39.7	75.1	17.0	35.4
Série P	P_{50}	72.5	58	83.6	14.5	25.6
	P_{100}	82.5	58.8	91.3	23.7	32.5
	P_{200}	77.5	42.4	81.3	35.1	38.9

Tabela -III.2.1-. Transmitância no estado inicial (T_i), estado escuro (T_e) e estado claro (T_c) e diferenças de transmitância $\Delta T_i = T_i - T_e$ e $\Delta T = T_c - T_e$.

O comportamento da tensão mecânica (figuras III.2.1 e III.2.2, parte superior) mostra uma tensão de tração no material na varredura anódica, a partir do estado inicial. Este tensionamento é indicativo de uma diminuição global de volume no filme. Quando passamos à corrente catódica, o filme retorna ao seu estado de tensão inicial e após este valor, sempre na varredura catódica, produz-se uma tensão mecânica de compressão.

Na tabela-III.2.2 apresentamos os valores da variação de tensão mecânica entre o estado inicial e o limite anódico da voltametria ($\Delta\sigma_{ia}$) e entre o limite catódico e o limite anódico ($\Delta\sigma_{ic}$), para as diferentes amostras. A amostra f_1 exibe uma variação de tensão mecânica menor que as demais.

Nas figuras III.2.3 e III.2.4 apresentamos a carga envolvida no processo, relativa ao primeiro ciclo. A carga catódica é maior que a carga anódica, para todas as amostras.

	amostra	$\Delta\sigma_{ia}$ (10^7 Pa)	$\Delta\sigma_{ic}$ (10^7 Pa)
série ϕ	f_1	2.6	3.9
	f_2	4.7	7.2
	f_4	26	32.9
	f_6	12.1	15
	f_{95}	23	39.1
Série P	P_{50}	6.2	10.9
	P_{100}	4.7	7.2
	P_{200}	6.2	7.4

Tabela-III.2.2- Variação da tensão mecânica entre o estado inicial e o limite anódico da voltametria ($\Delta\sigma_{ia}$) e entre o limite catódico e o limite anódico ($\Delta\sigma_{ic}$).

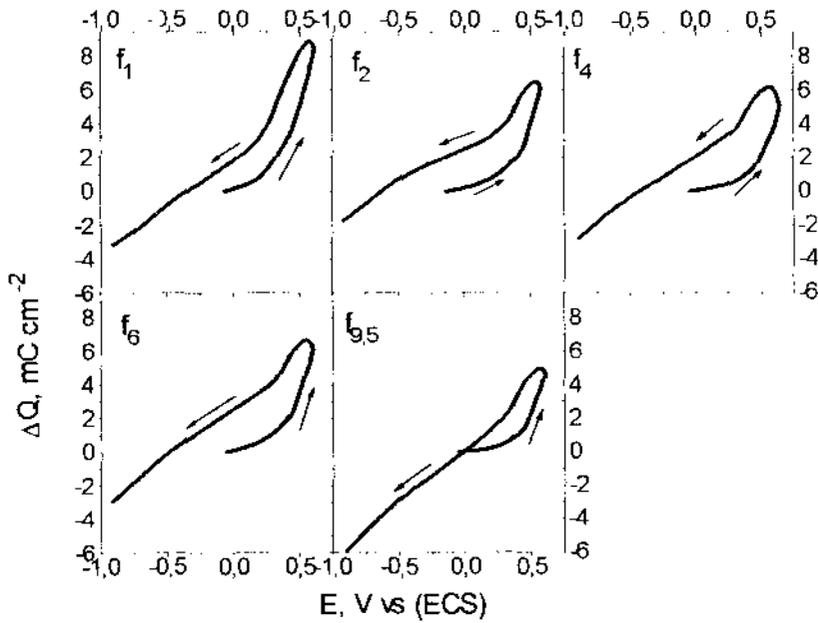


Figura III.2.3 Carga em função do potencial, relativa ao primeiro ciclo. Série ϕ .

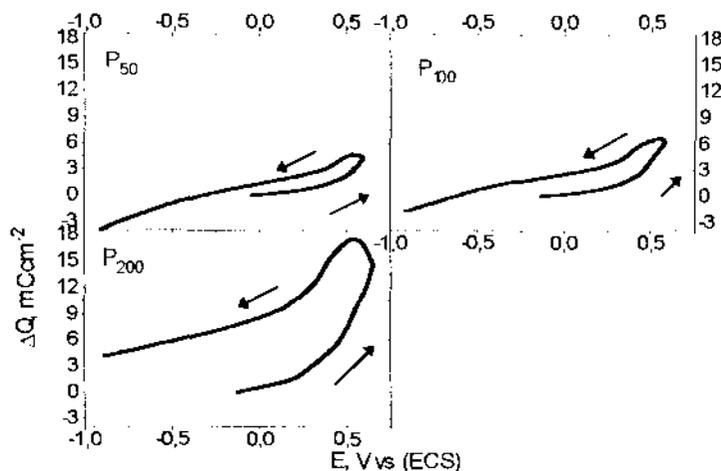


Figura III.2.4 - Carga em função do potencial, relativa ao primeiro ciclo. Série P

O comportamento das amostras evolui em ciclos continuados. A figura III.2.5 mostra a evolução do perfil potenciodinâmico, da variação de transmitância e da variação da tensão mecânica, após ciclos continuados, para uma amostra.

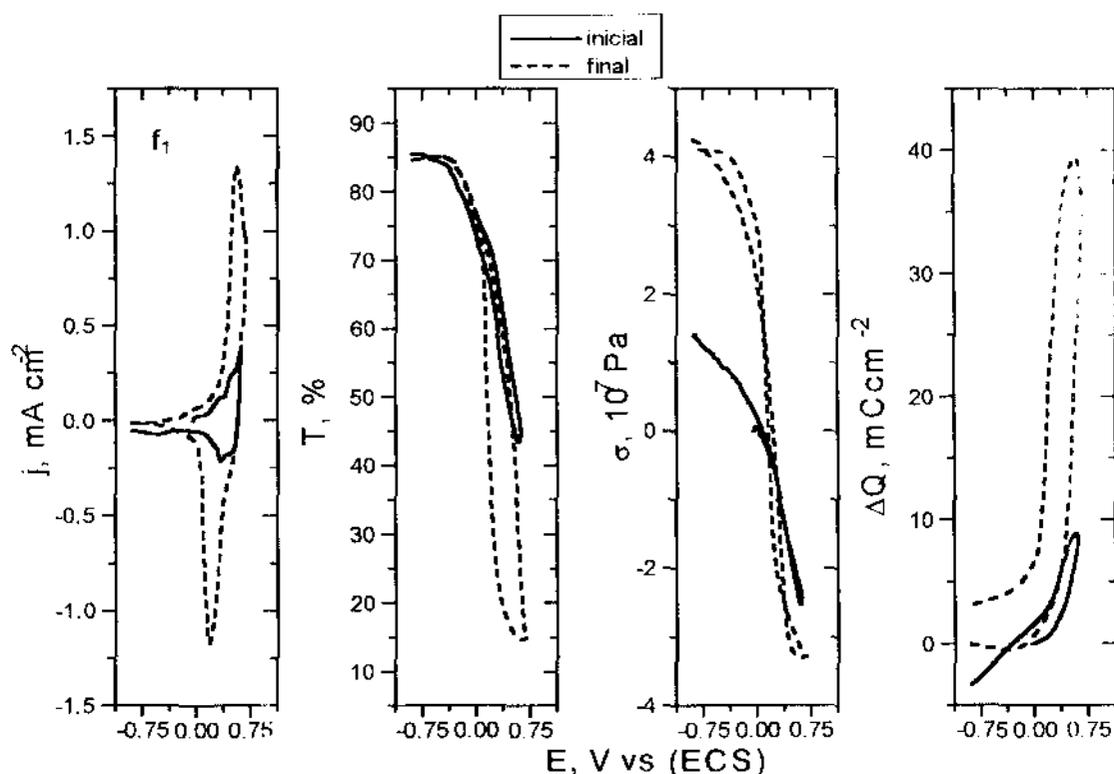


Figura III.2.5 - Evolução com ciclos continuados. Amostra f₁. Número de ciclos: 83.

Os picos da reação redox aumentam de intensidade entre o primeiro ciclo e o ciclo estabilizado, bem como a área englobada pela curva. Este comportamento, comum à todas as amostras, evidencia um aumento da carga envolvida na reação entre o primeiro e último ciclo. Este aumento de carga acarreta maiores variações

na transmitância e tensão mecânica entre os ciclos, como pode ser visto na figura III.2.5.

Os resultados apresentados a seguir dizem respeito à amostras no estado estabilizado, alcançados após vários ciclos potenciodinâmicos. As amostras foram consideradas no estado estabilizado quando não ocorriam alterações no perfil potenciodinâmico, no comportamento óptico e no comportamento mecânico em ciclos subsequentes.

As figuras III.2.6 e III.2.7 mostram estes resultados, para a série ϕ e série P, respectivamente.

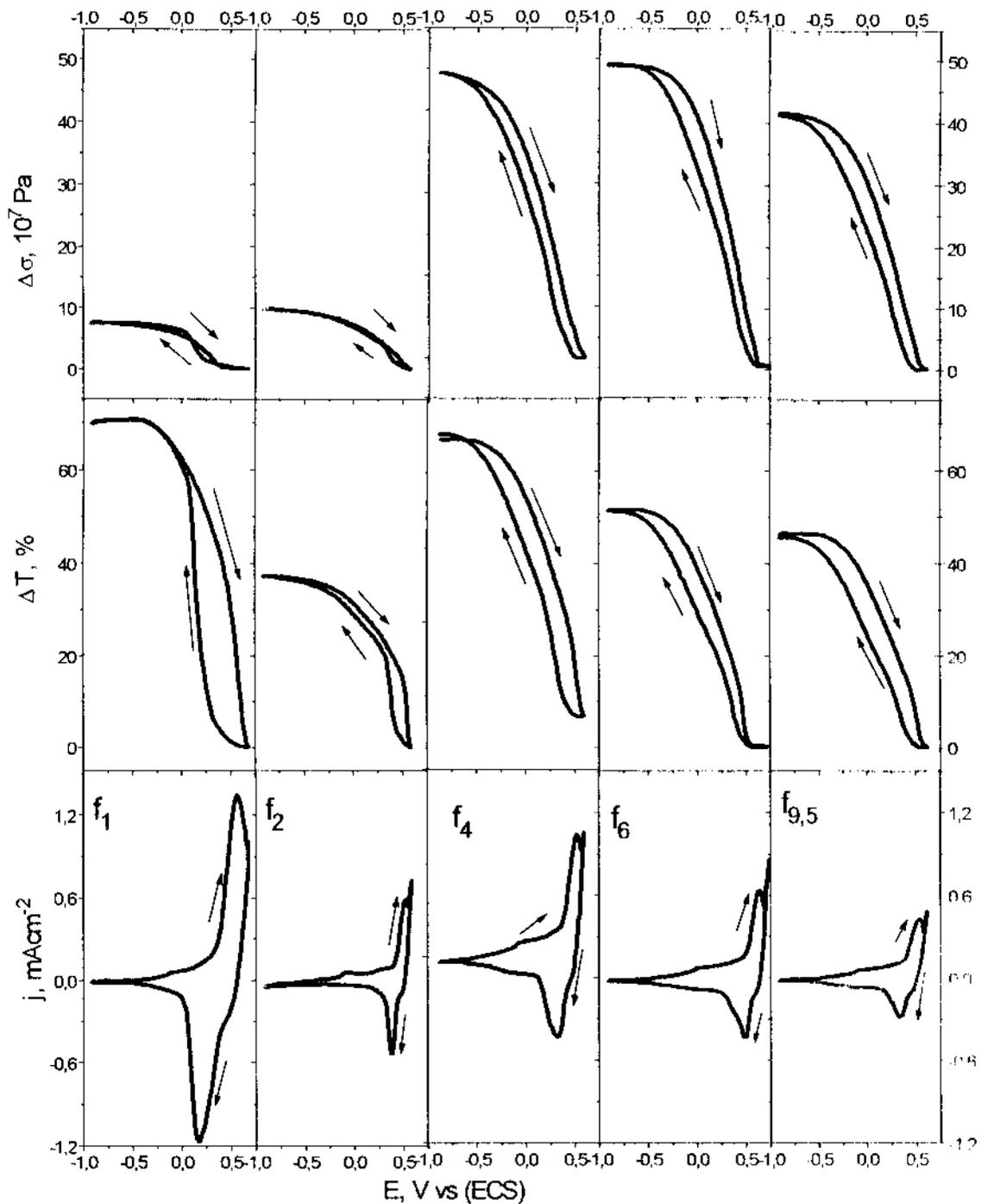


Figura III.2.6 - Comportamento estabilizado. Parte inferior: Primeiro ciclo potenciodinâmico. Parte central: variações de transmitância associadas. Parte superior: variações de tensão mecânica associadas. Amostras :série ϕ .
 Velocidade de varredura = 10 mV/s

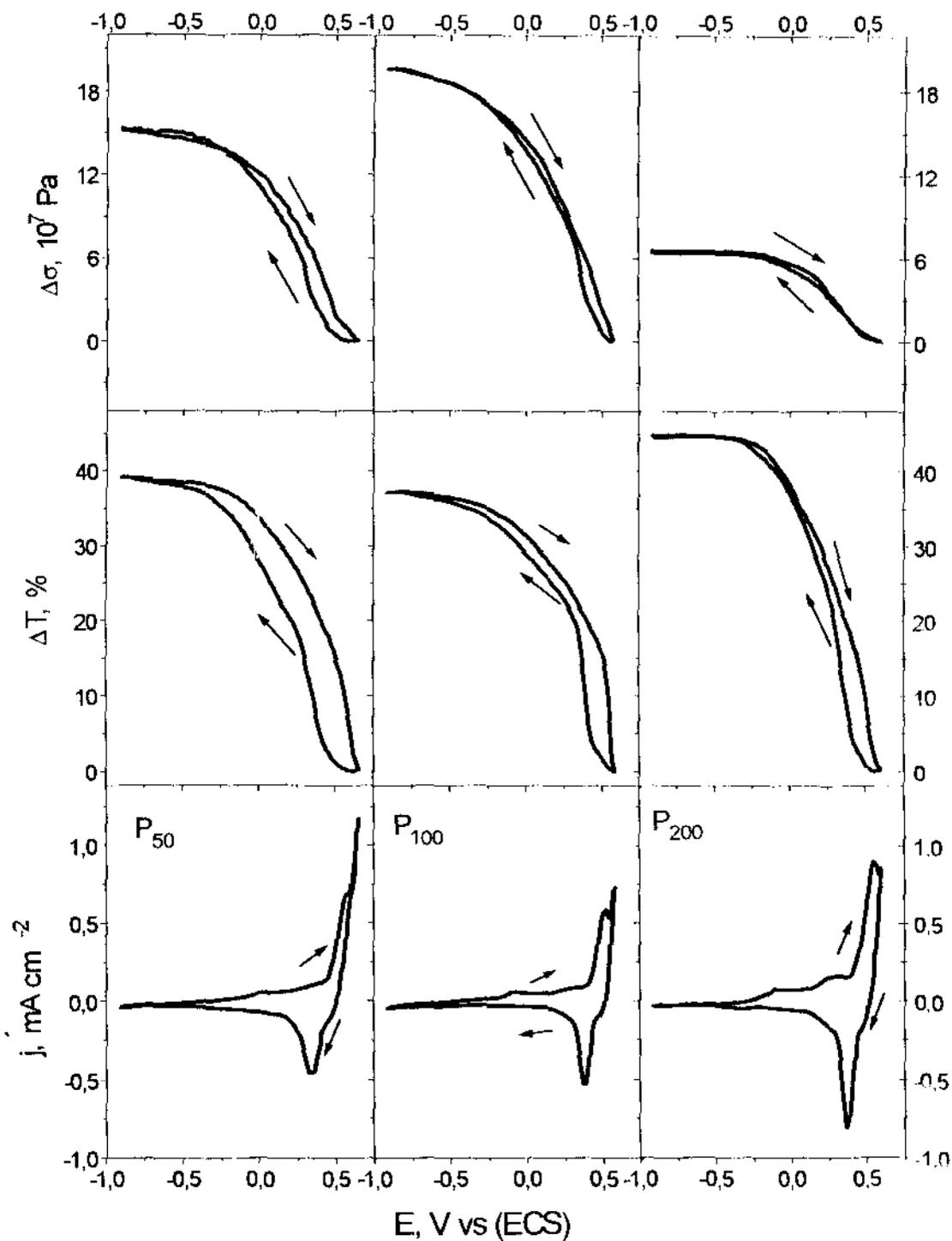


Figura III.2.7 - Comportamento estabilizado. Parte inferior: Primeiro ciclo potenciodinâmico. Parte central: variações de transmitância associadas. Parte superior: variações de tensão mecânica associadas. Amostras :série P.
 Velocidade de varredura=10 mV/s

As curvas potenciodinâmicas j/V , no estado estabilizado, apresentam, na varredura anódica, um patamar seguido de uma região de aumento de corrente anódica, formando o pico anódico, normalmente sobreposto à uma outra reação eletroquímica. Na varredura catódica, o pico catódico é seguido novamente de uma região de patamar. O potencial de pico e a corrente de pico variam de amostra para amostra. A tabela III.2.3- mostra estes valores, para a série ϕ e série P.

