



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JOSÉ RICARDO GALVÃO

**FOTOCROMISMO EM FILMES DE ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO**

Londrina - PR
2001

JOSÉ RICARDO GALVÃO

**FOTOCROMISMO EM FILMES DE ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

**Londrina - PR
2001**

COMISSÃO EXAMINADORA

Londrina, ____ de _____ de 2001

DEDICO

Aos meus pais José Galvão
e Neiva T. R. Galvão

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Jair Scarminio pela orientação e oportunidade de realizar esse trabalho.

A profa. Dra. Annette Goreinstein e seus colaboradores pela disponibilidade do Laboratório de Optoeletrônica de Materiais, do IFGW da Unicamp para a deposição de filmes por sputtering e medidas de espessura.

Aos colegas de mestrado Alexsandro, Andrezza, Elias, Luís, e Valdemir pelo companheirismo e amizade.

Aos meus colegas de laboratório, Thalita, Rafael e Fernando pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas da graduação do curso de Física pela amizade e convívio durante esses dois anos.

A Virgínia, secretária da Pós Graduação do CCE, pela amizade e dedicação com que presta seu trabalho.

Às seguintes instituições, pela formação, oportunidade de realização do curso, infra-estrutura e facilidades oferecidas na execução deste trabalho: UEL, Departamento de Física e CNPq.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Condições de deposição dos filmes de óxido de tungstênio sobre substratos de vidro e lamínula Corning.....	9
Tabela 2.2 - Condições de deposição de filmes por <i>dip coating</i> sobre substratos de vidro Corning.....	12
Tabela 3.1 – Variação na densidade e na transmitância ótica em 920 nm, após 180 min de UV, em função de três filmes depositados por <i>sputtering</i> sob fluxo: 0,5; 0,9 e 1,5 sccm.	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Esquema do mecanismo de fotoinjeção de prótons e elétrons para o interior de um filme de WO_3 , (a) esquema de adsorção da molécula de formaldeído na superfície do filme e (b) esquema da decomposição dessa molécula adsorvida quando o filme é exposto a radiação UV.	3
Figura 2.1 - Esquema de um sistema de deposição pela técnica de <i>sputtering</i>	8
Figura 2.2 – Diagrama de blocos do equipamento de deposição pela técnica de <i>dip coating</i> . Através de uma unidade de controle de movimento são ajustados o número de mergulhos do substrato na solução precursora e o seu tempo de permanência no interior do forno. A temperatura do forno pode ser controlada.	10
Figura 2.3 – Esquema do funcionamento do sistema de puxamento do substrato. Um motor elétrico acoplado a uma caixa de redução é responsável pelo movimento do substrato. Um cabo de nylon enrolado ao eixo de transmissão garante o movimento contínuo do substrato.	11
Figura 2.4 – Detalhes do método de deposição <i>dip coating</i>	12
Figura 2.5 – Esquema do espectrofotômetro de fibra ótica. A luz atravessa a amostra e, via fibra ótica, chega ao sistema de dispersão e detecção: a luz colimada por um espelho esférico é difratada por uma grade, focalizada	

por um segundo espelho esférico e detectada por um CCD.(Fonte: < www.oceanoptics.com/specanim.asp >)	14
Figura 2.6 – Esquema de funcionamento de um CCD.	14
Figura 2.7 - Esquema do fotoreator, a amostra é irradiada no interior de uma câmara evacuada, vapores de compostos orgânicos podem ser introduzidos no interior da câmara. O espectrofotômetro acoplado permite que se faça medidas <i>in situ</i> de DO e TM enquanto o filme é irradiado.	16
Figura 2.8 – Esquema do arranjo experimental para medidas da tensão mecânica em filmes.....	18
Figura 2.9 – Esquema mostrando os parâmetros geométricos para um feixe de laser incidindo sobre um conjunto filme substrato e sendo refletido até um fotodetector de posição, antes e após a inserção de uma carga iônica q.	19
Figura 3.1 – Espectro ótico de filmes depositados pela técnica de <i>sputtering</i> sobre substratos de vidro Corning com fluxo de oxigênio igual a 0,5; 0,9 e 1,5 sccm.....	22
Figura 3.2 - Espectro ótico de um filmes depositados pela técnica de <i>dip coating</i> sobre substratos de vidro Corning nos estados reduzido e oxidado.	22
Figura 3.3 – Variação da densidade ótica em função do comprimento de onda, em filmes de óxido de W depositados por <i>sputtering</i> sobre fluxo de O ₂ igual a 0,9 sccm, irradiados em vapores de metanol, etanol e formaldeído, durante diferentes tempos.	24
Figura 3.4 – Variação na densidade ótica em função do comprimento de onda para filmes de óxido de W, depositados por <i>sputtering</i> em diferentes fluxos: 0,5; 0,9 e 1,5 sccm, irradiados em vapor de formaldeído em diferentes tempos.	26
Figura 3.5 –Transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de óxido de W depositados por <i>sputtering</i> sob fluxos de O ₂ iguais a: 0,5; 0,9 e 1,5 sccm e irradiados com luz UV em diferentes tempos.	27
Figura 3.6– Variação na densidade ótica em função do estado de oxidação de filmes de óxido de W, depositados por <i>dip coating</i> com 3 mergulhos, e irradiado com luz UV em vapor de formaldeído durante diferentes tempos.	29
Figura 3.7 – Variação na densidade ótica de filmes de óxido de W, depositados por <i>dip coating</i> com 5 mergulhos, em função do meio em que foram oxidados. Irradiação UV em vapor de formaldeído, a diferentes tempos.	30

- Figura 3.8 – Variação na densidade ótica de filmes de óxido de W depositados por *dip coating* e envelhecidos no ar, em função do número de mergulhos (espessura do filme). Irradiação UV: vapor de formaldeído e em diferentes tempos.....31
- Figura 3.9 – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda e do tempo de clareamento para dois filmes de óxido de W: (a) depositado pela técnica de *sputtering* com fluxo de 1,5 sccm e (b) depositado por *dip coating* com 3 mergulhos. Ambos os filmes foram irradiados em vapor de formaldeído e clareados em O₂.....32
- Figura 3.10 - Densidade ótica e tensão mecânica em função do tempo de irradiação UV, de um filme de óxido de tungstênio depositado por *sputtering* sobre uma lamínula de vidro Corning, irradiados em vapor de formaldeído...34
- Figura 4.1 – Estrutura química dos compostos orgânicos usados como doadores de H⁺: (a) metanol, (b) etanol e (c) formaldeído.....38
- Figura 4.2 – Variação na DO calculada em 920 nm, para filmes depositado por *sputtering* com fluxos de O₂ de 0,5; 0,9 e 1,5 sccm e irradiados em vapor de formaldeído, em função do tempo de irradiação UV. Dados obtidos da figura 3.4.....41
- Figura 4.3 – Variação na densidade ótica em 920 nm em função do tempo de irradiação UV para: (a) filmes nos estados oxidado e reduzido e (b) filmes armazenados em vapor de formaldeído e ar. Todas as irradiações foram realizadas em vapor de formaldeído.42