As figuras III.2.8 e III.2.9 apresentam a carga envolvida no processo, referente aos voltamogramas estabilizados. As cargas não voltam ao valor inicial, ou seja as cargas anódicas e catódicas não são equivalentes, o que deve ser atribuído à reação de evolução de oxigênio, presente nos potenciais mais anódicos, e superposta ao pico mais anódico.

amostra	potencial do pico anódico (V)	densidade de corrente do pico anódico (mA/cm ²)	potencial do pico catódico (V)	densidade de corrente do pico catódico (mA/cm ²)
f ₁	0.56	1.3	0.19	-1.15
f ₂	0.52	0.58	0.38	-0.53
f ₄	0.51	0.39	0.31	-0.26
f ₆	0.63	0.63	0.49	-0.44
f _{9,5}	0.54	0.42	0.34	-0.28
P ₅₀	0.56	0.67	0.33	-0.46
P ₁₀₀	0.52	0.58	0.38	-0.53
P ₂₀₀	0.55	0.89	0.37	-0.81

Tabela-III.2.3- *Potencial e densidade de corrente dos picos anódicos e catódicos* .

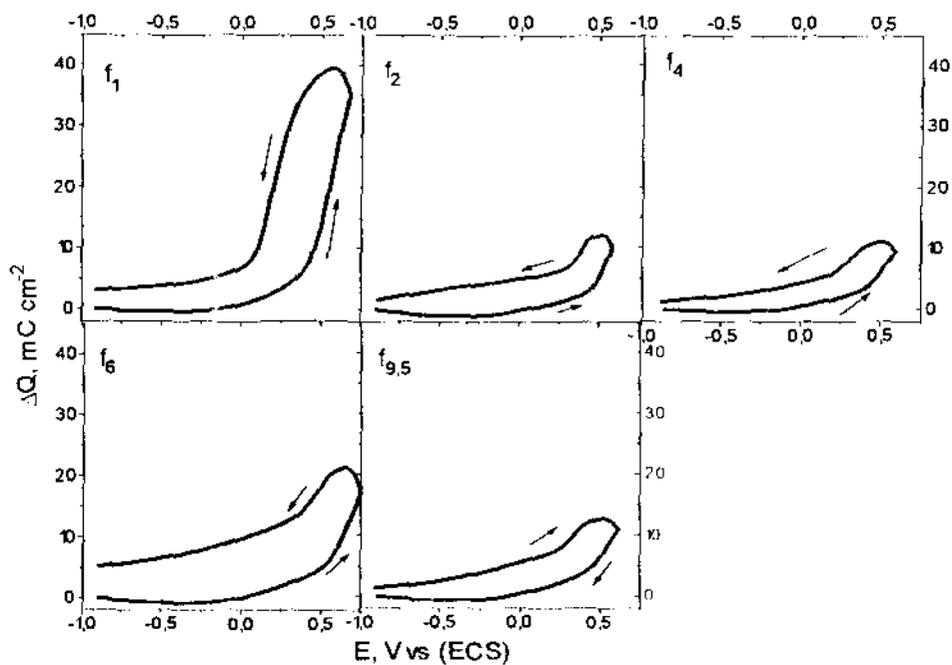


Figura III.2.8 - Carga em função potencial aplicado, para o estado estabilizado. Série ϕ .

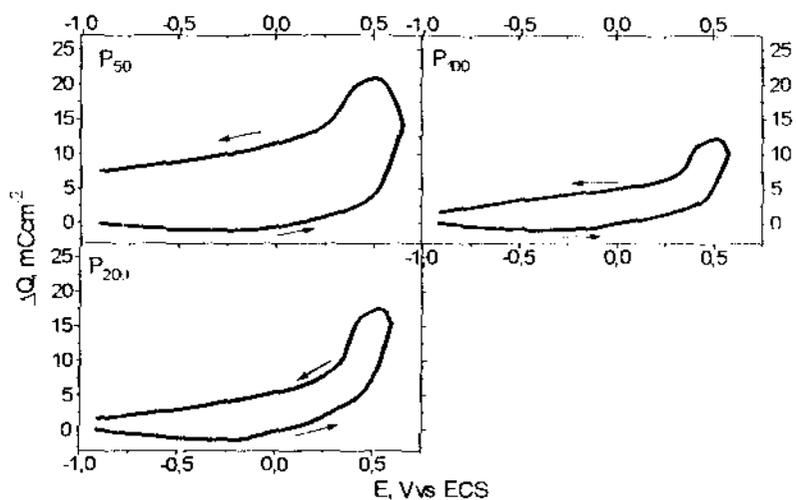


Figura III.2.9 - Carga em função potencial aplicado, para o estado estabilizado. Série P.

Os diferentes resultados apresentados acima estão resumidos nas figuras III.2.10 e III.2.11 onde podemos avaliar as diferenças entre os comportamentos anódicos e catódicos.

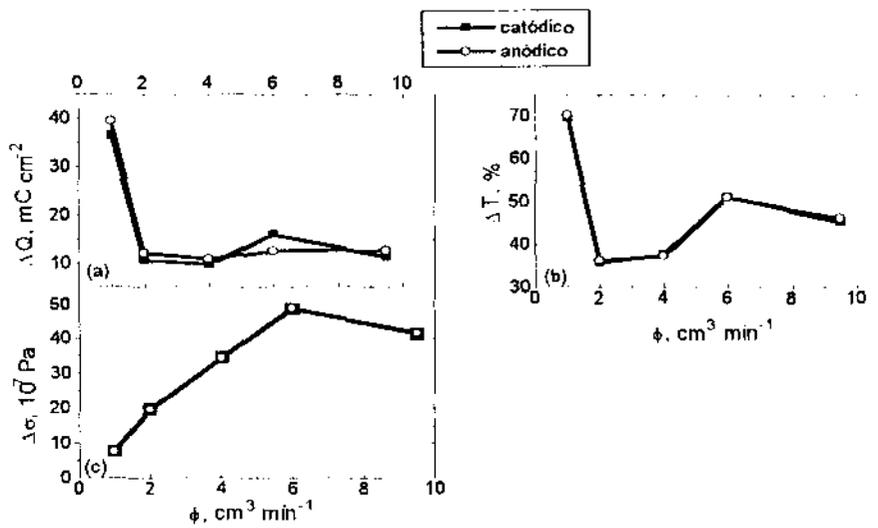


Figura III.2.10 - (a) Variação da densidade carga, (b) transmitância e (c) tensão mecânica, para os processos anódicos e catódicos estabilizados. Série ϕ .

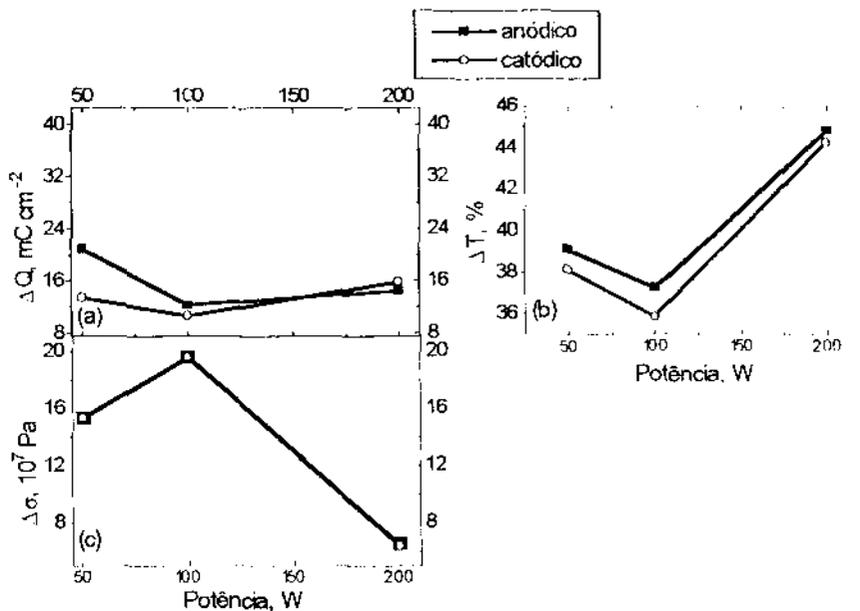


Figura III.2.11 - (a) Variação da densidade carga, (b) transmitância e (c) tensão mecânica, para os processos anódicos e catódicos estabilizados. Série P.

Cronopotenciometria

Descrevemos a seguir os resultados obtidos utilizando-se técnica galvanostática.

O procedimento experimental utilizado nesta etapa foi o de iniciar o processo pela aplicação de uma corrente anódica (+10 μ A) seguida de uma corrente catódica (-10 μ A). O estado estabilizado foi atingido com um número menor de ciclos, quando comparado à técnica voltamétrica.

As figuras III.2.12 (série ϕ) e III.2.13 (série P) mostram o comportamento do potencial e das variações de transmitância e de tensão mecânica durante um ciclo galvanostático, para o processo já estabilizado.

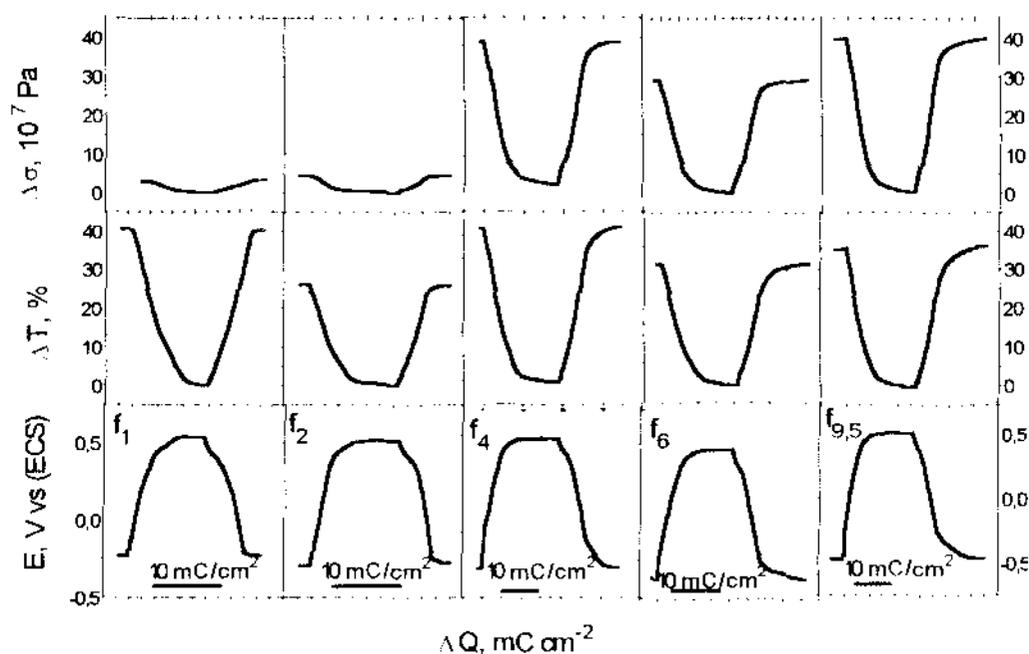


Figura III.2. 12 - Potencial (parte inferior); variação de transmitância associada (parte central) e variação de tensão mecânica associada (parte superior) em função da carga. Amostras: Série ϕ . Densidade de corrente : $13,5 \mu\text{A/cm}^2$.

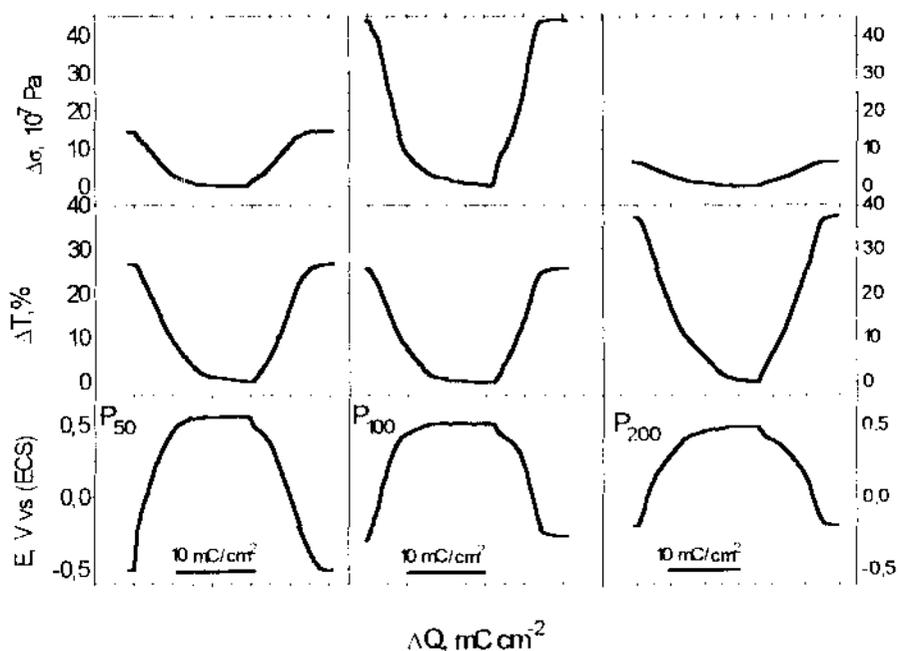


Figura III.2. 13 - Potencial (parte inferior); variação de transmitância associada (parte central) e variação de tensão mecânica associada (parte superior) em função da carga. Amostras: Série P. Densidade de corrente : $13,5 \mu\text{A/cm}^2$.

Os resultados globais obtidos pela técnica galvanostática estão resumidos nas figuras III.2.14 e III.2.15.

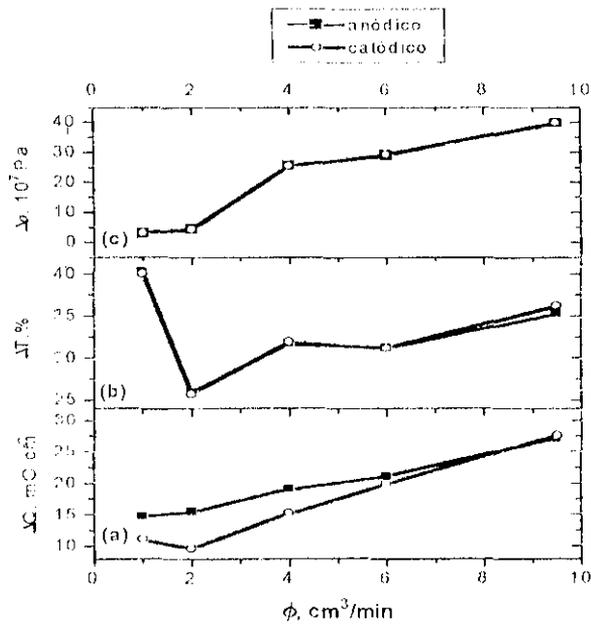


Figura III.2.14 - (a) Variação da densidade carga, (b) transmitância e (c) tensão mecânica, para os processos anódicos e catódicos estabilizados. Série ϕ .

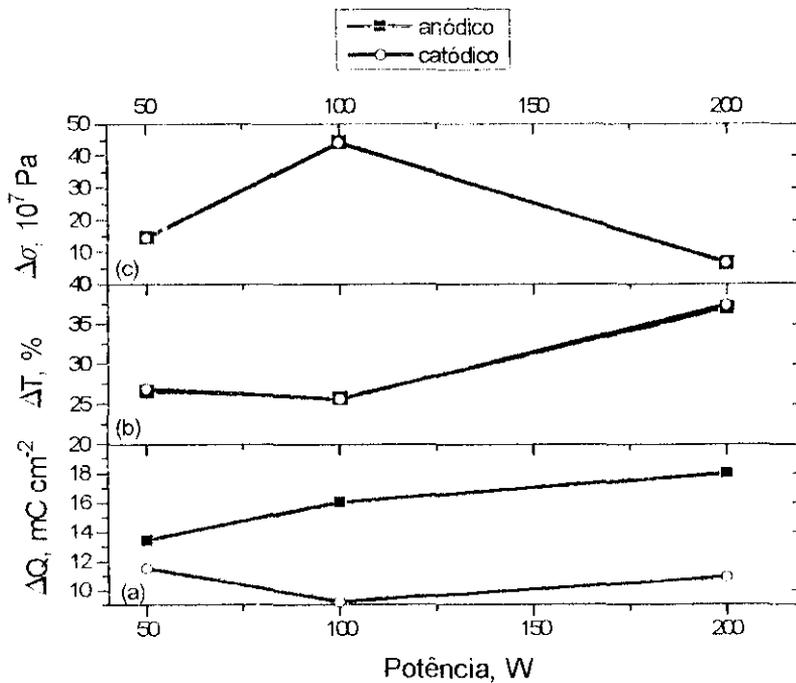


Figura III.2.15- (a) Variação da densidade carga, (b) transmitância e (c) tensão mecânica, para os processos anódicos e catódicos estabilizados. Série P.

Uma grandeza importante para a avaliação do comportamento electrocrômico é a chamada eficiência electrocrômica (ϵ), que é definida como sendo a derivada da densidade ótica pela derivada da densidade de carga, para um determinado comprimento de onda. A eficiência electrocrômica pode ser estimada através do coeficiente angular da curva $\Delta(D.O./\Delta Q)^1$, na região linear. Este cálculo pode ser realizado tanto para variações de densidade ótica observadas em ciclos potenciodinâmicos, como em ciclos galvanostáticos. A figura III.2. 16 mostra um exemplo; neste exemplo, utilizou-se os resultados obtidos por técnica galvanostática (figura III.2.12 e III.2.13). A tabela-III.2.4 dá os valores de eficiência electrocrômica anódica e catódica (técnica galvanostática) para amostras da série ϕ e série P.

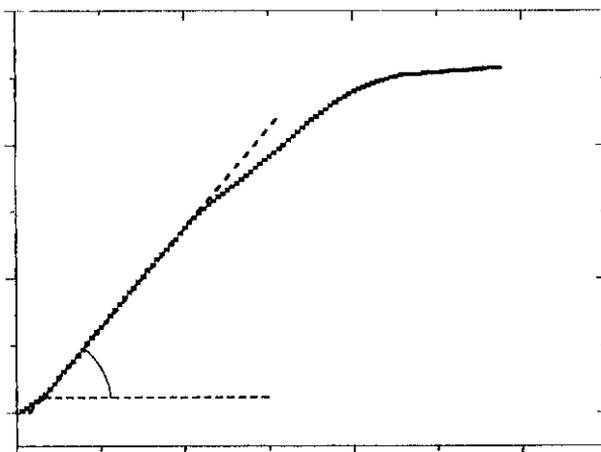


Figura III.2.16 - Cálculo da eficiência electrocrômica.

De modo similar, é possível definir um coeficiente de tensão mecânica ξ . A figura III.2.17 ilustra um exemplo deste cálculo (técnica galvanostática) e a tabela III.2.5 dá os valores obtidos para as diferentes séries.

¹Os resultados de transmitância são convertidos em valores de densidade ótica

$$ADO = -10 \log(100)$$

onde ADO é a variação de densidade ótica entre as condições de transmitância correspondentes.

amostra	Eficiência eletrocromica anódica (cm ² /C)	Eficiência eletrocromica catódica (cm ² /C)
f ₁	29.6	31.0
f ₂	28.5	30.0
f ₆	28.2	34.3
f ₄	28.1	31.8
f _{9.5}	25.5	29.1
P ₅₀	26.0	31.0
P ₁₀₀	28.5	30.0
P ₂₀₀	24.5	25.6

Tabela-III.2.4.- Eficiências eletrocromicas anódica e catódica

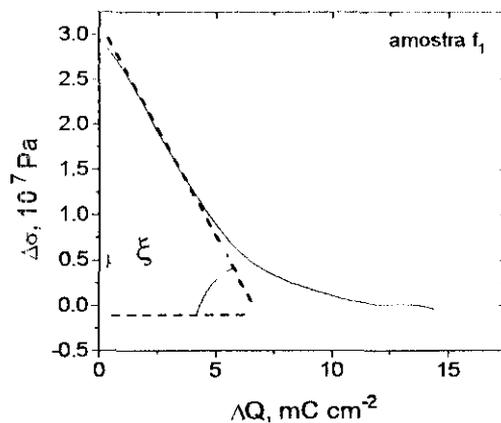


Figura III.2.17- Cálculo do coeficiente de tensão mecânica.

amostra	Coefficiente de tensão mecânica anódico, 10 ¹⁰ Pa cm ² /C	Coefficiente de tensão mecânica catódico, 10 ¹⁰ Pa cm ² /C
f ₁	0.42	0.37
f ₂	0.97	0.92
f ₆	3.60	4.15
f ₄	4.40	4.17
f _{9.5}	4.80	4.50
P ₅₀	2.48	2.32
P ₁₀₀	0.97	0.92
P ₂₀₀	0.75	0.80

Tabela-III.2.5- Coeficiente de tensão mecânica anódica e catódica

III.2.2 Comportamento espectral.

A transmitância espectral das amostras em diferentes estados de coloração foi analisada *ex-situ* utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer $\lambda 9$.

As amostras foram coloridas/descoloridas através de um processo galvanostático. Após a medida de transmitância espectral da amostra no estado *as grown*, a amostra foi inserida na cela eletroquímica, e aplicou-se uma corrente anódica $+10 \mu\text{A}$ até que o estado estabilizado (escuro) fosse atingido; em seguida a amostra foi retirada da cela, lavada com água tri-distilada e foi feita a medida de transmitância espectral. A mesma amostra foi então submetida a uma corrente catódica ($-10 \mu\text{A}$) até que o estado estabilizado (claro) fosse atingido, e a medida foi repetida.

As figuras III.2.18 e III.2.19 apresentam estes resultados, para a série ϕ e série P, respectivamente. São também re-apresentadas, para comparação, as transmitâncias espectrais das amostras "*as grown*".

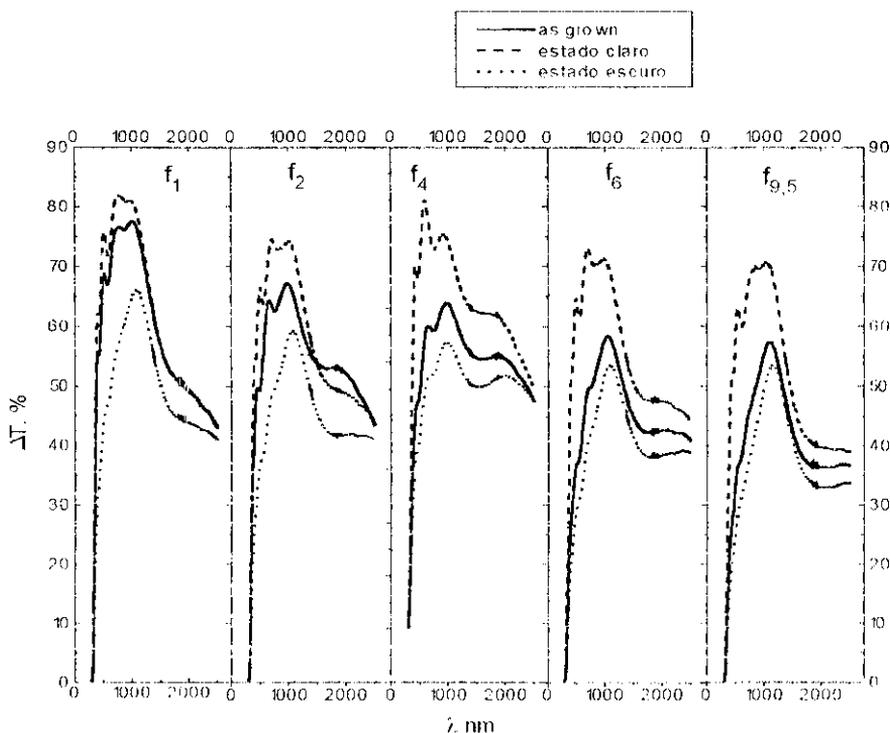


Figura III.2.18 - Transmitância espectral para as amostras no estado *as grown*, claro e escuro. Série ϕ .

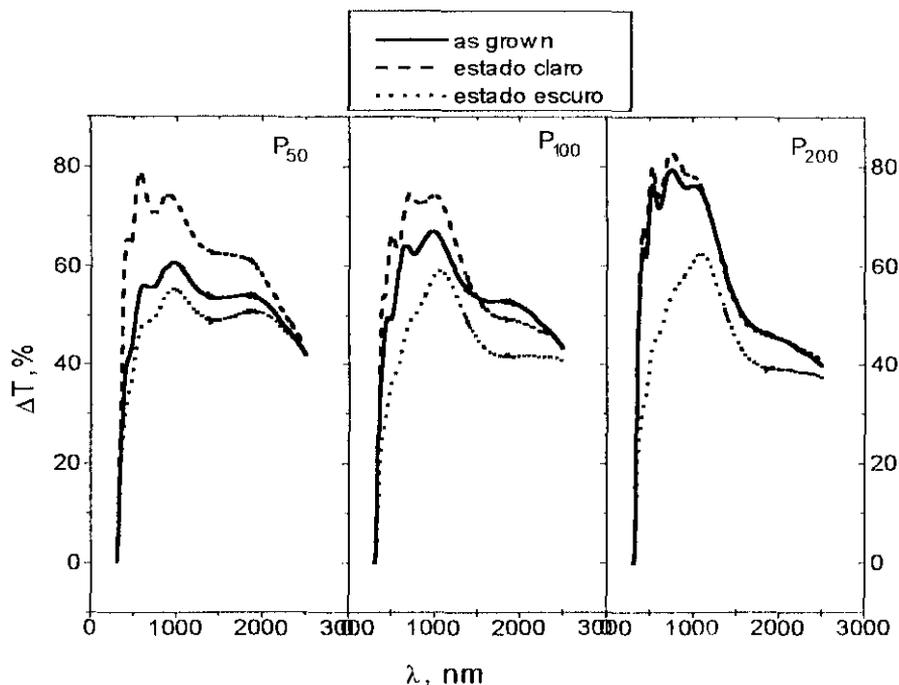


Figura. III.2.19. *Transmitância espectral para as amostras no estado as grown, claro e escuro. Série P*

Seguindo a mesma metodologia descrita no capítulo II, o coeficiente de absorção no estado claro e no estado escuro foi calculado. Estes resultados são apresentados na figura III.2.20 (série ϕ) e na figura III.21 (série P). Nestas figuras foram também incluídos os valores do coeficiente de absorção para as amostras "as grown", já apresentados no capítulo II.

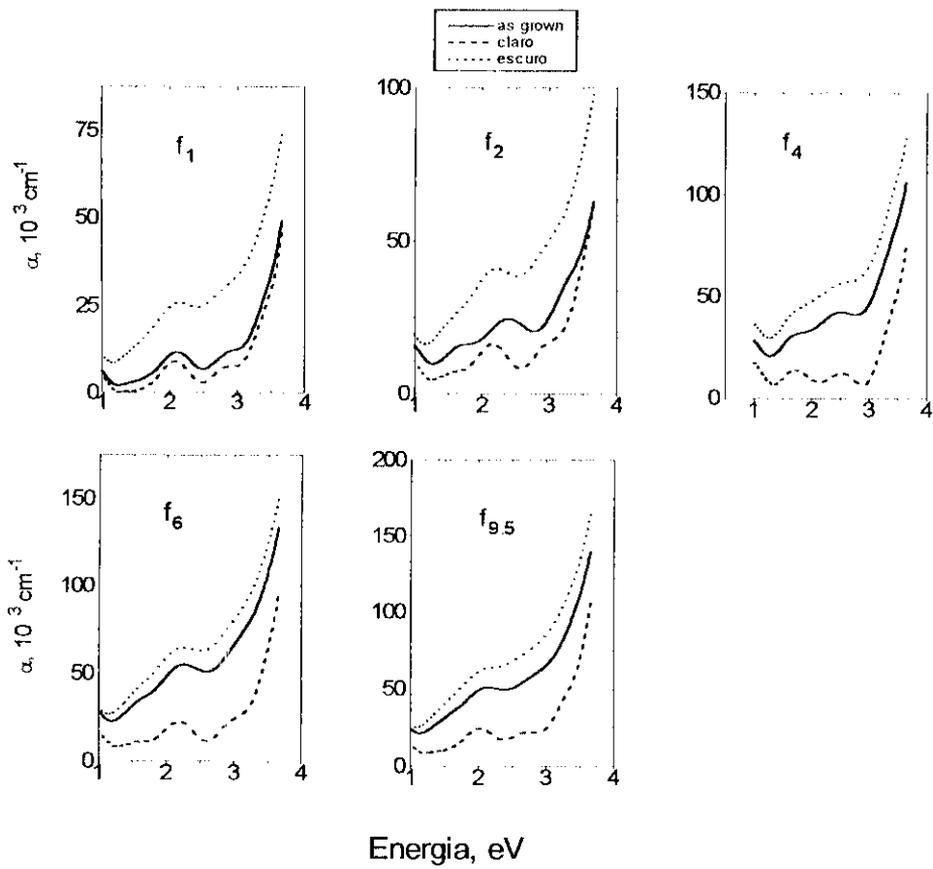


Figura III.2.20- Coeficiente de absorção em função da energia, para os estados "as grown", claro e escuro. Série ϕ .

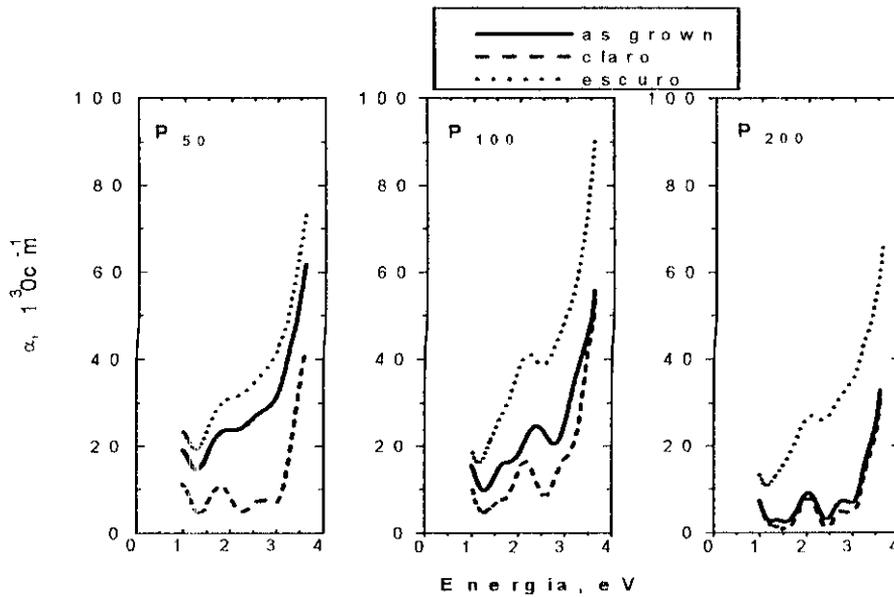


Figura III.2.21- Coeficiente de absorção em função da energia, para os estados "as grown", claro e escuro. Série P.

III.2.3 Difração de Raios-X em amostras intercaladas/deintercaladas.

O procedimento experimental utilizado nesta etapa foi um processo galvanostático. Inicialmente, mediu-se o difratograma de raios-X das amostras no estado *as grown*. Em seguida, repetiu-se as medidas nas seguintes situações:

- a amostra foi inserida em uma cela eletroquímica, e aplicou-se uma corrente catódica ($-10 \mu\text{A}$) por um certo tempo, equivalente à uma densidade de carga 10 mC cm^{-2}

- a mesma amostra foi submetida a uma corrente anódica ($10 \mu\text{A}$) até que a mesma densidade de carga fosse atingida

- as etapas 1 ou 2 foram repetidas por mais 5 vezes, e a amostra foi re-analisada no estado claro ou estado escuro, após estes ciclos.

- Em seguida, aumentou-se a uma densidade de carga (15 mC cm^{-2}). As medidas de XRD foram repetidas para os estados claro e escuro.

Na figura III.2.22.a,b,c são apresentados difratogramas típicos dos filmes nos estados claro e escuro, na região angular onde são observadas as reflexões do NiO de estrutura cúbica.