SUMÁRIO

1 – <i>INTRODUÇÃO</i>	1
1.1 - Fotocromismo	1
1.2 – O Efeito Fotocrômico: Princípios e Mecanismos.....	2
1.3 – Efeitos Mecânicos da Injeção de Prótons H ⁺	4
1.4 – Objetivos do Trabalho.....	5
2 – <i>MATERIAIS E MÉTODOS</i>	6
2.1 – Obtenção e Preparação das Amostras	6
2.1.1 – Preparação dos substratos.....	6
2.1.2 – Deposição dos filmes.....	6
2.1.3 – Acondicionamento das amostras	12
2.2 – Caracterização das Amostras	13
2.2.1 – Medidas da espessura	13
2.2.2 – Medidas da transmitância ótica	13
2.3 – Medidas do Efeito Fotocrômico e da Tensão mecânica	15
2.3.1 – Fotoreator com espectrofotômetro acoplado	15
2.3.2 - Fotoreator para medidas de absorvância em 632,8nm e tensão mecânica.....	17
3 – <i>RESULTADOS</i>	21
3.1 – Caracterização dos Filmes	21
3.1.2 – Espectro ótico	21
3.2 Efeito Fotocrômico	23
3.2.1 – Em filmes depositados por sputtering	23
3.2.2– Em filmes depositados por dip coating.....	28
3.3 – Reversibilidade	31
3.4 – Tensão Mecânica	33
4 - <i>DISCUSÃO</i>	35
4.1 – Formação do Filme.....	35
4.1.1 – Nas deposições por sputtering	35
4.1.2 – Nas deposições por dip coating	36
4.2 – Fotocromismo	37
4.2.1 – Em função da atmosfera química.....	37
4.2.2 – Em função da composição do filme (fluxo de O ₂)	38
4.2.3 – Em função do estado e meio de oxidação (para dip coating)	39
4.2.4 – Em função do tempo de irradiação UV	40
4.2.5 – Em função da espessura (para dip coating).....	43

4.2.6 – Em função da natureza do filme.....	43
4.3 – Reversibilidade (clareamento).....	43
4.4 – Fotoinserção eletrônica e protônica	44
5 – <i>CONCLUSÕES</i>	46
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	48

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento ótico, decorrente do efeito fotocromico, em filmes de óxido de tungstênio do tipo WO_{3-x} depositados por *sputtering* sob diferentes fluxos de O_2 e do tipo H_xWO_3 , depositados por *dip coating*. O efeito foi provocado irradiando-se com luz UV, filmes colocados no interior de um fotoreator, em atmosferas de vapores de metanol, etanol e formaldeído. Foram medidas as densidades óticas (DO) em 632,8 nm e no intervalo de 350 a 900 nm. Os resultados mostraram que em todos os filmes estudados, as variações em DO dependem do tempo de irradiação UV e do ambiente químico em que as amostras foram irradiadas. Verificamos ainda que nos filmes depositados por *sputtering*, a eficiência fotocromica (variação em DO com tempo de irradiação) depende da composição do filme (fluxo de O_2). Nos depositados por *dip coating*, a eficiência fotocromica é maior nos filmes mais espessos, e depende do estado de oxidação e do ambiente em que a amostra foi oxidada, sendo maior nos envelhecidos (oxidados) que nos recém depositados (reduzidos), bem como, nos envelhecidos em vapor de formaldeído que no ar. Verificamos ainda que o efeito fotocromico gera uma tensão mecânica no conjunto filme-substrato, interpretada como sendo devido a inserção de prótons para o interior dos filmes, já que o modelo físico associado ao efeito fotocromico é o da dupla fotoinjeção de prótons e elétrons para dentro do filme, alterando então as propriedades eletrônicas e estruturais do material. Segundo este modelo, ambas os tipos de cargas são fotoextraídas de moléculas orgânicas, previamente adsorvidas na superfície do filme, contendo em sua estrutura química oxigênio e hidrogênio.

ABSTRACT

In this work, the optical behavior due to photochromic effect was studied in tungsten oxide films. WO_{3-x} based films were deposited by reactive sputtering under different O_2 and Ar flow. HWO_3 based films were deposited by dip coating. Photochromic effect was promoted by irradiating with UV light films inside a photoreactor in methanol, ethanol or formaldehyde vapors. Optical density (DO) measurements were performed at 632.8 nm and in 350 to 900 nm range. The results showed changes in DO with irradiation time and with the kind of vapor, for all samples. It was observed that for those films deposited by sputtering the electrochromic efficiency (the ratio DO changes by irradiation time) depends on the film composition (O_2 flow). For films deposited by dip coating the photochromic efficiency is highest for thicker films and depends on the oxidation state and on the oxidizing atmosphere: variations in DO were higher for aged samples (oxidized) than for as deposited (reduced) ones, and also for samples oxidized in formaldehyde than in air. We also observed that stresses were generated during the UV irradiation, rendered as due proton insertion into the oxide film. The physical model used to explain the photochromic effect is the insertion of electrons and protons into the film, photodetached from organic molecules adsorbed the film surface, and containing oxygen and hydrogen in their chemical structures. Electrons will change the optical spectrum and protons the lattice structure of the films, generating the observed stress.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Fotocromismo

O fotocromismo é definido de uma maneira geral, como a mudança na absorção ótica de um material quando o mesmo é exposto a um algum tipo de radiação eletromagnética [1]. Geralmente o fenômeno é reversível [2], ou seja, retirada a radiação, o material retorna ao seu estado ótico inicial. Na verdade alguns autores consideram esta condição como necessária para definir-se o efeito fotocromico.

O efeito foi observado pela primeira vez por Deb em 1968, para filmes de MoO_3 depositados pela técnica de evaporação térmica [3] e em 1973, para filmes de WO_3 , também obtidos por esta técnica [4]. Deb observou que quando esses filmes eram expostos a radiação ultravioleta (UV) eles escureciam, e quando retirada a fonte de luz UV retornavam a sua coloração original.

Embora, o fotocromismo, tenha sido inicialmente observado para materiais inorgânicos, como é o caso dos óxidos citados acima, atualmente há um número considerável de trabalhos envolvendo estudos do fenômeno em materiais orgânicos [2] ou de compostos orgânicos-inorgânicos [5].

Além dos óxidos WO_3 e do MoO_3 , o fotocromismo também tem sido observado em filmes de óxidos de outros metais de transição, como: V_2O_5 , TiO_2 , $\text{Ir}(\text{OH})_3$, Rh_2O_3 , SrTiO_3 , NiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 [6]. Filmes destes óxidos são normalmente depositados por evaporação térmica e feixe de elétrons, *sputtering* RF (reativo ou não), epitaxia de feixe molecular, eletrodeposição e a partir de soluções químicas precursoras.

A grande maioria dos estudos do efeito fotocromico nestes óxidos, tem sido realizados em materiais sólidos e quase sempre na forma de filmes. Todavia, existem estudos do fenômeno em WO_3 na forma de solução [7] e pó particulado [8].

Na maioria dos materiais fotocromicos o efeito tem sido observado usando-se luz UV como fonte de radiação. Porém, existem estudos mostrando a ocorrência do efeito sob a irradiação de luz visível, em filmes de WO_3 [9,10] e de MoO_3 [11], bem como a formação de centros absorvedores óticos em filmes de MoO_3 , sob a irradiação de raios-X e raios- γ [12]. Nos estudos com luz UV tem sido usadas lâmpadas de xenônio e de mercúrio, com potências variando entre 75 a 500 W, como fonte de irradiação.

Como veremos detalhadamente abaixo, o efeito fotocromico decorre de reações com moléculas orgânicas contendo hidrogênio e oxigênio, presentes no filme ou adsorvidas em sua superfície. Assim, o efeito é fortemente dependente tanto das condições de preparação do filme quanto do ambiente químico em que ele é irradiado. Tem sido observado que nos filmes de óxidos inorgânicos o efeito fotocromico ocorre tanto em vácuo [13,14], no ar [15], bem como em diversos outros meios químicos, como em álcoois [7,16], cetonas e aldeídos [7]. Além disto, os filmes tem sido irradiados em soluções [17] e em vapores [18] destes compostos químicos.