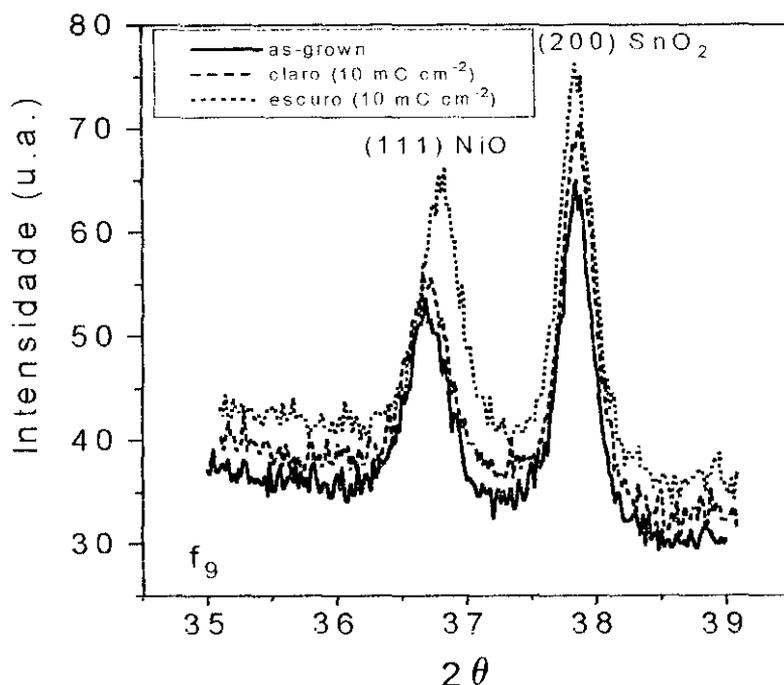


Figura III.2.22.a. Difratogramas típicos dos filmes nos estados "as grown", claro e escuro, na região angular onde é observada a reflexão mais intensa do NiO de estrutura cúbica (111), para a amostra f_{9,5}.

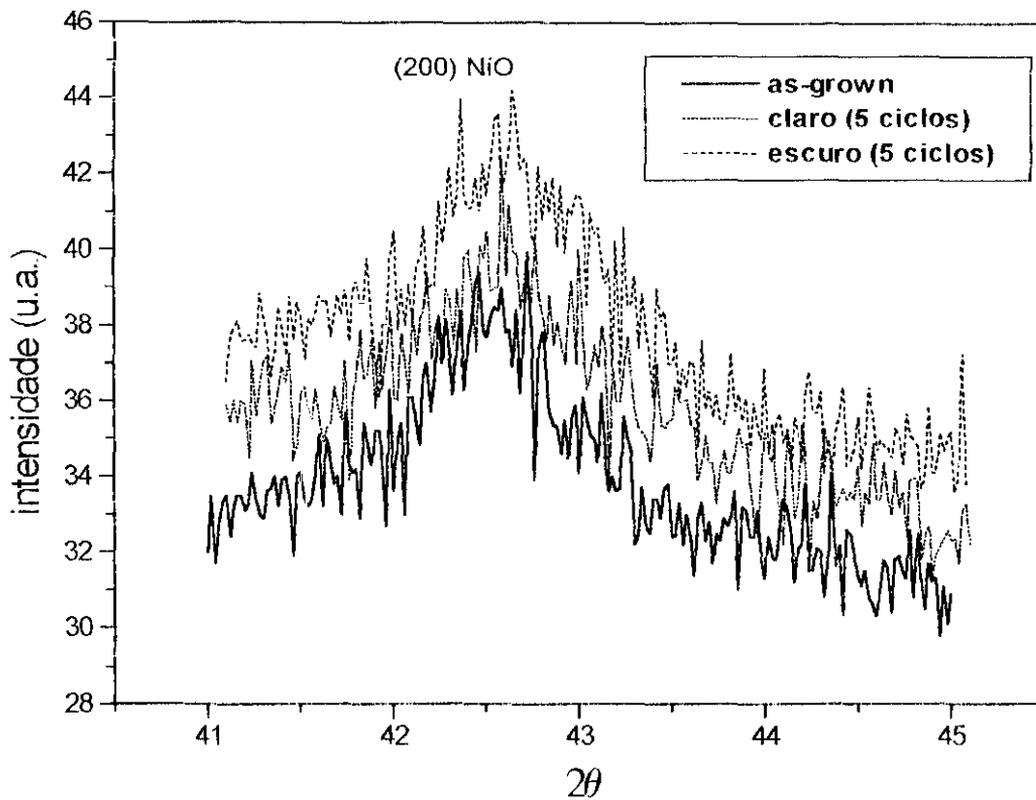


Figura III.2.22.b. Difratogramas típicos dos filmes nos estados "as grown", claro e escuro, na região angular onde é observada a reflexão mais intensa do NiO de estrutura cúbica (200), para a amostra $f_{9,5}$.

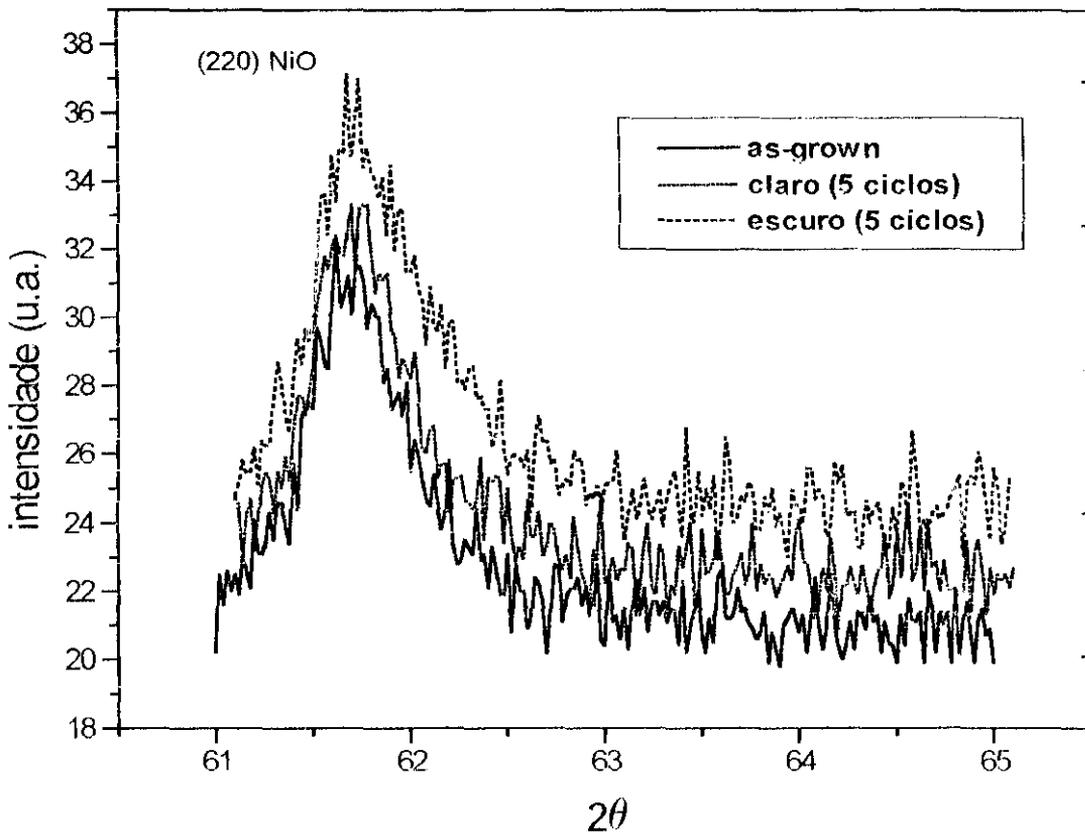


Figura III.2.22.c. Difratogramas típicos dos filmes nos estados "as grown", claro e escuro, na região angular onde é observada a reflexão mais intensa do NiO de estrutura cúbica (220), para a amostra $f_{9,5}$.

Como descrito no capítulo II e apêndice 2, as posições angulares dos máximos de difração e as intensidades difratadas foram analisadas através de uma função lorentziana ajustada ao difratograma. O parâmetro de rede a para amostras no estado claro ou estado escuro foi obtido da distância interplanar da reflexão mais intensa (111). A figura III.2.23 mostra estes resultados.

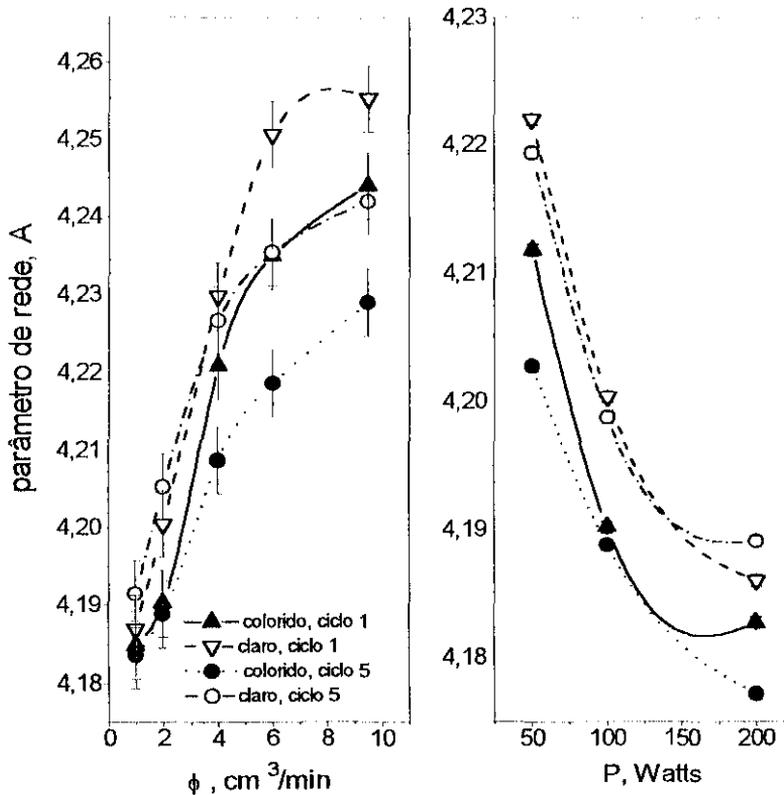


Figura III.2.23 - Comportamento do parâmetro de rede com a intercalação depois do primeiro ciclo galvanostático (ciclo 1) ou do quinto ciclo galvanostático (ciclo 5). São mostrados os valores do parâmetro de rede no estado claro e estado escuro, para as amostras da série ϕ (lado esquerdo) e da série P (lado direito)

Para todas as amostras, o parâmetro de rede é maior para o estado claro, em comparação com o estado escuro da mesma amostra. Considerando a série ϕ , o parâmetro de rede muda muito pouco entre os diferentes estados de coloração para as amostras depositadas a baixos fluxos; a variação de parâmetro de rede para os estados claro e escuro é muito mais pronunciada para amostras depositadas à altos ϕ (Figura III.2.23, lado esquerdo). O inverso é observado na série P: amostras depositadas em baixas P apresentam maior variação de parâmetro de rede entre os diferentes estados de coloração que amostras depositadas a altas P. Com o aumento do número de ciclos, observa-se um decréscimo global do parâmetro de

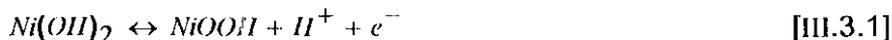
rede, principalmente para as amostras depositadas à altos ϕ ou baixos P. Foi também analisado o comportamento do parâmetro de rede com o aumento da carga anódica (coloração) ou catódica (clareamento), para a amostra que apresentou maiores variações de parâmetro de rede (amostra $f_{9,5}$). Estes resultados estão na tabela III.2.6 -

Parâmetro de rede a \AA				
amostra	Q= 10mC/cm ² colorido	Q= 10mC/cm ² claro	Q= 15mC/cm ² colorido	Q= 15mC/cm ² claro
$f_{9,5}$	4.2442	4.2553	4.1836	4.2631

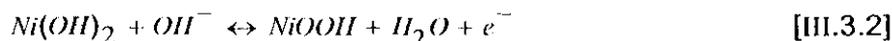
Tabela III.2.6 *Varição do parâmetro de rede. Dados relativos à variação de densidade de carga anódica (estado escuro) e carga catódica (estado claro).*

III.3 Discussão dos resultados.

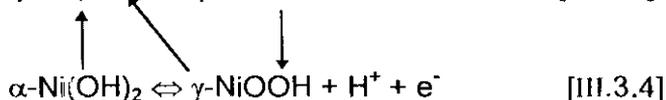
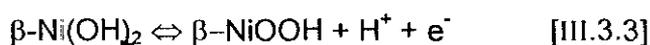
O Ni(OH)₂ (hidróxido de níquel) é um material muito estudado, pois é um dos eletrodos da bateria de Ni-Cd^{5, 6}. A reação clássica que descreve o mecanismo de reação para estes eletrodos é:



ou



A primeira reação implica que, no processo de oxidação, ions H⁺ (que se dirigem ao eletrólito) e elétrons (que se dirigem ao circuito externo) são extraídos da rede cristalina. A segunda reação implica que, durante o processo de oxidação, ions OH⁻ são inseridos, a partir do eletrólito, na rede cristalina. Além desta controvérsia, a literatura aponta outras possibilidades, já que mínimo duas fases de Ni(OH)₂ (α-Ni(OH)₂ e β-Ni(OH)₂) ou NiOOH (γ-NiOOH e β-NiOOH) foram identificadas⁷. As fases diferem entre si quanto ao grau de hidratação e desordem estrutural. Em meio alcalino, o mecanismo de reação proposto envolve possíveis transições químicas, e é resumido no seguinte diagrama, dito diagrama de Bode^{8, 9}:



A duplicação de picos anódicos e catódicos observadas durante ciclos potenciodinâmicos foi atribuída, em concordância com o diagrama de Bode, às transições entre as diferentes fases^{8, 9}. Os trabalhos iniciais referentes ao electrocromismo^{10, 11, 12} em óxido de níquel depositados por técnicas á vácuo propunham que o processo eletroquímico acarretaria "hidratação" dos filmes, originalmente de composição NiO, até a composição Ni(OH)₂. Neste caso, o mecanismo de reação proposto era semelhante às reações [III.3.1] e [III.3.2]. Nestas equações, o lado esquerdo corresponde ao estado claro (Ni(OH)₂) e o lado direito corresponde ao estado colorido (NiOOH).

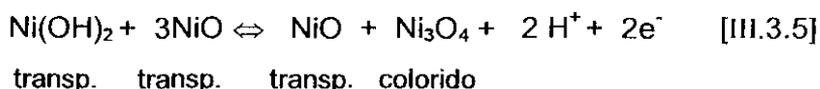
Os resultados apresentados na seção anterior demonstram claramente dois pontos importantes:

- ao longo da ciclagem, os filmes mantém sua identidade estrutural. A estrutura cristalina é sempre a mesma (este tipo de reação é chamada reação topotática), e

o que se observa é apenas uma alteração do parâmetro de rede. O Ni(OH)₂ e o NiOOH não apresentam estrutura cúbica, como o NiO e sim hexagonal (Ni(OH)₂, com parâmetros de rede $a = 3.126 \text{ \AA}$ e $c=4.605 \text{ \AA}$) ou ortorrômbica (NiOOH, $a=4.791 \text{ \AA}$, $b= 4.226 \text{ \AA}$ e $c=2.905 \text{ \AA}$). Assim, nenhuma das reações acima descreve corretamente o comportamento de óxidos depositados por técnicas à vácuo.

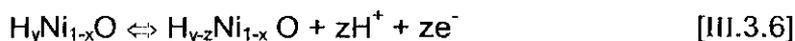
- Os resultados de tensão mecânica e de XRD mostraram uma diminuição do volume do filme durante o ciclo anódico, e um aumento do mesmo no ciclo catódico. Estes resultados só são compatíveis com uma deinservação iônica no ciclo anódico e uma inserção iônica no ciclo catódico.

Como discutido no capítulo II, filmes óxido de níquel crescidos por *sputtering* reativo são subestequiométricos; neste caso, o íon de níquel apresenta uma valência média entre 2 e 3. Uma possibilidade é que o material seja bifásico, apresentando as fases estequiométricas NiO e Ni₃O₄¹³. Neste caso, foi proposta a seguinte reação para descrever o processo eletroquímico¹⁴:



Contudo, no presente trabalho não foi identificada por XRD nenhuma outra fase do NiO, o que descarta a equação acima.

As amostras do presente trabalho são subestequiométricas, e contém hidrogênio. Os resultados apresentados na seção anterior demonstraram uma deintercalação iônica, atribuída à deinservação de H⁺, no ciclo anódico. Este conjunto de resultados é compatível com a reação:



A reação [III.3.6] indica apenas um processo eletroquímico. Contudo, os perfis potenciodinâmicos mostraram uma duplicação de picos nas voltametrias iniciais (figura III.2.1 e III.2.2); no estado estabilizado, estes perfis apresentam picos e patamares (figuras III.2.6 e III.2.7). Na análise destes perfis outro fator deve ser considerado: a mudança de condutividade eletrônica entre o estados intercalado (claro) e o estado deintercalado (escuro). Filmes finos intercalados de óxido de níquel são altamente resistivos; esta resistividade diminui de várias ordens de grandeza para filmes deintercalados¹⁵. Gottesfeld e colaboradores¹⁶ mostraram que

neste tipo de compostos, a duplicação de picos ou o surgimento de patamares são devidos à efeitos de resistividade. Num ciclo potenciodinâmico, o potencial é variado com uma velocidade de varredura fixa. Nas regiões de potencial onde o eletrodo é muito resistivo, os elétrons se “acumulariam” dando um componente capacitivo, que aparece como um patamar no perfil potenciodinâmico. Quando o eletrodo torna-se mais condutor, os elétrons acumulados podem atingir a interface filme/eletrólito dando origem à correntes faradaicas “atrasadas”, que geram a duplicação do pico principal.