A capacidade de alterar contínua e reversivelmente a coloração de alguns materiais, entre estados escuros e claros, irradiando-os com algum tipo de radiação eletromagnética, permite prever a construção de alguns dispositivos a partir dos materiais fotocromicos. Algumas das possíveis aplicações são: filmes protetores

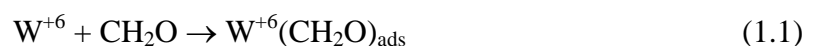
oftalmológicos em óculos [19], dispositivos de armazenagem ótica reversíveis (tipo disco ótico) e painéis de escrita [20]. Tem sido também sugerido dispositivos de multicamadas de filmes finos, acoplando-se os efeitos eletrocromicos e fotocromicos, que poderiam ser aplicado na construção de janelas “inteligentes” de grandes áreas, como em edifícios e carros [21]. Todavia, nenhum dispositivo fotocromico tem sido ainda viabilizado até o momento.

1.2 – O Efeito Fotocromico: Princípios e Mecanismos

Atualmente já existe um bom modelo físico e químico para explicar os princípios do efeito fotocromico e os mecanismos pelos quais a absorvância (ou densidade ótica, DO) dos óxidos inorgânicos fotocromicos se altera sob a irradiação UV.

As variações no espectro de absorção ótica dos filmes de óxidos de metais de transição, como o WO_3 , ocorrem pela injeção fotoativada de prótons H^+ e de elétrons para o interior do material fotocromico, quando este é exposto a radiação UV. Essa injeção de dupla carga ocorre quando moléculas orgânicas contendo oxigênio e hidrogênio, encontram-se adsorvidas na superfície do filme. São exemplos destas moléculas orgânicas: os aldeídos, os álcoois, os ácidos orgânicos, etc.

Consideremos como exemplo, a fotoinserção de elétrons e íons H^+ para o interior do óxido de W, a partir do formaldeído (CH_2O), que é um aldeído. Quando esta molécula, que contém o átomo de oxigênio em sua estrutura, é adsorvida na superfície do óxido, reação (1.1), se estabelece uma ligação de coordenação (doador-aceitador) devido ao elétron do par desemparelhado do orbital p do oxigênio e o orbital d incompleto do tungstênio, conforme ilustra a figura 1.1 (a). Assim, a superfície do óxido adquire uma carga efetiva $-\delta$, enquanto que a molécula adquire uma carga $+\delta$. Essa ligação resulta num enfraquecimento das ligações intramoleculares no composto orgânico.



O óxido de tungstênio, como todos os outros óxidos de metais de transição citados acima, é um semicondutor. Filmes deste óxido são formados com um largura da banda proibida variando de 2,6 eV para os filmes cristalinos, a 3,3 eV para os amorfos [22], correspondendo então a fótons com comprimento de onda no intervalo de 375 a 475 nm.

Quando sua superfície é iluminada por fótons com energia maiores que a energia da sua banda proibida (no caso, fótons com energia na faixa do UV), pares elétron-buraco são formados no filme (reação (1.2) e figura 1.1 (b)). O buraco fotogerado oxida o composto orgânico e um elétron do par desemparelhado do oxigênio é inserido no filme [15]. Nesse momento, um próton H^+ desprende-se da molécula orgânica e difunde-se para o interior do filme (reações (1.3) e (1.4), e figura 1.1 (b)) de forma com que haja uma compensação de cargas no composto orgânico e no óxido.

O elétron fotogerado difunde-se para o interior do óxido reduzindo um cátion W^{+6} da rede, para W^{+5} [23] (reação (1.5)).

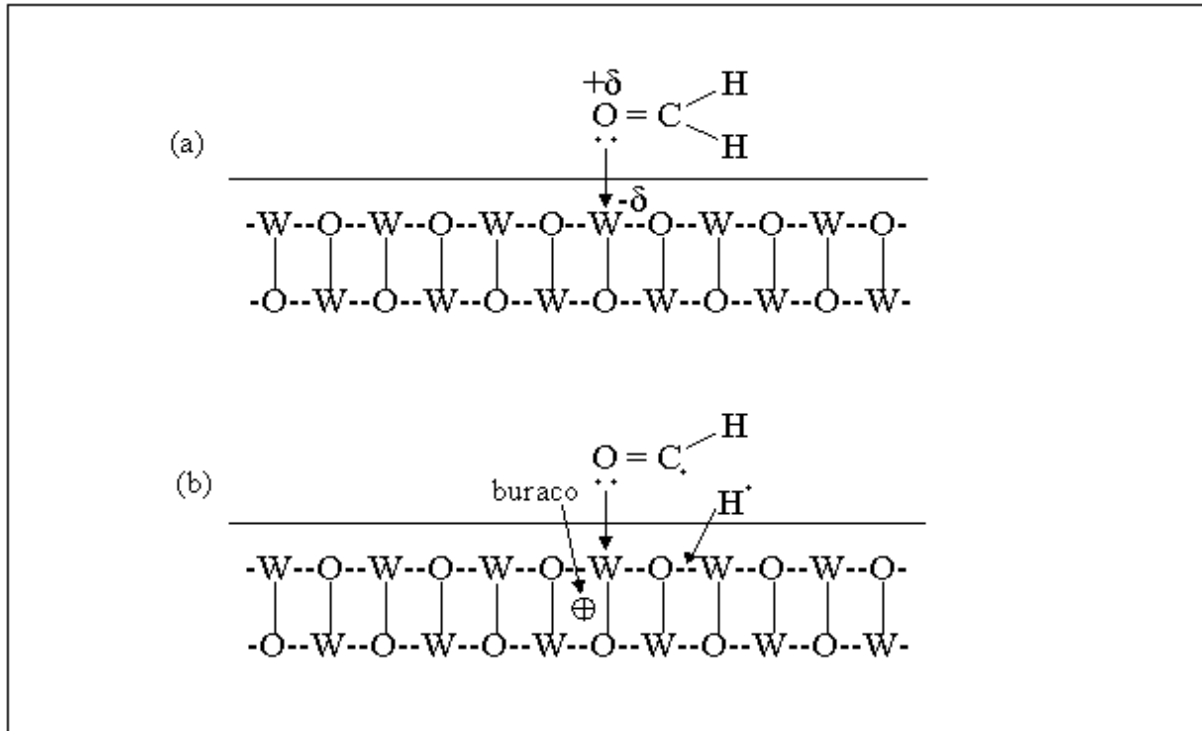
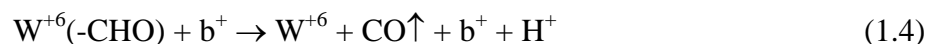
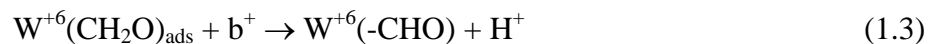


Figura 1. 1 – Esquema do mecanismo de fotoinjeção de prótons e elétrons para o interior de um filme de WO₃, (a) adsorção da molécula de formaldeído na superfície do filme e (b) decomposição dessa molécula adsorvida quando o filme é exposto a radiação UV.



A injeção de prótons H⁺ na estrutura do óxido, segundo as reações (1.3) e (1.4), resulta na formação de compostos de óxido de tungstênio hidrogênio H_xWO₃, segundo a reação abaixo:



Os elétrons foto gerados vão reduzir os íons W⁺⁶, conforme a reação (1.5), que tem vizinho a eles um próton H⁺ foto inserido, gerando localmente um centro de cor, ou seja, o efeito fotocromico. O processo de absorção ótica, que dá origem a coloração dos óxidos, é uma transição eletrônica entre cátions W⁺⁵ e W⁺⁶ vizinhos, conforme a reação geral (1.7):



Considera-se que as transições podem ser atribuídas às do tipo *small polarons* que são originados no material a partir da fotoinserção da dupla carga. Segundo esse modelo, um cátion W^{+6} que tem na sua vizinhança um próton fotogerado, cria uma deformação localizada na rede do óxido (*polaron*) [24,25], é reduzindo ao estado W^{+5} pelo elétrons fotogerado. A absorção ótica se dá quando o óxido, recebendo fótons de energia $h\nu$, promove uma transferência de elétrons entre cátions W^{+5} e W^{+6} vizinhos conforme a reação (1.7).