Discutimos em seguida a influência do hidrogênio incorporado não intencionalmente nas amostras. As partes superiores da figura III.3.1 mostram a carga envolvida no primeiro ciclo anódico (Q_i) e o conteúdo de hidrogênio originalmente encontrado na amostra, para as séries ϕ e P. As partes inferiores desta figura mostram a transmitância atingida ao final do primeiro ciclo anódico (T_e); o conteúdo de hidrogênio originalmente encontrado na amostra é novamente apresentado. Existe uma boa correlação entre Q_i , T_e e conteúdo de hidrogênio inicial, evidenciando que o escurecimento inicial é devido à deinserção deste hidrogênio e que, ao menos nos primeiros ciclos, a equação (III.3.6) descreve convenientemente o processo.

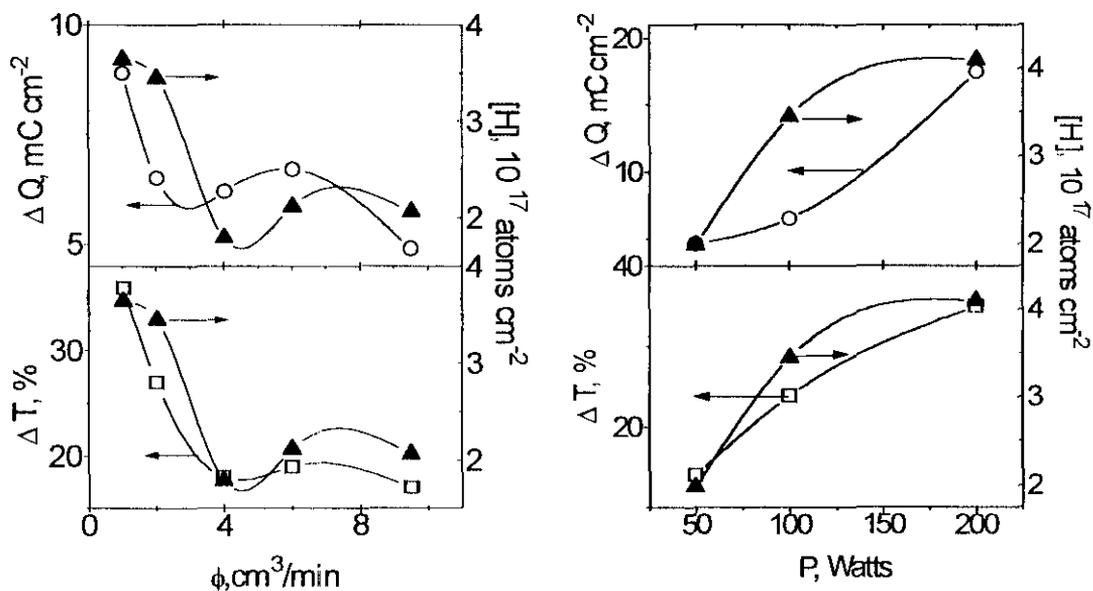


Figura III. 3.1-. *Parte superior - Carga (primeiro ciclo anódico) e conteúdo de hidrogênio. Parte inferior - Transmitância atingida ao final do primeiro ciclo anódico (T_e). Lado direito: série ϕ ; lado esquerdo: série P.*

Por outro lado, o parâmetro de rede a diminui globalmente com a ciclagem (figura III.2.23). Se o hidrogênio originalmente encontrado na amostra fôsse totalmente deintercalado em ciclos anódicos subsequentes, e igual quantidade de H^+ fosse intercalada nos ciclos catódicos, no mesmo tipo de sítio, não haveria variação global de a . A diminuição global de a com a ciclagem é compatível com a deinservação de grande parte do hidrogênio originalmente encontrado na amostra nos ciclos anódicos, e uma inserção de um menor número de H^+ durante o processo catódico.

No capítulo anterior foi calculado a concentração de H^+ em posições não-substitucionais, ou seja, posições intersticiais ou no contorno de grão. Este cálculo foi realizado considerando-se que apenas um hidrogênio poderia ocupar substitucionalmente uma vacância. As amostras que apresentaram maior concentração de hidrogênio em posições intersticiais ou em contorno de grão (amostras f_1 na série ϕ e P_{200} na série P) são as que também apresentaram menor variação de tensão mecânica durante o processo de intercalação/deintercalação.

A figura III.3.2 mostra o comportamento da tensão mecânica em função da concentração de vacâncias, para amostras de ambas as séries. Há uma relação linear entre estas duas quantidades. As amostras que possuem menor número de vacâncias são também as amostras que apresentaram maior concentração de hidrogênio em posições intersticiais ou em contorno de grão. Uma possível conclusão é que a presença de hidrogênio em posições não substitucionais "cria" canais preferenciais para a intercalação/deintercalação de prótons. Esta conclusão é compatível com os valores observados para o coeficiente de tensão mecânica (tabela III.2.5). As amostras que apresentam maior concentração de hidrogênio em posições não-substitucionais possuem os menores valores deste coeficiente.

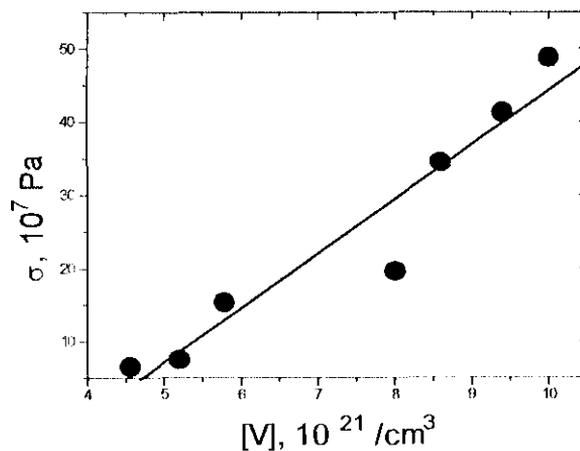


Figura III.3.2.- Comportamento da tensão mecânica em função da concentração de vacâncias.

Discutimos a seguir o comportamento óptico das amostras. Em ciclos potenciodinâmicos, a amostra f_1 apresentou uma variação de transmitância bem maior do que as outras amostras (figura III.2.6). Em ciclos galvanostáticos, tôdas as amostras apresentaram variações de coloração menores do que as apresentadas em ciclos potenciodinâmicos (ver figuras III.2.12 e figura III.2.13). A figura III.3.3 mostra uma comparação entre o comportamento óptico da amostra f_1 obtido pelas duas técnicas. A variação de densidade óptica observada em ciclos potenciodinâmicos, para esta amostra, é maior; a diferença principal está no valor atingido ao final do processo anódico (estado escuro). Na técnica galvanostática, a corrente é mantida constante durante todo o processo. O potencial, contudo, varia em direção à valores mais anódicos quando a corrente é positiva, e na direção inversa quando a corrente é negativa (figuras III.2.6 e III.2.7). No ciclo anódico, a reação de intercalação procede segundo a equação (III.3.6), até que o potencial atinja o valor a partir do qual a reação de evolução de oxigênio ocorre. Esta reação é uma reação paralela ao processo de deintercalação, que decresce fortemente, ou cessa, como indicado pela estabilização da transmitância e da tensão mecânica (figuras III.2.6 e III.2.7). Em conclusão, as variações de transmitância (ou densidade óptica) observadas durante a ciclagem galvanostática são limitadas não pelas características das diferentes amostras, e sim pela presença de outra reação eletroquímica, inevitável em meio aquoso. Discutimos a seguir, portanto, apenas o comportamento óptico observado em ciclos potenciodinâmicos.

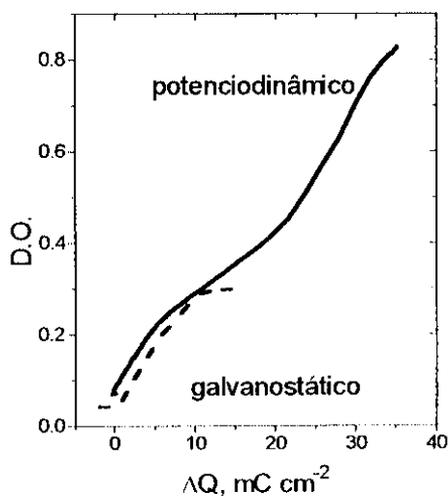


Figura III.3.3-. Comparação entre o comportamento óptico da amostra f_1 obtido pelas técnicas galvanostática e potenciodinâmica.

No capítulo II, o comportamento óptico das amostras "as grown" foi atribuído, por um lado, à presença de vacâncias de Ni na rede cristalina, causando o escurecimento dos filme. A presença de hidrogênio nativo compensaria, parcial ou totalmente, estas vacâncias. A presença de vacâncias é essencial ao eletrocromismo em óxido de níquel. A deinservação de H^+/e^- de um filme estequiométrico levaria a valência média do íon de níquel na rede a valores menores que 2. A transmitância mínima, relativa ao estado escuro, deve ser portanto associada à vacâncias não compensadas. Em consequência, as amostras que possuem maior concentração de vacâncias deveriam apresentar um menor valor de transmitância no estado escuro. O observado é exatamente o contrário, nas duas séries. A transmitância do estado claro, para todas as amostras é semelhante, mas a transmitância do estado escuro é muito maior para a amostra f_1 (série ϕ), que contém o menor número de vacâncias, na respectiva série (figura III. 2.1).

Este comportamento é associado à carga envolvida na reação anódica ou catódica, que é maior para esta amostra. A tabela III.3.1 mostra a carga teórica esperada, calculada considerando-se que cada vacância pode ser compensada/descompensada por dois elétrons, e a carga observada em ciclos potenciostáticos estabilizados. Apenas os valores teóricos ou experimentais relativos à amostra f_1 são semelhantes. Esta amostra possui a maior porosidade entre todas as amostras da série ϕ , bem como maiores valores de rugosidade média. Estes dois últimos fatores aumentam a área de contato com o eletrólito, facilitando o processo de intercalação/ deintercalação.

O comportamento do coeficiente de absorção foi apresentado nas figuras III.2.20 e III.2.21. Nestas figuras foram também reapresentados os coeficientes de absorção de amostras "as grown". No capítulo II, dois comportamentos principais foram ressaltados: a presença de uma banda, cuja intensidade está associada à vacâncias não compensadas e o deslocamento associado da borda de absorção para menores valores de energia. Observações idênticas podem ser feitas comparando agora os estados claro e escuro de cada uma das amostras: a banda associada às vacâncias está presente com maior intensidade nas amostras coloridas; com o processo de intercalação (processo catódico) as vacâncias são compensadas pela intercalação de H^+/e^- ; diminuindo a intensidade desta banda. Além disto, a borda de absorção desloca-se para maiores valores de energia com a intercalação. No modelo de Hufner e Kupfer¹⁷ (figura I.3.2 a,b) a intercalação de H^+/e^- acarretaria tanto o preenchimento dos estados vazios na borda da banda de valência como um aumento do gap de energia entre a banda de valência e a banda

de condução, com a conseqüente diminuição da transmitância da amostra. No ciclo anódico, a deinservação de H^+/e^- diminuiria o gap entre as bandas, e criaria estados não preenchidos na borda da banda de valência: a amostra torna-se absorvedora.

amostra	Carga anódica experimental (estabilizado), mC/cm^{-2}	Carga teórica mC/cm^{-2}
f1	39.5	41.6
f2	12.2	51.2
f4	11.0	38.4
f6	21.3	48
f9.5	12.7	51.2
P50	20.9	36.9
P100	12.2	50.9
P200	17.5	36.5

Tabela III.3.1.- Valores da carga teórica esperada, calculada considerando-se que cada vacância pode ser compensada/descompensada por dois elétrons, e a carga observada em ciclos potenciodinâmicos estabilizados

III.4 Conclusões do capítulo III.

Os resultados apresentados neste capítulo indicam que:

- A presença de hidrogênio em sítios intersticiais nas amostra "as-grown" favorece o desenvolvimento de baixas tensões mecânicas durante o processo de intercalação/deintercalação.

- A porosidade e a rugosidade aumentam a área de contato entre eletrodo e eletrólito, facilitando a troca iônica na interface e aumentando a carga de intercalação/deintercalação

- A presença de vacâncias é essencial à existência de eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel

- Dependendo das condições experimentais nas quais o processo de intercalação/deintercalação ocorre, nem sempre é possível compensar/descompensar estas vacâncias, impedindo que os valores teóricos máximos/mínimos de transmitância sejam alcançados

- Os dados experimentais indicam, pela primeira vez que o eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel é decorrente da compensação de vacâncias no

estado claro; a compensação destas vacâncias “empurra” a borda da banda de condução para maiores valores de energia, aumentando o gap.

III.5 -REFERÊNCIAS.

1. A. Gorenstein, F. Decker, W. Estrada, C. Esteves, A. Andersson, S. Passerini, S. Pantaloni, B. Scrosati, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1989) 277.
2. J. Scarminio, Tese de doutoramento apresentada ao IFGW - UNICAMP (1989).
3. D.S. Campbel, em *Handbook of Thin Film Technology*, Eds. Maisel and Glang, MacGraw-Hill, New York, 1970.
4. A.J. Bard e L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980).
5. G. W., Biggs, *Specialist Periodical Report*, The Chem. Soc., London, 4, (1974) p.33.
6. P. Oliva, J Leonardi, J. Laurent, C. Delmas, J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fiebet, A. J. de Guibert, *Power Sources* 8, (1982) 229.
7. R.S. Mc Ewen, *J. Phys. Chem.* 75, (1971) 1782.
8. H. K. Bode. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim. Acta* 11, (1966) 1079.
9. H. K. Bode. Dehmelt, J. Witte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 366, (1969) 1.
10. A. M. Anderson, C.G. Granqvist, J.R. Stevens, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr.* 1016, (1988) 41.
11. M. J Carey, F.E. Spada, A. E. Berkowitz, W. Cao, G. Thomas, *J. Mater. Res.* 6, (1991) 2680.
12. J. S. E. M. Svensson, C.G. Granqvist, *Solar Energy Mater*, 16, (1987) 19.
13. A. Anderson, W. Estrada, C.G. Granqvist, A. Gorenstein, F. Decker, em *Proc. Int. Simp. SPIE*, Vol. 1272, 1990, p.96.

14. J. Scarminio, W. Estrada, A. Andersson, A. Gorenstein, F. Decker, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1236.

15. A. Gorenstein, F. Decker, W. Estrada, C. Esteves, A. Andersson, S. Passerini, S. Pantaloni, B. Scrosati, J. Electroanal. Chem., 277 (1989) 277.

16. S. Gottesfeld, A. Redondo, I. Rubinstein, S. Feldberg, J. Electroanal. Chem., 265 (1989) 15.

17. S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, M. Neumann, S. Witzel, Z. Phys. B - Condensed Matter 83, (1991) 185.

ELETRORAVIMETRIA

No capítulo III, foram discutidos os processos eletroquímicos e mecanismos propostos para o eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel. Todas as medidas foram realizadas em meio alcalino (KOH). A possível participação do cátion K^+ não foi discutida. Alguns trabalhos, contudo, apontam a participação do cátion^{1, 2} no processo eletroquímico.

Neste capítulo, apresentamos e discutimos os resultados obtidos com a técnica de eletrogravimetria. Nesta técnica, as variações de massa do eletrodo são seguidas através de uma microbalança eletroquímica à cristal de quartzo (MEQC), fornecendo informações importantes sobre mecanismos de reação, particularmente no caso de processos de intercalação³. Medidas de tensão mecânica, conforme descrito no capítulo III, foram também realizadas nos diferentes eletrólitos.

IV.1 A microbalança à cristal de quartzo aplicada à eletroquímica.

A microbalança à cristal de quartzo aplicada à eletroquímica (MEQC) é um dispositivo que tem por finalidade acompanhar as variações de massa decorrentes de uma reação eletroquímica, através da medida da variação da frequência de ressonância de um cristal piezoelétrico obtido a partir de quartzo orientado.

As faces do disco de quartzo são recobertas com um material condutor (figura IV.1) e conectadas a um circuito eletrônico ressonante que, por um lado, gera a frequência de oscilação de ressonância, e por outro, capta as variações de frequência. Uma oscilação ressonante é usualmente encontrada pela inclusão do disco de quartzo em um circuito elétrico apropriado. Em tais circuitos as frequências de oscilações elétricas e mecânicas são chamadas de frequências fundamentais^{1,4}. Dependendo da espessura do cristal de quartzo esta frequência fundamental fica entre 2 e 20 MHz.