Assim, a eficiência fotocromica, definida aqui como a capacidade de se alterar a densidade ótica do filme, depende de vários fatores como: a eficiência de retirada das cargas e^- e H^+ a partir de moléculas orgânicas adsorvidas em sua superfície, da presença ou não de água no interior ou superfície do filme, do tempo de irradiação UV, visto que o número de centro de cores produzidos pelo mecanismo discutido acima aumenta com o tempo de UV.

Moléculas de água podem ser usadas como doadores de H^+ . Contudo, os radicais OH^\bullet , originados quando prótons e elétrons são desprendidos dessa molécula são muito instáveis, podendo haver tanto uma recombinação desse radical com o próprio próton fotodestacado como também a oxidação de um cátion W^{+5} e a formação do radical OH^- segundo a reação (1.8).



Portanto, a presença de moléculas de água durante a deposição do filme ou adsorvidas em sua superfície resulta numa baixa eficiência fotocromica [23].

1.3 – Efeitos Mecânicos da Injeção de Prótons H^+

A injeção de cargas H^+ e de elétrons para o interior de materiais fotocromicos preparados na forma de filmes finos resulta não só na criação de centros de absorção ótica (efeito fotocromico), como também origina uma tensão mecânica nestes materiais. Essa tensão mecânica surge graças a fotoinserção dos prótons para o interior do material.

A comprovação da fotoinserção de elétrons no efeito fotocromico tem sido verificada através de medidas de fotocorrente, gerada durante a irradiação UV [26,16] e também por medidas de ressonância paramagnética eletrônica [27].

A fotoinserção de prótons tem sido verificada através da reação nuclear $^2D(^3He, p)\alpha$ [27,28], que mede indiretamente a presença de hidrogênio pela medida do conteúdo de deutério na amostra. Além disto, tem sido mostrado por difratometria de raio-X, que no efeito fotocromico observado em filmes policristalinos de WO_3 , há alterações tanto nos parâmetros de rede, quanto na estrutura cristalina do óxido de W. Alterações da fase triclinica em WO_3 para tetragonal em $H_{0,33}WO_3$ tem sido identificadas no processo fotocromico, devido a fotoinserção de íons H^+ [29].

Ao serem fotoinseridos no interior de óxidos depositados sob a forma de filmes, os prótons são acomodados por uma expansão do volume do filme. Todavia, as forças de ligação entre filme e substrato acabam restringindo a expansão volumétrica do óxido nas direções do plano do filme. Isto origina uma tensão mecânica de compressão na interface filme-substrato.

Em filmes, é possível medir essa tensão mecânica causada pela inserção protônica [30,31]: usando-se substratos flexíveis essa tensão é parcialmente relaxada pelo curvamento do conjunto filme-substrato. Medindo-se a curvatura do conjunto, pode-se calcular a tensão mecânica residual armazenada nesse conjunto.

Evidentemente que este tipo de medida não é uma comprovação direta da inserção de prótons para o interior do filme, devido ao efeito fotocromico. Ela apenas infere que estas cargas devam estar sendo inseridas, pois só assim poderia ser explicada a deformação mecânica observada no conjunto filme-substrato, durante o tempo de irradiação destes filmes.

1.4 – Objetivos do Trabalho

Este trabalho dá continuidade às atividades de pesquisa que vem sendo desenvolvida em nosso laboratório, em filmes de óxidos de W do tipo HWO_3 depositados de uma solução química precursora, até então centradas no estudo do efeito eletrocromico [32]. Estudos preliminares em 1998, mostraram-nos que estes tipo de filmes apresentavam além do efeito eletrocromico, também o fotocromico. Além disto, nos últimos anos tem sido relatado na literatura, aumentos na eficiência fotocromica de filmes de óxidos de W e Mo em até uma ordem de grandeza. Paralelamente, bons modelos fenomenológicos tem sido desenvolvidos para explicar o efeito fotocromico nestes óxidos. Isto tudo levou-nos então a considerar que seria altamente interessante do ponto de vista científico, fazermos um estudo sistemático do fotocromismo nos filmes de óxidos de W acima citado e nos obtidos por deposição em vácuo.

São então objetivos desse trabalho:

- Estudar o efeito fotocromico em filmes de óxidos de W de diferentes composições, depositados por *sputtering* reativo, variando-se a concentração relativa do gás do plasma Ar/O_2 ,
- Estudar o efeito fotocromico em filmes de óxido de W depositados por *dip coating*, a partir da solução precursora HWO_3 ,
- Verificar a dependência das respostas fotocromicas (variações na DO) irradiando-se os filmes com luz UV, em vapores químicos de diferentes compostos orgânicos contendo O e H,
- Investigar a reversibilidade ótica do efeito fotocromico nos filmes acima citados,
- Calcular a tensão mecânica gerada no efeito fotocromico, nos filmes acima citados.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Obtenção e Preparação das Amostras

2.1.1 – Preparação dos substratos

Os filmes de óxido de tungstênio foram depositados sobre lâminas e lamínulas de vidro Corning, ambas transparentes.

Na deposições por *sputtering* utilizou-se substratos na forma de placas com 18 x 25 mm cortadas a partir de lâminas de vidro Corning, e também lamínulas Corning de dimensões 50 x 70 x 0,15 mm. As placas de vidro e as lamínulas foram submetidas a banhos de ultrassom em etanol absoluto. Logo após, foram secadas à 230 °C permitindo a completa evaporação do álcool de sua superfície.

Nas deposições por *dip coating* utilizou-se lâminas de vidro Corning cortadas em forma de placas com dimensões de 18 x 25 mm. Essas foram limpas com etanol.

2.1.2 – Deposição dos filmes

2.1.2 a – deposição pela técnica “*sputtering*” rf

Filmes de óxido de tungstênio foram também depositados sobre substratos de vidro e lamínulas Corning, pela técnica de *sputtering* de rádio frequência.

A deposição de filmes finos por *sputtering* [33] baseia-se no bombardeamento de um material sólido (alvo) por íons oriundos de um plasma e acelerados por um campo elétrico. Com a transferência de momento entre os íons bombardeados e os átomos ou moléculas do alvo, esse material é ejetado da superfície do alvo, depositando-se sobre o substrato na forma de um filme fino. O plasma é obtido pela ionização de um gás inerte (argônio, nitrogênio, etc), introduzido na câmara de deposição após ter sido efetuado um vácuo inicial. No caso do *sputtering* reativo, além do gás inerte, é também introduzido na câmara um gás que reage quimicamente com o material do alvo. Essa reação pode ocorrer no próprio alvo, na região de plasma ou na superfície do substrato. Contudo, como a taxa de deposição do filme aumenta com o aumento da temperatura do substrato, há fortes evidências de que a última hipótese [33] é muito mais provável, pois está de acordo com o que prevê a cinética química se a reação ocorrer no substrato. Por outro lado, a reação durante o transporte (fase gasosa) é pouco provável, já que numa colisão entre dois átomos, não há como dissipar o calor da reação.

O processo de deposição por *sputtering* reativo, como um todo, depende da pressão e da atividade química de cada espécie. Um gás

comumente usado é o oxigênio, com o qual é possível, por exemplo, depositar WO_3 , a partir do W metálico. Um importante parâmetro de deposição nesse caso é a pressão parcial de oxigênio.

Os processos de ionização do gás e formação do plasma, bem como a sua manutenção serão descritos a seguir. Aplica-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados no interior da câmara, mantendo o gás sob a ação de um campo elétrico. Quando a tensão é aplicada, surge uma pequena corrente, devido a um pequeno número de elétrons e íons livres produzidos por uma variedade de processos (raios cósmicos ou radiação ultravioleta, por exemplo). Quando a tensão é apropriada, a probabilidade de colisão entre essas cargas livres e as moléculas do gás aumenta e as partículas carregadas (elétrons e íons) adquirem energia suficiente para arrancar elétrons dos eletrodos por transferência de momento (*emissão Auger*). Além disso, as colisões dessas partículas com as moléculas neutras do gás provocam a sua ionização, com a consequente produção de pares elétron-íon.

Polarizando o alvo negativamente, (*sputtering* catódico) ele será bombardeado por íons positivos (na verdade, para distâncias muito próximas do alvo, esses íons podem ser neutralizados pelos elétrons vindos do alvo) resultado na ejeção do material desejado. O plasma é mantido devido ao processo de avalanche: os choques dos íons com o alvo faz com que sejam ejetados elétrons secundários, que ionizam mais moléculas neutras do gás, cujos íons, na volta ao cátodo, arrancam mais elétrons secundários, dando continuidade ao processo.

A polarização do alvo pode ser feita por tensão contínua (dc) ou rádio frequência (rf). No método dc, entretanto, o bombardeamento contínuo de íons positivos sobre o alvo criará neste um acúmulo de cargas positivas, que serão neutralizadas pelos elétrons da superfície do alvo. Se o alvo for um material isolante, haverá um acúmulo de cargas positivas sobre a sua superfície, formando uma blindagem que impedirá o bombardeamento dos íons positivos, impedindo o processo de *sputtering*. Portanto, na deposição de materiais isolantes é mais conveniente o uso do *sputtering* rf, cuja a frequência de oscilação é da ordem de MHz (usualmente 13,5 MHz para evitar interferências com a rede de telecomunicação). Essa frequência é própria para que os íons incidentes (cujas velocidades são muito menores que as dos elétrons) não tenham tempo suficiente para neutralizar completamente o alvo, antes que a tensão periódica comece a carregá-lo negativamente outra vez. Ao fim de algumas oscilações, essa carga positiva acumulada no alvo consegue criar uma "autopolarização" (*self bias*). Essa autopolarização atrai os íons que serão acelerados contra o alvo, sem provocar a blindagem positiva e garantindo a continuidade no processo.

Um esquema ilustrativo do sistema de deposição pela técnica de *sputtering* é mostrado na figura 2.1.

O equipamento utilizado nesse estudo foi um sistema de deposição Balzers BAE 250 alimentado com uma fonte rf da Advance Energy, com gerador RFX e Tuner ATX-600 operando na frequência de 13,56 MHz. A temperatura do substrato não foi controlada durante a deposição.

Para a deposição dos filmes de óxido de tungstênio, o alvo utilizado foi um disco de tungstênio metálico (99,99%), com 50mm de diâmetro e 3mm de espessura, disposto a 100mm do substrato. Antes de cada deposição, a câmara era evacuada até uma pressão de $6,0 \times 10^{-6}$ mbar. Após ter-se alcançado essa pressão eram introduzidos na câmara argônio e oxigênio gasoso até uma pressão total de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar. Esse valor foi mantido constante durante todo o processo de deposição.

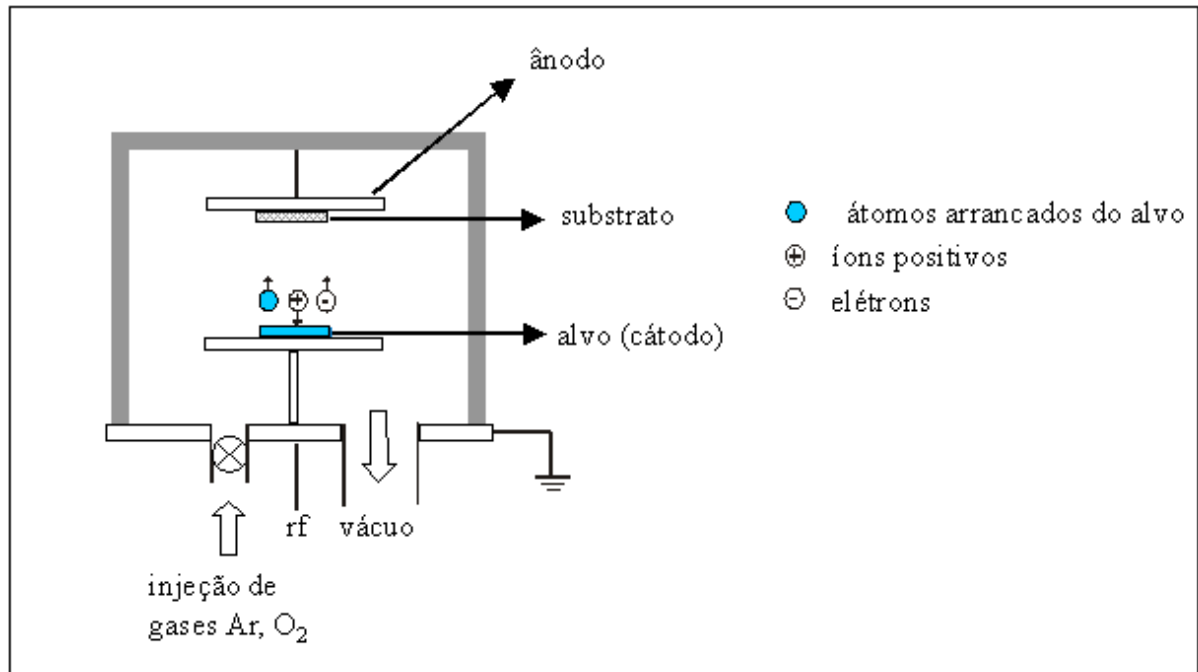


Figura 2.1 - Esquema de um sistema de deposição pela técnica de *sputtering*.

Com o objetivo de produzir óxidos de diferentes composições, (óxidos subestequiométricos) depositamos filmes sob diferentes fluxos relativos de O₂ e Ar, porém mantendo-se constante a pressão total em 7×10^{-3} mbar. O fluxo de Ar e de O₂ foram controlados por um fluxômetro Edwards modelo 1605. Todos esse equipamentos pertencem ao Laboratório de Opteletroquímica de Materiais do IFGW da Unicamp.

Em cada deposição sobre as lâminas de vidro Corning, foi usado um conjunto de cinco substratos, variando-se o fluxo de oxigênio do plasma e mantendo-se constante os parâmetros de deposição: potência do plasma e pressão total (Ar + O₂). Nas deposições sobre laminulas, apenas uma delas era usada por vez, com o fluxo de O₂ mantido em 9,0 sccm e com todos os outros parâmetros mantidos constantes. A tabela 2.2 mostra os parâmetros adotados nessas deposições.

Tabela 2.1 - Condições de deposição dos filmes de óxido de tungstênio sobre substratos de vidro e lamínula Corning

Alvo	Tungstênio metálico
Pressão durante a deposição (Ar + O ₂)	7,0 x 10 ⁻³ mbar
Fluxo de O ₂ (vidro corning)	0,5; 0,9 e 1,5; sccm
Fluxo de O ₂ (lamínula)	0,9 sccm
Potência de plasma	100 W
Frequência RF	13,56 MHz

2.1.2 b – deposição pela técnica *dip coating*

As deposições dos filmes de óxido de tungstênio pela técnica *dip coating*, foram feitas a partir de uma solução precursora de 1,0 g de hexacloreto de tungstênio (WCl₆) dissolvida em 20 ml de álcool propanol-2 [34].