A frequência de oscilação depende de vários fatores como: propriedades físicas do cristal (massa, espessura, densidade e módulo de cisalhamento), densidade e viscosidade do eletrólito em contato com a face do cristal, diferença de pressão através do cristal e temperatura. O fator de interesse numa MEQC é geralmente a variação de massa do eletrodo. A MEQC é sensível à variações de massa da ordem de nanogramas .

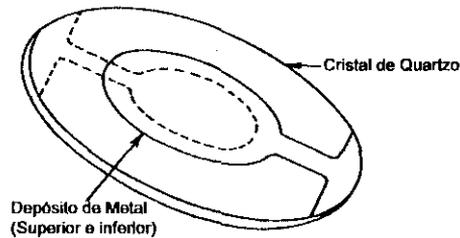


Figura IV.1.1.- Formato do cristal de quartzo utilizado na MEQC, onde se vêem os eletrodos de Cr/Au, em forma de "chave", para contato elétrico. Sobre um destes eletrodos é depositado o filme eletrocromico.

A variação de massa pode ser relacionada com a variação de frequência através da equação proposta por Sauerbrey⁴.

$$\Delta f = - \frac{2\pi f_0^2}{A(m_q r_q)^{1/2}} \Delta m \quad [IV.1]$$

onde Δf é a variação na frequência de oscilação, η é a viscosidade do eletrólito, Δm a variação na massa, f_0 a frequência de oscilação fundamental, A é a área do eletrodo, μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e ρ_q é a densidade do quartzo ($\rho_q = 2.684 \text{ g cm}^{-3}$). A variação na frequência dada pela equação [IV.1] pode ainda ser expressa de forma simplificada como:

$$\Delta f = -K \Delta m \quad [IV.2]$$

Pode se notar da equação [IV.2] que uma diminuição de massa no eletrodo aparece como um aumento de frequência.

As equações [IV.1] ou [IV.2] são apropriadas para algumas situações; contudo, há limitações quanto ao seu uso. Está implícito nestas equações que a massa adicionada ou retirada da superfície oscilante não apresenta nenhuma ruptura ou cisalhamento na superfície durante a oscilação. Para filmes que apresentem perdas de rigidez ou deformações superficiais é necessário uma teoria mais elaborada que leve isto em consideração. A teoria utilizada neste caso é chamada de teoria de Z-match^{5,6}.

O circuito eletrônico da MEQC utilizado no nosso experimento é mesmo descrito em⁷. O disco de quartzo utilizado tem 200 microns de espessura por 16 mm de diâmetro, sendo que o eletrodo é um filme de Cr/Au, nos dois lados do cristal, em forma de chave, com 5 mm de diâmetro. Os discos de quartzo, de corte AT e frequência de ressonância 6 Mhz, já com depósito de Cr/Au, vieram da firma

Copelec (Paris-França). Sómente um dos lados do disco de quartzo permanece em contato com a solução, sendo este o eletrodo de trabalho na cela eletroquímica.

A constante de calibração da MEQC utilizada neste trabalho⁷ é de $k = 5.2 \cdot 10^7 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$. A cela eletroquímica, com os respectivos eletrodos de referência (SCE), contra eletrodo (fio de platina) e o eletrodo de trabalho (filme de óxido de níquel depositado sobre Cr/Au) está mostrada na figura IV.1.2. Esta cela possui uma janela de vidro através da qual pode-se acompanhar a mudança de coloração do filme.

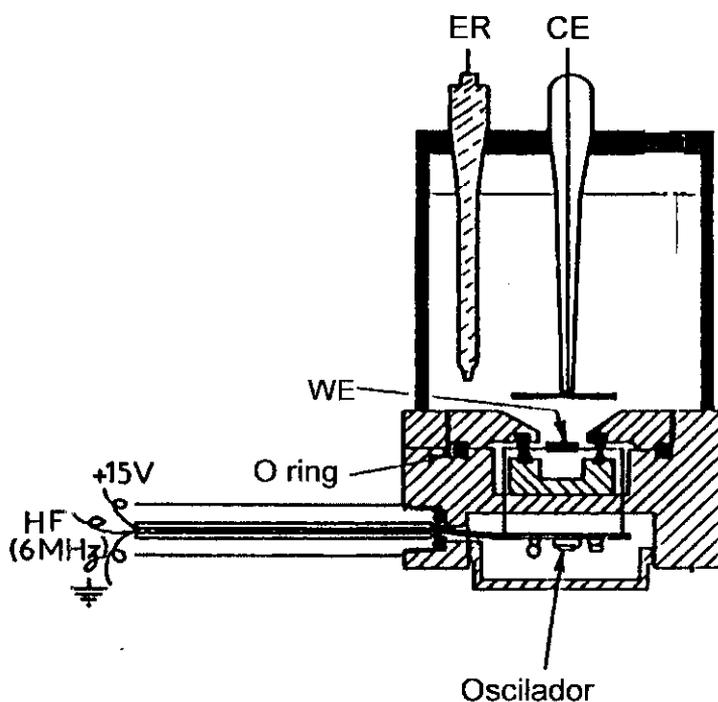


Figura IV.1.2 - Cela eletroquímica utilizada para medidas com a microbalança⁸

As variações de frequência foram seguidas através de um frequencímetro da Stanford Research Systems modelo SR 620. O potenciostato utilizado foi um potenciostato Omnimetra PG 19, com eletrodo de trabalho aterrado.

As medidas de tensão mecânica foram realizadas, de acordo com a técnica descrita no início do capítulo III.

Os filmes de óxido de níquel foram depositados por *sputtering* reativo mantendo-se o fluxo de oxigênio durante a deposição em $\phi = 2 \text{ cm}^3/\text{min}$ e a potência r.f. mantida em $P = 100 \text{ Watts}$. Para estas deposições foram utilizadas máscaras, de modo que os filmes fossem depositados somente sobre a parte circular do eletrodo de Cr/Au mostrado na figura IV.1.

Para investigar a participação do cátion, variou-se o eletrólito de modo a percorrer a primeira coluna da tabela periódica. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se os seguintes eletrólitos aquosos: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, e CsOH, todos com concentração 0.1 M.

IV.2 Resultados

Apresentamos a seguir os resultados obtidos com a utilização da MEQC.

O perfil potenciodinâmico estabilizado e a medida simultânea da variação de frequência, para os cinco eletrólitos, são apresentados na figura IV.2.1 O perfil potenciodinâmico foi discutido no capítulo anterior. Na varredura anódica, a frequência inicialmente cresce (para os eletrólitos LiOH e KOH) e em seguida decresce, na região de potenciais correspondente ao pico anódico. No ciclo catódico, o inverso é observado.

As variações de massa podem ser estimadas a partir da equação de Sauerbrey. Estes resultados, para o ciclo anódico são apresentados na figura IV.2.2 e para o ciclo catódico na figura IV.2.3 Na varredura anódica, a massa inicialmente decresce (para os eletrólitos LiOH, KOH e RbOH) e em seguida cresce, na região de potenciais correspondente ao pico anódico. No ciclo catódico, o inverso é observado. Além disso, os valores destas variações de massa nas regiões de potencial correspondentes aos picos, dependem do eletrólito: a variação de massa é mínima para LiOH e máxima para CsOH, com valores intermediários para os outros eletrólitos.

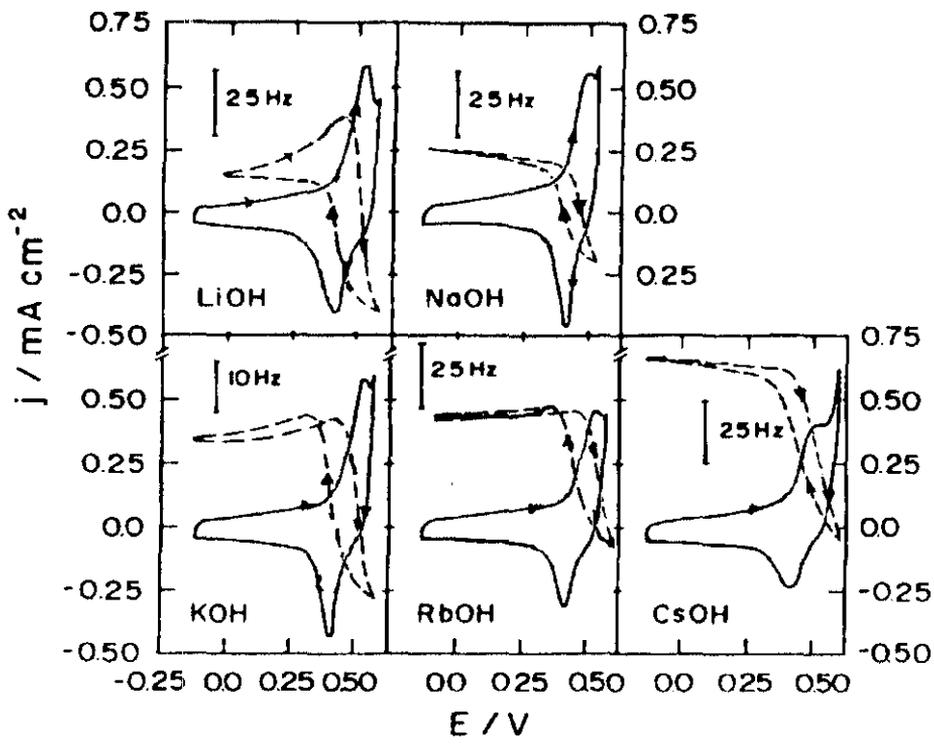


Figura IV.2.1- Perfil potenciodinâmico (linhas sólidas) e variação de frequência (linhas tracejadas), em diferentes eletrólitos. Velocidade de varredura = 5 mV/s.

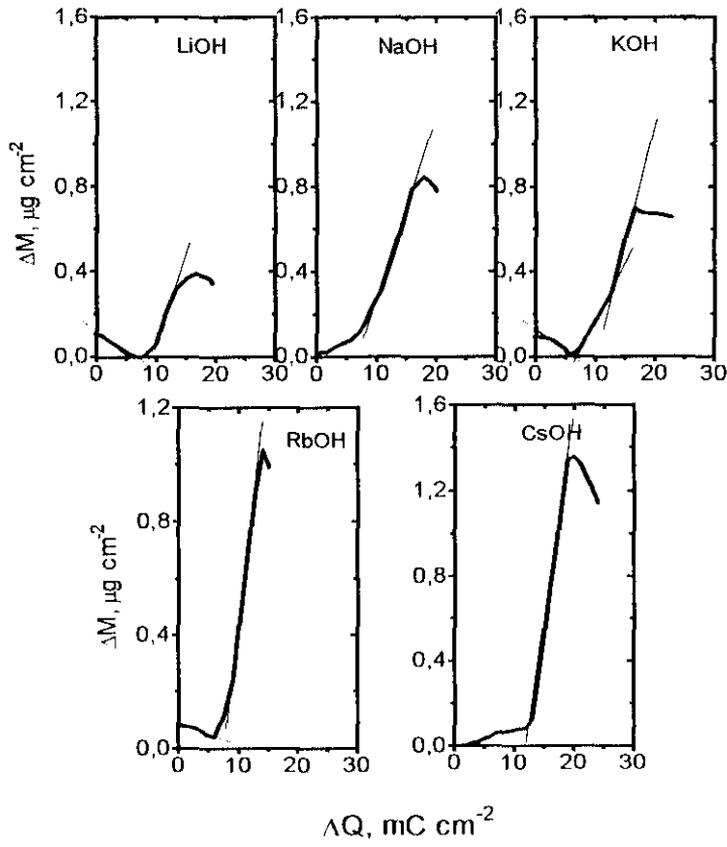


Figura IV.2.2- Variação de massa vs. densidade de carga. Ciclo anódico.

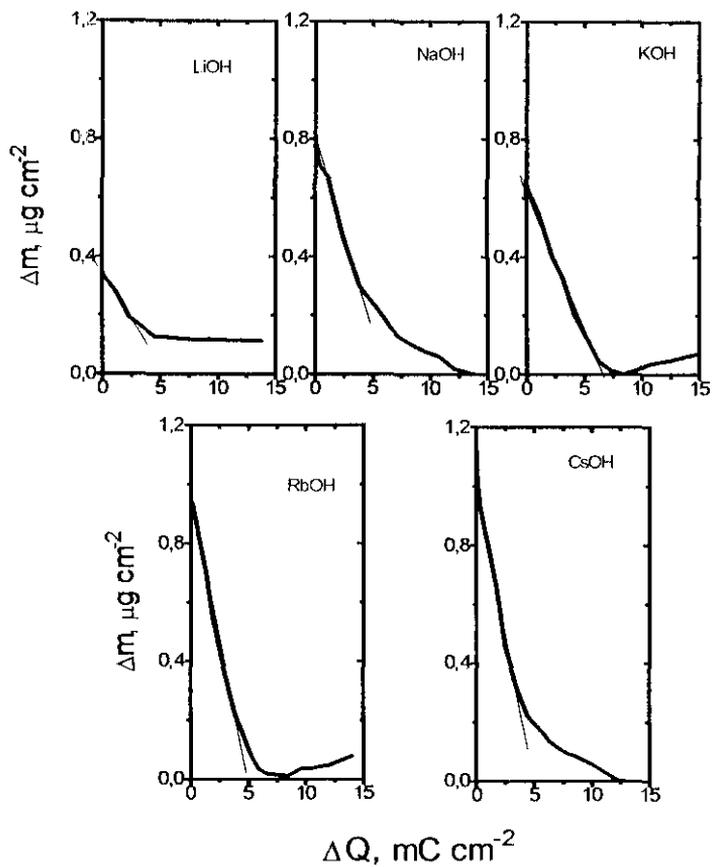


Figura IV.2.3 Variação de massa vs. densidade de carga. Ciclo catódico.

Na figura IV.2.4 são apresentados os perfis potenciodinâmicos e a medida simultânea do ângulo de deflexão para os cinco diferentes eletrólitos. No ciclo anódico, para todos os eletrólitos, o feixe refletido move-se para cima (tração), correspondendo a uma diminuição global de volume do filme, conforme discutido no capítulo III. No ciclo catódico, o comportamento contrário é observado.

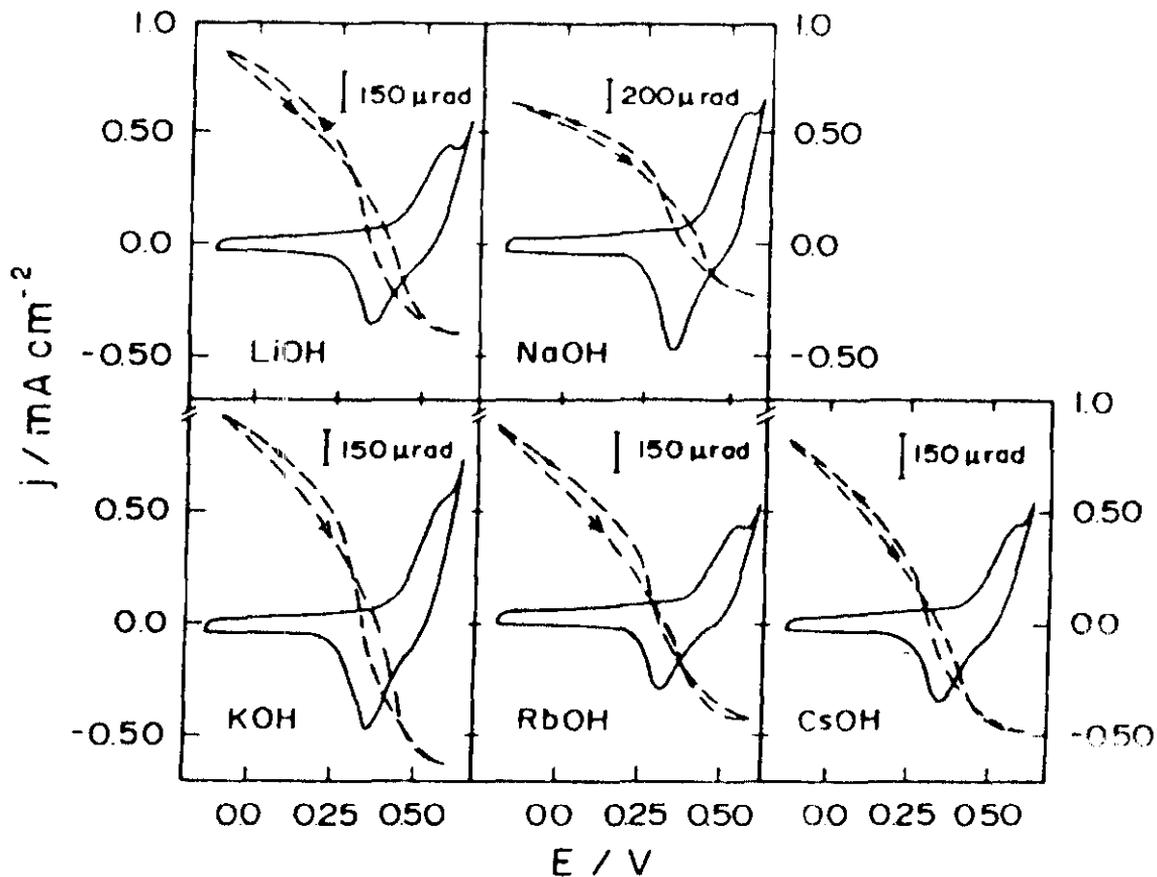


Figura- IV.2.4 - Perfil potenciodinâmico (linhas sólidas) e medida simultânea do ângulo de deflexão (linhas tracejadas) para os cinco diferentes eletrólitos.