A técnica de deposição por *dip coating* consiste no mergulho de um substrato numa solução química contendo o material a ser depositado dissolvido [35]. Após o mergulho, o substrato com uma camada de filme líquido sobre sua superfície é retirado da solução, sendo puxado em direção a um forno para a secagem do solvente (água ou álcool) e formação do filme. De extrema importância é a constância com que esse movimento é realizado. Trancos durante o puxamento do substrato provocam irregularidades na superfície do filme depositado, como resultado de um deslizamento não homogêneo da camada de filme líquido aderida sobre a superfície do substrato. A espessura do filme pode ser controlada pelo número de mergulhos do substrato na solução.

A figura 2. 2 mostra um diagrama em blocos do sistema de deposição de filmes por *dip coating*, construído no laboratório FILMAT [36]. O substrato é mergulhado verticalmente numa solução precursora e puxado diretamente para o interior de um forno resistivo, onde ocorre a evaporação do solvente e a condensação do filme sobre o substrato. Esse movimento é controlado por um sistema automatizado que permite a programação tanto do número de ciclos de mergulho do substrato na solução, quanto o seu tempo de permanência no interior do forno. A temperatura do forno é ajustada e medida por meio de um controlador programador de temperatura. O puxamento do substrato é controlado por um motor e polias redutoras. Um sistema de inversão do motor é que determina o sentido de deslocamento do substrato (para cima ou para baixo). Dois relês são usados para o controle do movimento do substrato, que na posição mais baixa está no interior da solução e na posição mais alta no interior do forno. O ajuste de temperatura foi feito por um controlador medidor de temperatura, da marca Therma, modelo Thermadigit-C, usando um termopar tipo K (cromel-alumel) como sensor de temperatura.

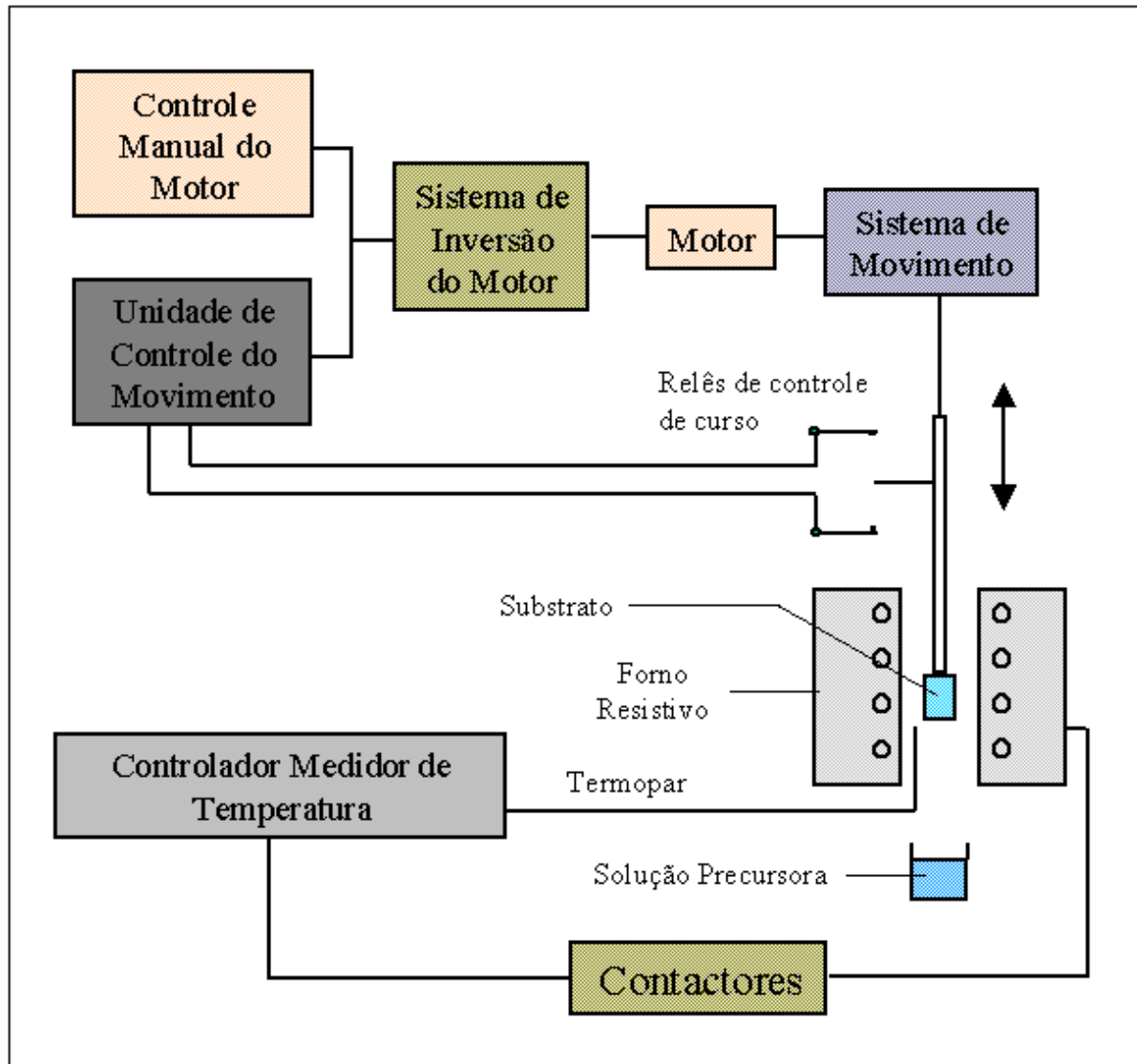


Figura 2.2 – Diagrama de blocos do equipamento de deposição de filmes pela técnica de *dip coating*. Através de uma unidade de controle de movimento são ajustados o número de mergulhos do substrato na solução precursora e o seu tempo de permanência no interior do forno. A temperatura do forno pode ser controlada.

A velocidade de puxamento do substrato é controlada por um motor elétrico acoplado a uma caixa de polias redutoras, com um fator de redução na rotação de 1 : 30. O movimento vertical do substrato é realizado por um cabo de nylon ligado ao eixo da caixa redutora. Assim, o substrato sobe enrolando-se o cabo no eixo e desce desenrolando-o. Como o comprimento do cabo foi ajustado de forma que ele fique totalmente esticado quando o substrato está na sua posição mais baixa, (dentro da solução) o movimento de entrada e saída do substrato para e do interior da solução é totalmente contínuo, sem necessidade de se inverter o sentido de rotação do motor. Além disto, a velocidade de rotação do motor elétrico pode ser ajustada variando-se a tensão de entrada através de um Variac. A figura 2.3 mostra o esquema do sistema de movimento descrito acima.

A solução precursora foi preparada pelo método sugerido por Habib e Glueck [34], que consiste na dissolução do WCl_6 em 2-propanol no interior de um *glove bag*, (uma espécie de saco plástico com duas luvas onde são colocadas as mãos do operador) vedado e pressurizado com Ar para evitar a presença de O_2 e umidade atmosférica no seu interior. Após a solubilização do WCl_6 a solução foi retirada do *glove bag* e levada ao equipamento de deposição–*dip coating*.

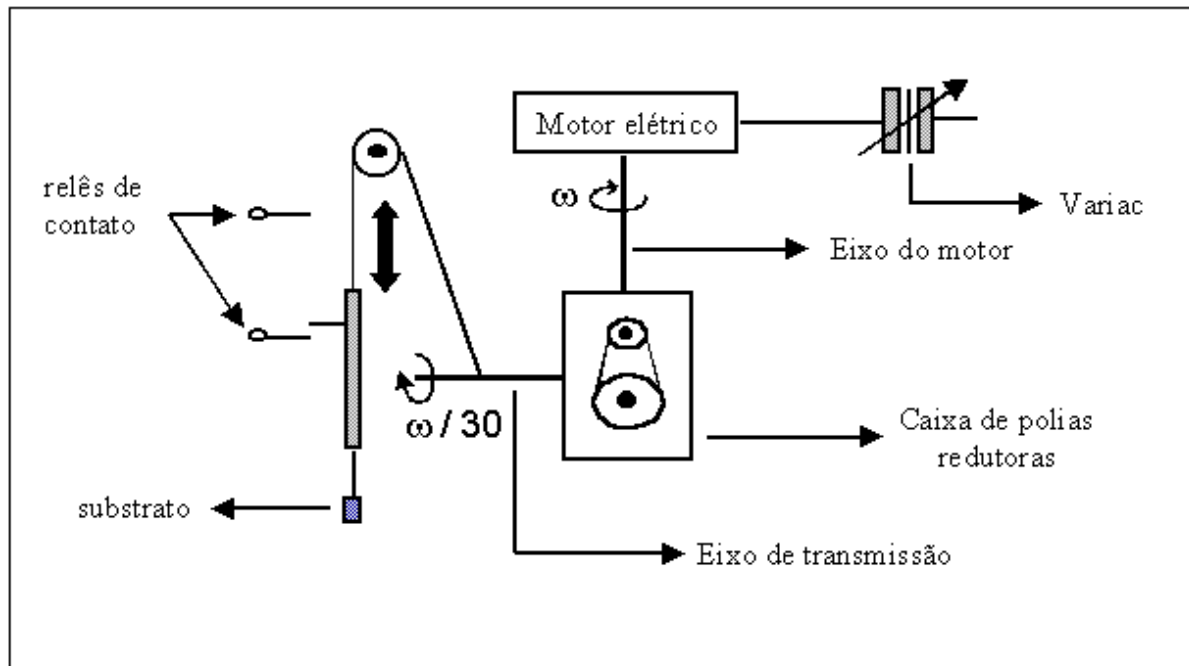


Figura 2.3 – Esquema do funcionamento do sistema de puxamento do substrato. Um motor elétrico acoplado a uma caixa de redução é responsável pelo movimento do substrato. Um cabo de nylon enrolado ao eixo de transmissão garante o movimento contínuo do substrato.

Antes da deposição, os substratos previamente limpos receberam em uma de suas faces um revestimento de teflon para impedir a deposição do filme em ambas as faces. Esse detalhe pode ser visto na figura 2.4, que mostra também os detalhes do substrato sendo puxado da solução precursora. Todos os filmes foram depositados com 3 e 5 mergulhos. Após cada mergulho o substrato e a camada de filme líquido aderida em sua superfície eram levados para o interior do forno ajustado em $93\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo ali por 3 minutos. Os filmes foram puxados da solução a uma velocidade igual a $11,2\text{ cm/min}$, para uma tensão de 40 V aplicada no motor. A tabela 2.2 mostra as condições utilizadas nas deposições dos filmes por *dip coating*.

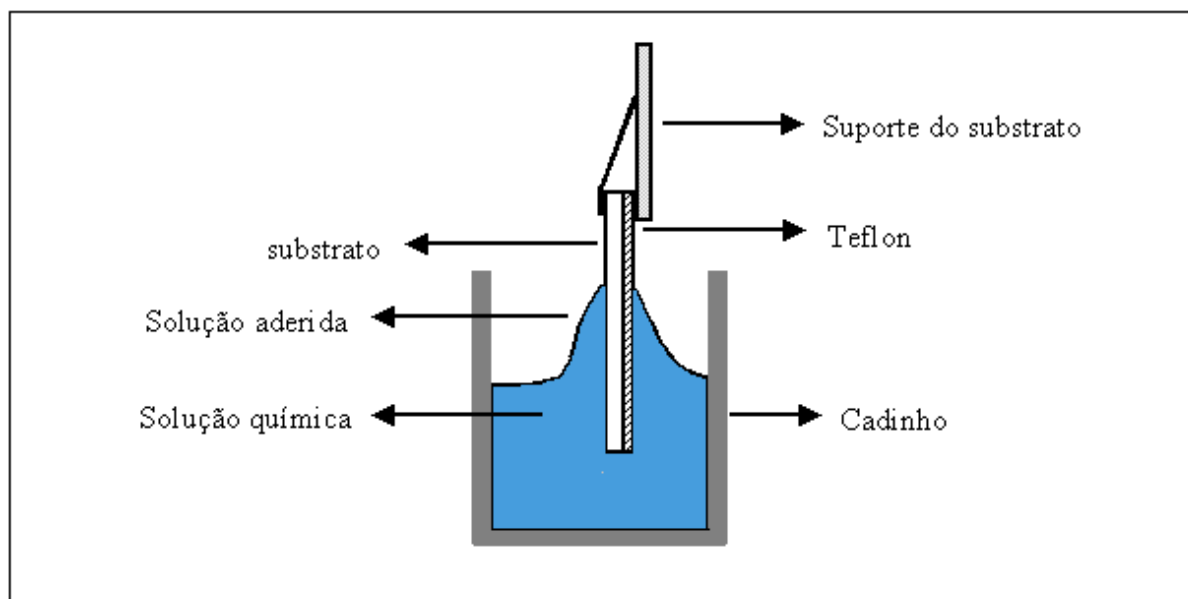


Figura 2.4 – Detalhes do método de deposição *dip coating*.

Tabela 2.2 – Condições de deposição de filmes por *dip coating* sobre substratos de vidro Corning.

solução	1 g, WCL ₆ /20 ml, 2-propanol
número de mergulhos	3 e 5
temperatura do forno	93 °C
tempo de permanência no forno	3 min
velocidade de puxamento da amostra	11,2 cm/min

2.1.3 – Acondicionamento das amostras

Após a deposição por *sputtering* os filmes depositados sobre lâminas foram diretamente acondicionados em recipientes de vidro herméticos, contendo os seguintes compostos orgânicos: metanol, etanol e formaldeído. Um jato de N₂ era dirigido continuamente sobre o filme desde o momento em que a câmara de *sputtering* era aberta, durante sua retirada da câmara e seu transporte até o recipiente. Isso tudo para evitar ao contato dos filmes com a atmosfera.

Os filmes depositados por *sputtering* sobre lamínulas foram guardados, imediatamente após a sua deposição, em pequenos sacos plásticos preenchidos

com N₂. Durante o seu transporte da câmara de deposição até os sacos, esses filmes receberam também um jato de N₂.

Parte dos filmes depositados pela técnica de *dip coating* foram deixados em contato com a atmosfera, e parte mergulhados em formaldeído no interior de um vidro hermético.

2.2 – Caracterização das Amostras

2.2.1 – Medidas da espessura

A espessura das amostras foi medida por perfilometria, utilizando-se o equipamento ALFA-STEP 200 (Tencor). Riscando a superfície do filme com uma ponta metálica até a exposição do substrato, criou-se um perfil tipo vale. O perfilômetro que permite medir espessuras entre 200 Å e 160 µm possui uma microagulha que, ao passar pelo risco, sofre oscilações verticais que são amplificadas eletronicamente e fornecem a medida da espessura. A resolução, segundo o fabricante, é de 5 Å (faixa de KiloÅngstrons) ou 5 nm (faixa de micrometros).