A figura IV2.5 mostra a variação da tensão mecânica $\Delta\sigma$, calculada a partir da equação III.1 (capítulo III) em função da densidade de carga para o ciclo anódico (figura IV2.5.a) e ciclo catódico (figura IV2.5.b). No ciclo anódico, $\Delta\sigma$ varia linearmente com a carga intercalada/deintercalada, e atinge um valor máximo constante no final deste ciclo, para cada eletrólito. A inclinação $\Delta\sigma/\Delta Q$ é similar para o LiOH, RbOH e maior que a observada para os eletrólitos NaOH e KOH. No ciclo catódico, notam-se duas regiões distintas lineares, para cada eletrólito (fig. IV2.5b).

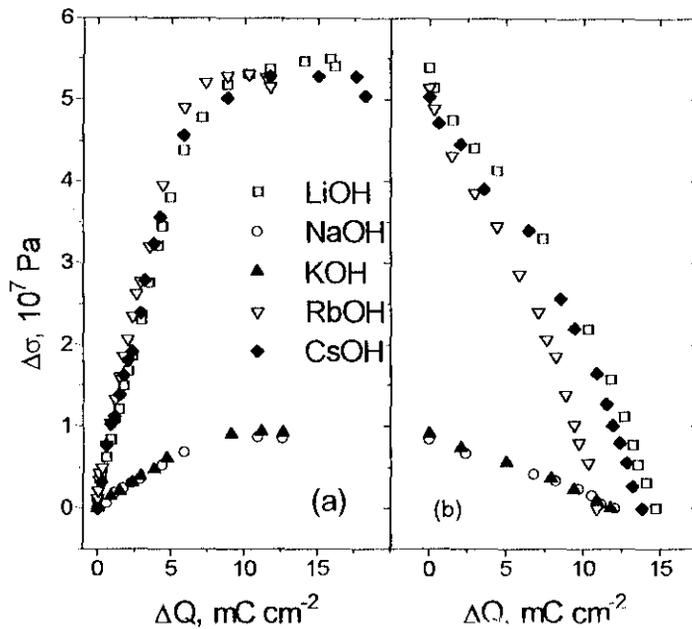


Figura- IV.2.5- Variação da tensão mecânica em função da densidade de carga. (a) ciclo anódico e (b) ciclo catódico.

IV.3 Discussão.

Os resultados apresentados acima mostram que: (a) para alguns eletrólitos, na varredura anódica a massa inicialmente diminui, e em seguida aumenta; o inverso é observado no ciclo catódico.(b) a variação de massa na região de potenciais correspondentes ao pico principal depende do eletrólito; (c) a tensão mecânica têm o mesmo comportamento, para todos os eletrólitos, que o comportamento descrito e discutido no capítulo III para KOH. Contudo, a inclinação das curvas $\Delta\sigma/\Delta Q$ e os valores máximos de $\Delta\sigma$ dependem do eletrólito.

A investigação do tipo de ion envolvido numa reação eletroquímica é baseada no cálculo da massa molecular das substâncias envolvidas no processo eletroquímico. Se existe apenas uma reação eletroquímica, a lei de Faraday permite o cálculo do número de moles envolvido:

$$n = \Delta m/M = zF/\Delta Q \quad [IV.3]$$

Obtemos:

$$M = (\Delta m / \Delta Q) zF \quad [IV.4]$$

Nesta equação, Δm é o acréscimo de massa no eletrodo, M é a massa molecular, ΔQ é a carga envolvida na reação, z é o número de elétrons envolvidos na reação ($z=1$ para íons da primeira coluna da tabela periódica) e F é a constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}$).

A relação massa/carga ($\Delta m/\Delta Q$) pode ser calculada à partir da inclinação da parte linear das curvas (figuras IV.2.2 e IV.2.3). Os valores ($\Delta m/\Delta Q$) zF para o início do ciclo anódico, no qual foi observado um decréscimo de massa, (eletrólitos LiOH, KOH e RbOH) estão na tabela IV.3.1. Os valores relativos à região de potenciais na qual a massa cresce (ciclo anódico) ou decresce (ciclo catódico) estão na tabela IV.3.2.

	$M = \Delta m F z / \Delta Q$ (g/mol)
Eletrólito	anódico
LiOH	1.8
KOH	1.4
RbOH	0.95

Tabela IV.3.1 - Valores de $(\Delta m/\Delta Q) Fz$, obtidos a partir da primeira inclinação dos gráficos IV.2.2 (decréscimo de massa)

$M = \Delta m F z / \Delta Q$ (g/mol)		
Eletrólito	anódico	catódico
LiOH	7.9	6.1
NaOH	6.1	9.8
KOH	7.0	9.6
RbOH	14.6	19.2
CsOH	10.4	23.9

Tabela IV.3.2 - Valores de $(\Delta m/\Delta Q) Fz$, obtidos a partir da parte linear (segunda inclinação) dos gráficos IV.2.2 e gráficos IV.2.3 (variação de massa).

O valor esperado para uma deintercalação pura de H^+ é $M = 1 \text{ g mol}^{-1}$. Existe portanto um bom acordo entre o valor esperado e o valor experimental calculado no

início do processo anódico (tabela IV.3.1), mostrando que o processo anódico inicial corresponde à uma deintercalação protônica.

Os resultados mostram, na região do pico anódico, um aumento de massa (que dever ser atribuído à um processo de intercalação) e uma diminuição de tensão mecânica (que deve ser atribuída à uma diminuição de volume, e portanto à um processo de deintercalação no ciclo anódico). Claramente, a reação [III.3.1] e [III.3.2] apresentadas no capítulo III é muito simplificada, e não é compátivel com estes resultados experimentais.

A incorporação de cátions alcalinos durante a reação de oxidação tem sido proposta em outros trabalhos^{9, 1}, mas estes trabalhos assumem explicitamente a incorporação simultânea de OH⁻, a qual é claramente incompatível com as nossas medidas de tensão mecânica. Uma reação de troca deve ser proposta, na qual o processo de oxidação (redução) seja acompanhado por um processo de deintercalação (intercalação) de um certo número de cátions leves, simultaneamente com a intercalação (deintercalação) de um pequeno número de cátions pesados, A reação de troca proposta é:



com $C^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ \text{ ou } Cs^+$

Para calcularmos a fração molar correspondente a cada espécie envolvida na reação [IV.5], foi seguido o seguinte raciocínio. Seja n o número total de íons que atravessam a interface filme/eletrólito, n_H o número de prótons deintercalados e n_c o número de cátions intercalados durante o processo de oxidação. Então:

$$n = n_H - n_c \quad [IV.6]$$

ou

$$1 = (n_H - n_c)/n$$

Chamando $n_H / n = x_H$ e $n_c / n = x_c$, temos:

$$x_H = 1 + x_c \quad [IV.7]$$

A variação de carga, através da lei de Faraday, é escrita como:

$$\Delta Q = F(n_H z_H - n_c z_c) = nF(z_H x_H - z_c x_c) \quad [IV.8]$$

A variação na massa pode ser escrita como:

$$\Delta m = n_c M_c - n_H M_H = n(x_c M_c - x_H M_H) \quad [IV.9]$$

onde M_i é a massa atômica de cada espécie i , (H, Li, Na, K, Rb ou Cs no nosso caso).

Para uma reação de troca envolvendo H^+ e C^+ , $z_H = z_c = 1$. Assim:

$$(\Delta m/\Delta Q) F = x_c M_c - x_H M_H \quad [IV.10]$$

ou utilizando-se a equação [IV.7]:

$$(\Delta mFz)/\Delta Q = x_c M_c - (1 + x_c) M_H. \quad [IV.11]$$

Usando a equação [IV.11], as frações molares podem ser calculadas à partir dos valores experimentais $(\Delta m/\Delta Q)zF$ (tabela IV.3.2). A fração molar para o próton é então obtida a partir da equação [IV.7] ($x_H = 1 + x_c$). Temos:

$$x_c = n_c / n \text{ e } x_H = n_H / n$$

Portanto:

$$n_c/x_c = n_H/x_H \text{ e } n_c = (x_c/x_H) n_H$$

A tabela IV.3.3 apresenta os valores de n_c , normalizados para $n_H = 1$. Neste cálculo, foi considerado a possibilidade de hidratação dos íons, em diferentes graus.

	Anódico			Catódico		
	0 H ₂ O	1 H ₂ O	2 H ₂ O	0 H ₂ O	1 H ₂ O	2 H ₂ O
n_{Li}	0.60	0.27	0.18	0.54	0.23	0.15
n_{Na}	0.24	0.15	0.11	0.33	0.21	0.16
n_K	0.17	0.16	0.10	0.22	0.16	0.13
n_{Rb}	0.16	0.13	0.12	0.19	0.17	0.14
n_{Cs}	0.08	0.07	0.06	0.16	0.14	0.13

Tabela IV.3.3.- Número de cátions n_c inseridos (extraídos) para cada próton extraído (inserido), para o processo anódico (catódico), nos diferentes eletrólitos.

No ciclo anódico (catódico), para cada próton deintercalado (intercalado), um número menor de cátions são intercalados (deintercalados) no filme. Além disto, a troca parece ser mais importante para cátions com baixo peso atômico, como o Li^+ .

Para discutir os resultados de tensão mecânica, considera-se não somente a quantidade relativa de íons intercalados/deintercalados, mas também os seus tamanhos. A tabela IV.3.4 dá o raio de Pauling para íons na matriz do óxido, e o raio iônico para os íons em solução (primeira camada de hidratação)¹⁰. Não foi possível encontrar na literatura os valores correspondentes ao Rb^+

	R_p (nm)	R_s (nm)
Li^+	0.068	0.210
Na^+	0.095	0.235
K^+	0.133	0.270
Cs^+	0.170	0.308

Tabela IV.3.4.-Raio iônico de Pauling (R_p) e raio da primeira camada de hidratação (R_s)

A maior variação de tensão mecânica foi observada em eletrólito de LiOH , CsOH e RBOH (figura IV.2.5a). Como no ciclo anódico essa tensão mecânica é de tração, o volume global do filme decresce no processo de oxidação, o que deve ser atribuído principalmente à deintercalação do próton; contudo, os cátions inseridos impedem uma completa relaxação da matriz do óxido. A tabela IV.3.3 mostra que, para cada H^+ deintercalado, 0,6 Li^+ (ou $0,27 \text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $0,18 \text{Li}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são inseridos no filme. O volume iônico do Li^+ é $38,8 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ (primeira camada de hidratação, $r = 0,210 \text{ nm}$, veja tabela IV.3.4). Para Cs^+ , os dados da tabela IV.3.3 indicam que, para cada H^+ deintercalado, 0,08 Cs^+ (ou $0,07 \text{Cs}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $0,06 \text{Cs}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) penetram no filme. O volume iônico do Cs^+ é $20,6 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ (raio iônico $r = 0,170 \text{ nm}$, tabela IV.3.4. Assim se considerarmos que o lítio entra na rede do óxido com duas moléculas de água e o íon de césio sem nenhuma molécula de água, a mudança no volume da rede do óxido é $6,98 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ para íons de lítio é $1,65 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ para íons de césio por próton deintercalado. Estas variação volumétricas tem a mesma ordem de magnitude, e estão de acordo com as variações de tensão mecânica observadas na rede do óxido para esses dois cátions. Isto significa que, apesar de um grande número de íons de lítio serem trocados, os efeitos na variação volumétrica são os mesmos que os encontrados para menores quantidades de íons Cs^+ , por estes serem maiores. A mesma discussão é válida para o Rb^+ . A fração

molar e raio iônico para o Na^+ e K^+ têm valores intermediários, dando valores intermediários para a variação de tensão mecânica.

No ciclo catódico (figura IV.2.5 b) a variação de tensão mecânica é compressiva, indicando um aumento global do volume do filme durante o processo de redução, o qual deve ser atribuído principalmente à intercalação de próton. Simultaneamente, cátions são extraídos da rede do óxido. Os dados obtidos com a MBCQ (tabela IV.3.3) mostram que, ao longo do processo catódico principal, para cada H^+ intercalado, $0,54 \text{ Li}^+$ (ou $0,23 \text{ Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $0,15 \text{ Li}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são deintercalados. A variação do volume da rede do óxido é $5,82 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ para o $\text{Li}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $3,3 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ para o íon Cs^+ , por próton intercalado, o que está de acordo com as variações de tensão mecânica observada no começo do processo de redução (figura IV.2.5b).

O fato de, no ciclo anódico existir uma relação linear entre $\Delta\sigma$ e ΔQ (e entre Δm e ΔQ na região de potencial correspondente aos picos principais) provavelmente indica que o processo de deintercalação do próton ocorre simultaneamente com a intercalação do cátion. No ciclo catódico, por outro lado, temos duas diferentes regiões lineares (figura IV.2.5 b). Neste caso, as inclinações sugerem que no começo do ciclo catódico o processo principal é a deintercalação de cátions, e à medida que o potencial avança em direção à valores mais catódicos, um número crescente de prótons penetra no filme. Estes resultados são compatíveis com os resultados obtidos por XRD (capítulo III). Com o aumento da carga de intercalação, o parâmetro de rede a aumenta, tanto no estado escuro (deintercalado), como no estado claro (intercalado) (tabela III.2.6, capítulo III). O aumento de a no estado claro é esperado, pois a intercalação de um maior número de prótons (devido à maior carga) deveria gerar este aumento. Contudo, se todos os prótons são deintercalados no ciclo anódico, o parâmetro de rede deveria retornar ao seu valor inicial. Se cátions do eletrólito penetram na rede no ciclo anódico, é razoável que o volume da rede decresça menos, o que é compatível com os maiores valores de a observados no estado escuro.

Finalmente, tem sido mostrado^{11, 12} que as variações de tensão mecânica podem gerar variação na frequência de oscilação do cristal piezoelétrico da QCM. Nestes casos, a variação da frequência deve ser analisada considerando-se duas contribuições, uma devido à variação de massa do eletrodo e outra devido à tensão mecânica, como na equação abaixo¹³:

$$\Delta f_{\text{total}} = \Delta f_{\text{intercalação}} + \Delta f_{\text{tensão}} \quad [\text{IV.12}]$$

$$\Delta f_{\text{tensão}} = -K_s \sigma t_q,$$

[IV.13]

Nesta expressão, t_q é a espessura do quartzo, σ é a tensão mecânica no filme e K_s é uma constante que depende da orientação cristalográfica do quartzo ressonante. No nosso caso (cristal piezoelétrico com corte AT, 600 MHz), o valor de K_s é $1,65 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ Hz}$,

Na figura IV.3.6 temos o valor obtido para $\Delta f_{\text{tensão}}$, em função da densidade de carga, calculada a partir dos dados da figura IV.2.5, para os eletrólitos CsOH e KOH. A máxima variação de frequência é observada para o CsOH, e vale $\Delta f_{\text{tensão}} = 0,12 \text{ Hz}$. Este valor é da ordem de 0,5% do valor obtido para a frequência total (figura IV.3.6), mostrando que o efeito de variação de tensão mecânica na frequência de oscilação é desprezível para os filmes de óxido de níquel.

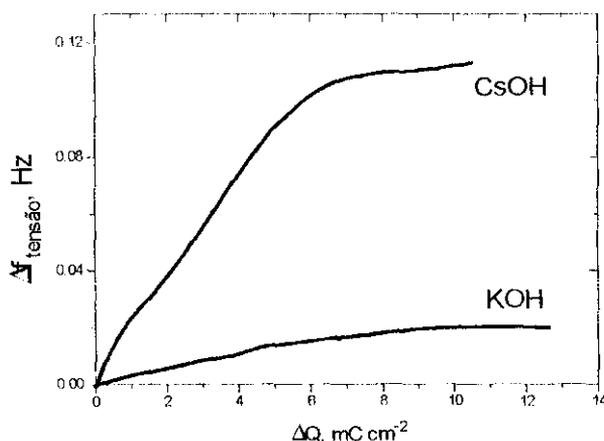


Figura IV.3.6.- $\Delta f_{\text{tensão}}$ em função da densidade de carga.

IV.4.4 Conclusões.

Neste capítulo, foram feitos experimentos combinando-se técnicas eletrogravimétricas e medidas de tensão mecânica, de modo a investigar a participação de cátions. Mostrou-se que uma reação de troca deve ser proposta, na qual o processo de oxidação (redução) é acompanhado pela deintercalação (intercalação) de uma certa quantidade de cátions "leves", simultaneamente com a intercalação (deintercalação) de um pequeno número de cátions "pesados". Como o

eletrocromismo é dependente da compensação eletrônica de vacâncias do material, o comportamento óptico não é alterado.

IV.5 Referências

1. R. Barnard, C. F. Randell, F. L. Tye, J. Appl. Electrochem. 11, (1981) 517.
2. S. I. Córdoba-Torresi, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff, J. Electrochem. Soc. 138, (1991) 1548.
3. T. Matencio, M. A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi. J. Braz Chem. Soc. 5, n. 3, (1994) 1.
4. G. Z. Sauerbrey, Z. Phys., 155, (1959) 206.
5. R. Schumacher. Angew. Chem., 29, (1990) 329.
6. A. Robert Hillman, David C. Loveday. J. Electroanal. Chem., 300, (1991) 67.
7. C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi, J. Electrochem. Soc. 137, (1991) 2657.
8. J. S. E. M. Svenson, C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 49(1986) 1566.
9. A. Nemetz, A. Temmink, K. Bange, S. Córdoba Torresi, C. Gabrielli, R. Torresi, A. Hugot-Le Goff. Solar Energy Mater, 25, (1992)93.
10. Y. Marcus, *Ion solvation*, pp.170 e 120, Wiley Interscience, Londres (1985)
11. S. I. Córdoba de Torresi, A. Gorenstein, R. M. Torresi, M. V. Vázquez. J. Electroanal. Chem., 318 (1991) 131.
12. E. P. EerNissE in C. Lu, A. W. Czanderna (Eds), Applications of Piezoeletrics Quartz Cristal Microbalance. 7, Elsevier, New York, (1984) 125.

Capítulo V

CONCLUSÃO GERAL

A intercalação reversível de pequenos íons e elétrons em um material tem aplicações em diversas áreas, como baterias e dispositivos eletrocromicos. Neste trabalho, foi feito um estudo de materiais, na forma de filmes finos, com aplicações na área de eletrocromismo.

Foram estudados filmes de óxido de níquel depositados por *sputtering* r.f reativo, variando-se o fluxo de oxigênio ou potência de r.f. durante a deposição.

Várias técnicas de caracterização foram utilizadas, de modo a determinar a microestrutura, composição e morfologia dos filmes. Os filmes são policristalinos, com única fase e estrutura cúbica. A orientação preferencial, para todas as condições de deposição, foi a (111). O tamanho de grão, o parâmetro de rede, a rugosidade e a porosidade dependem das condições de deposição. O processo de deposição introduz vacâncias metálicas no filme, além de hidrogênio; em consequência, a composição dos filmes pode ser representada como $H_yNi_{1-x}O$. Discutiu-se o comportamento do coeficiente de absorção das amostras, que é também dependente da presença de vacâncias metálicas e do hidrogênio, em concordância com as propostas mais recentes da estrutura eletrônica do $Ni_{1-x}O$.

A intercalação de íons/elétrons foi estudada em meio aquoso. Acompanhou-se *in situ* a modulação óptica e as variações de tensão mecânica induzidas pelo processo de intercalação. Todos os filmes mostraram modulação óptica sob intercalação eletroquímica. Os maiores valores de contraste óptico foram obtidos para filmes com maior capacidade de intercalação, atribuída à porosidade. A baixa tensão mecânica desenvolvida por algumas amostras foi atribuída à incorporação do hidrogênio durante a deposição, gerando canais preferenciais para a intercalação. Apontou-se nesta tese, pela primeira vez, um possível mecanismo para o eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel não estequiométricos.

Finalmente, investigou-se o mecanismo de reação, usando-se técnicas eletrogravimétricas e medidas de tensão mecânica. Mostrou-se que uma reação de troca deve ser proposta, na qual o processo de oxidação é acompanhado pela deintercalação de cátions "leves", simultaneamente com a intercalação de um pequeno número de cátions "pesados".

APÊNDICE 1.

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR “SPUTTERING REATIVO”

O princípio do sistema de “sputtering” pode ser ilustrado pela figura A.1.1; a qual consiste em uma câmara de vácuo, um alvo do material a partir do qual desejamos obter o filme e um substrato, sobre o qual o filme será depositado. Após um vácuo inicial, é introduzido na câmara um gás inerte, como o Ar. Uma diferença de potencial é aplicada entre o alvo e o substrato, gerando a ionização do gás e acelerando os íons em direção ao alvo. O bombardeio de íons na superfície do alvo arranca átomos do mesmo, os quais são então transportados para o substrato ^{1,2}.

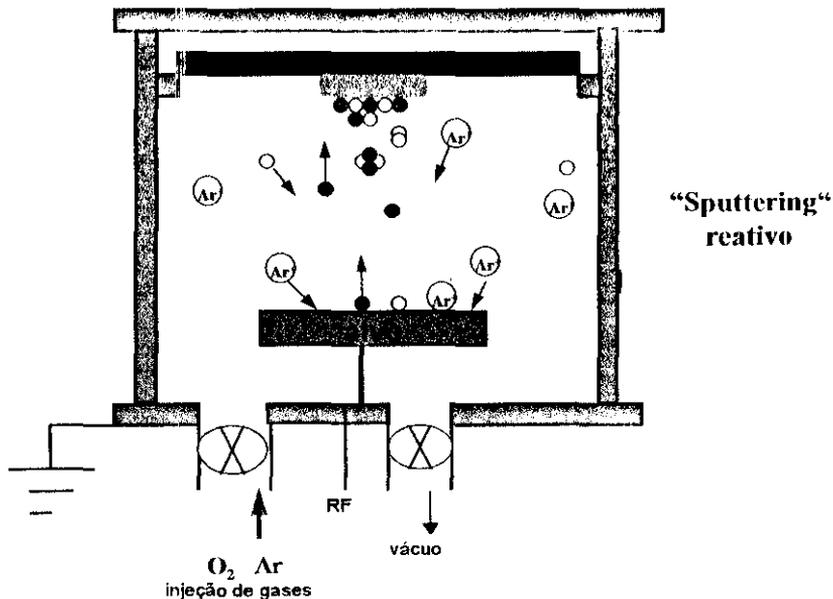


Figura.A.1.1.-Arranjo esquemático de uma câmara de deposição para sputtering.

O processo de criação e manutenção do plasma pode ser descrito da seguinte maneira. Após a aplicação da diferença de potencial alguns átomos ou moléculas do gás são ionizados. Se a pressão do gás e a ddp são adequadas, os íons são acelerados até o catodo (*alvo*) e os elétrons até o anodo; estes últimos podem colidir com átomos neutros do gás e, se a colisão é inelástica, dois processos podem ocorrer: a excitação dos átomos para estados que decaem rapidamente com a emissão de fótons (*glow discharge*), ou a ionização devido às energias dos elétrons envolvidos. Os íons são neutralizados antes de atingirem o catodo, em distâncias da ordem do diâmetro atômico. O elétron que neutraliza o íon é arrancado do catodo e neste processo parte de sua energia é transferida a um outro elétron do catodo, que

também é arrancado e dirige-se para o anodo. Este elétron é chamado de elétron secundário e é o grande responsável pela manutenção do plasma^{2,3}.

Outros processos podem ocorrer no catodo (alvo), tais como:

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

O rendimento do *sputtering*, isto é, o número médio de átomos ejetados por íon incidente, é um parâmetro importante. Ele depende da energia do íon incidente, sua massa, o ângulo de incidência no alvo, composição e cristalografia do alvo. O limiar do *sputtering*, isto é, a energia mínima necessária para o deslocamento de um átomo do alvo, é aproximadamente quatro vezes a energia de sublimação dos átomos do alvo. Isso indica que o *sputtering* resulta de efeitos coletivos.

A configuração mais simples de um sistema de deposição por *sputtering* consiste de uma fonte de tensão contínua (dc) e de uma entrada de gás inerte a ser ionizado, além de um sistema de vácuo com controle de velocidade de bombeamento e da injeção do gás, e de uma linha de refrigeração do alvo. Modificações são introduzidas nesta configuração simples com o intuito de melhorar o rendimento da técnica.

Pela utilização de um campo magnético, pode-se confinar os elétrons para a área do catodo, *magnetron sputtering*. As vantagens específicas são as de aumentar a eficiência energética e diminuir a temperatura do substrato. No caso de *sputtering* reativo, temos a injeção de um outro gás que reage com o íon arrancado do alvo (no nosso caso o gás é o oxigênio). Essa reação pode ocorrer no alvo, durante o transporte do íon arrancado para o alvo, ou durante o crescimento do filme. Como

os gases reativos são também ionizados, eles podem arrancar átomos do alvo. Em geral os gases reativos dão uma redução da taxa de *sputtering* em relação ao não-reativo^{1,2}.

No caso de *sputtering* dc o alvo é continuamente bombardeado por íons. Este processo gera um acúmulo de cargas positivas no alvo. Se o material for isolante, este acúmulo pode fazer com que cesse o processo de *sputtering*. Se uma tensão alternada (na faixa de 5 a 40 MHz) é aplicada durante o processo de deposição o acúmulo de cargas positivas é neutralizado. Uma frequência muito utilizada comercialmente é a de 13,56 Mhz por não interferir em telecomunicações. O processo é denominado *sputtering* de radio frequência. Deste modo possibilita-se o uso de materiais isolantes para a fabricação do alvo¹.

As características gerais dos filmes finos crescidos por *sputtering*, e que os tornam tecnologicamente interessante, são:

- uniformidade de espessura e composição.
- controle da espessura e rugosidade da superfície.
- boa adesão ao substrato.
- altas taxas de deposição, comparáveis à deposição térmica.

Referências

- 1 J.L. Vossen e W. Kern (eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, Boston, 1991, Cap. II-1.
- 2 R.V. Stuart, *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*, Academic Press, 1993.
- 3 M. P. Cantão; Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas - Brasil.

APÊNDICE 2

CÁLCULO DE PARÂMETRO DE REDE, TAMANHO DE GRÃO E ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

A técnica de difração de raios-X¹ é uma técnica de caracterização estrutural que permite determinar, com precisão, os parâmetros da rede cristalina e estimar o tamanho e a orientação preferencial dos grãos cristalinos.

O princípio da difração é baseado no fenômeno da reflexão de ondas pelos planos reticulares do cristal, descrito pela lei de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad n = 1,2,3,\dots \quad [\text{A2.1}]$$

Nesta equação, n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda, d_{hkl} a distancia interplanar e θ_{hkl} o ângulo de incidência. (hkl) são os índices de Miller. O parâmetro de rede a em um cristal cúbico pode ser calculado a partir da relação¹:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [\text{A2.2}]$$

Como combinação desta duas equações temos:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad [\text{A2.3}]$$

O tamanho dos grãos cristalinos D_{hkl} pode ser estimado pela fórmula de Scherrer¹:

$$D_{hkl} = \frac{0,89}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad [\text{A2.4}]$$

com

$$\beta_{hkl}^2 = B_{hkl}^2 - b_{\text{padrão}}^2 \quad [\text{A2.5}]$$

onde B_{hkl} é a largura a meia altura dos picos de difração e $b_{\text{padrão}}$ é a largura a meia altura do pico de intensidade máxima de um padrão (policristal de silício, neste trabalho).

A orientação dos planos preferenciais³ P é definida como a relação entre a intensidade de um determinado pico (I_{hkl}) e a intensidade total difratada ($I_T = \sum I_{hkl}$), em cada difratograma.

$$P = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} = \frac{I_{hkl}}{I_T} \quad [A2.5]$$

Um material apresenta orientação preferencial numa determinada direção (I_{hkl}) se os valores P para o material em estudo forem maiores que os valores calculados para o material aleatoriamente orientado (P_0). A tabela A2-1 traz os valores de P_0 e intensidade relativa para os diferentes picos do óxido de níquel de estrutura cúbica aleatoriamente orientado.

Plano	I/I_1	P_0
(111)	91	0.37
(200)	100	0.40
(220)	57	0.23

Tabela A2-1. Valores de intensidade relativa I/I_1 e P_0 para o óxido de níquel de estrutura cúbica aleatoriamente orientado².

Referências

1. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley - 1978.
2. Powder Diffraction Files, Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) of the International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U.S.A. (1992).
3. N. Enomoto, H. Kiruchi, N. Uno, H. Kumaeura, K. Togano e K. Watanabi. *Jap. J. Appl Phys.*, 2 (1990) L447-L449.

APÊNDICE 3

RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

A técnica de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)¹ permite conhecer, quantitativa e qualitativamente, a composição de uma amostra.

Em RBS, partículas carregadas (normalmente partículas alfa) são geradas em uma fonte de íons e aceleradas por meio de um acelerador tipo Van der Graff, atingindo valores de energia de vários MeV. Estas partículas incidem sobre o material a ser analisado (alvo), sofrem uma colisão elástica e são espalhadas em várias direções, com diferentes energias (figura A.III.1). As partículas chegam a um detetor multicanal, que conta número e energia das partículas retroespalhadas.

Quando uma partícula de massa atômica M_0 e energia E_0 (projétil) colide elásticamente com uma partícula estacionária de massa atômica M (alvo), a energia é transferida da partícula em movimento para a partícula estacionária. A interação entre os dois átomos é medida pelo fator cinemático K , definido como a razão entre as energias da partícula incidente antes e depois da colisão.

A energia E_1 dos íons retroespalhados em um ângulo θ é dada por

$$E_1 = KE_0 \quad [\text{A.III.1}]$$

onde

$$K = \left[\frac{M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta}{M + M_0} \right]^{1/2} \quad [\text{A.III.2}]$$

O fator cinemático K está tabelado para diferentes elementos químicos presentes no alvo. Assim, num espectro RBS, o sinal em energia corresponde à um elemento químico bem definido, na superfície do alvo.

Quando os íons incidentes penetram no filme, eles perdem parte da sua energia por interação com a nuvem eletrônica do átomo do alvo. Essas colisões eletrônicas introduzem perdas de energia que podem ser consideradas contínuas com a profundidade d de penetração no alvo. Consequentemente, os íons espalhados em diferentes profundidades d do filme atingem o detetor com valores de energia dados por:

Um espectro RBS pode gerar, portanto, o perfil em profundidade dos elementos químicos presentes no alvo.

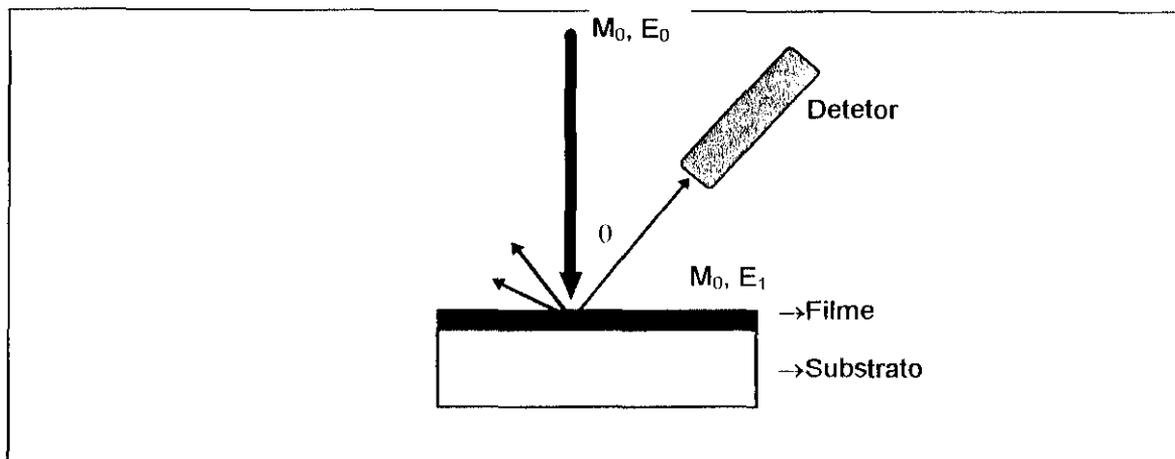


Figura AIII.1 Arranjo esquemático da técnica de RBS.

Uma técnica alternativa para análise de elementos com baixo peso atômico, como o hidrogênio, é a técnica conhecida como "Forward Recoil Spectrometry", FRS². Nesta técnica, o feixe de He incide no alvo e realiza uma colisão com o H, que é emitido juntamente com o He. Um filtro de Al é colocado na trajetória dos íons espalhados, retendo o He, assim apenas o hidrogênio é detectado.

Referências

1. W. K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, N.Y., 1978.
2. J.E.E. Baglin, A. J. Kellock, M. A. Crockett, A. H. Shih, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research*. B64 (1992) 469.