2.2.2 – Medidas da transmitância ótica

Os filmes depositados foram também caracterizados através de seus espectros de transmitância ótica no intervalo de 350 a 1000 nm. Para isso usou-se um espectrofotômetro de fibra ótica da Ocean Optics, modelo PC 2000, que será descrito a seguir:

A figura 2.5 mostra o esquema de funcionamento do espectrofotômetro. Por meio de lentes, a luz entra numa fibra ótica e segue em direção ao sistema de dispersão e detecção da luz: ela é colimada por um espelho esférico, que a dirige sobre uma grade de difração. A luz difratada resultante é focada por um segundo espelho esférico, que a projeta sobre um CCD (dispositivo de carga acoplada) para a sua detecção [37]. Os dados obtidos são então transferidos a um microcomputador e gerenciados por um programa aplicativo.

O CCD é um dispositivo microeletrônico composto de um arranjo linear ou bidimensional de fotosensores de Si acoplados com capacitores e registradores de deslocamento de cargas. Cada sensor é chamado de elemento ou *pixel* do CCD. No espectrofotômetro usado nesse trabalho, o CCD é do tipo linear com 2048 elementos.

Quando uma radiação incide sobre um elemento, são produzidos fotoelétrons numa quantidade proporcional a intensidade da radiação. Um processo eletrônico que meça a quantidade de carga eletrônica produzida no elemento, estará medindo a intensidade da radiação sobre ele.

A figura 2.6 mostra o esquema de um dispositivo CCD completo: a luz representada pelo arco-íris, no topo da figura, incide sobre os fotodiodos do CCD. Na montagem ótica mostrada na figura 2.6, faz com que sobre cada elemento incide fótons com comprimentos de onda dentro de uma faixa muito estreita, cerca de unidades de nm, que é a resolução do CCD. Os fotodiodos, polarizados inversamente, são conectados a capacitores que inicialmente estão carregados. À medida que

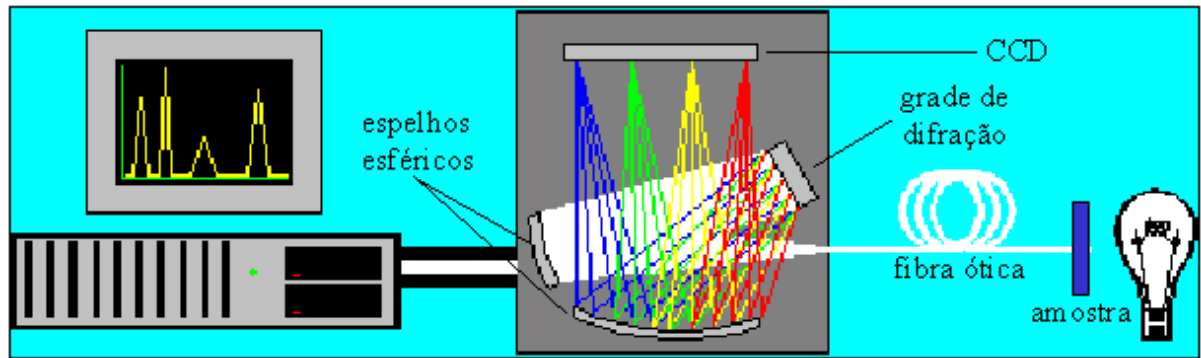


Figura 2.5 – Esquema do espectrofotômetro de fibra ótica. A luz atravessa a amostra e, via fibra ótica, chega ao sistema de dispersão e detecção: a luz colimada por um espelho esférico é difratada por uma grade, focalizada por um segundo espelho esférico e detectada por um CCD [37].

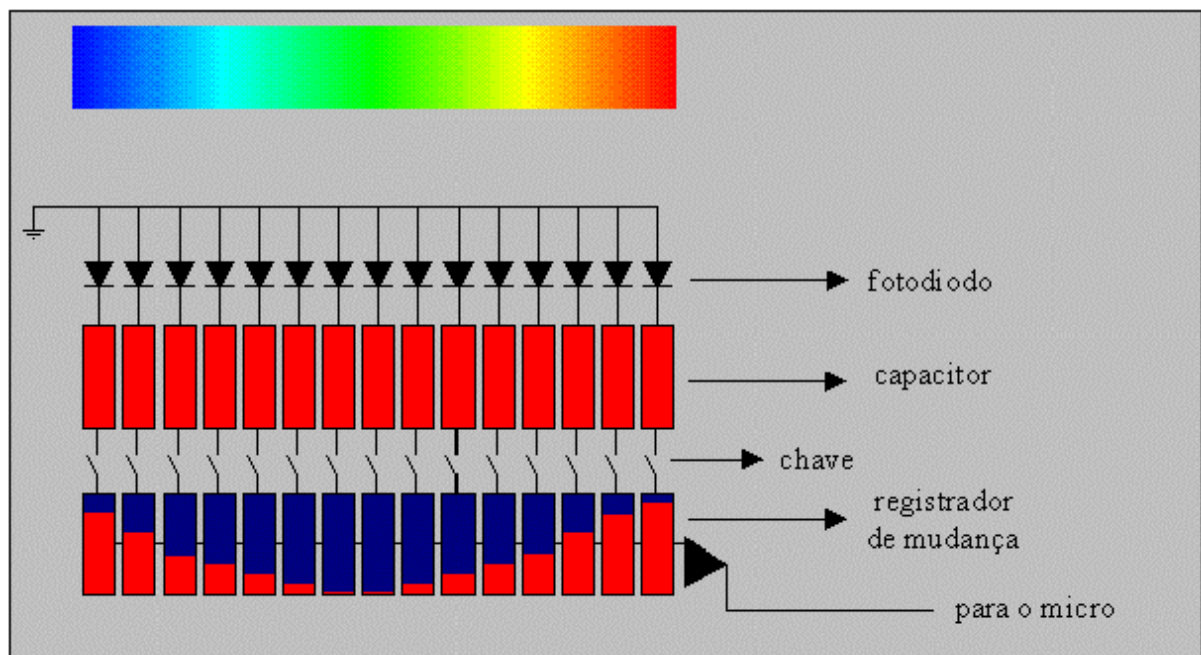


Figura 2.6 – Esquema de funcionamento de um CCD. A luz do arco-íris, topo da figura, atinge os fotodiodos polarizados inversamente. Esses descarregam os seus respectivos capacitores. Quando o período de integração do detetor se completa uma série de chaves se abrem transferindo a carga remanescente dos capacitores para os registradores de deslocamento de cargas. Então, os dados são transferidos para uma interface A/D, digitalizados, e mostrados no monitor de um microcomputador [38].

fotoelétrons são gerados em cada pixel, o correspondente capacitor é então descarregado. Após um certo tempo, chamado de tempo de integração, um conjunto de chaves eletrônicas se fecha e as cargas elétricas remanescentes nos capacitores são transferidas para registradores de deslocamento de carga. Após a completa transferência das cargas, as chaves voltam a se abrir, os capacitores são recarregados e o processo todo volta a se repetir [38]. Os dados dos registradores de deslocamento de cargas (voltagens proporcionais às cargas transferidas de cada capacitor), são então transferidos para uma interface A/D, que após digitalizados e operados via *software*, são mostrados no monitor de um microcomputador.

2.3 – Medidas do Efeito Fotocrômico e da Tensão mecânica

2.3.1 – Fotoreator com espectrofotômetro acoplado

Para estudar o efeito fotocrômico, construímos uma câmara para irradiação dos filmes, onde era possível controlar o ambiente químico gasoso da amostra e o tempo de irradiação da luz UV. A este fotoreator fotocatalítico acoplamos o espectrofotômetro de fibra ótica descrito na seção anterior, uma fonte luminosa de radiação UV e uma fonte de luz, (lâmpada de filamento de tungstênio) de forma que pudessem ser efetuadas as medidas de transmitância *in situ* e simultaneamente às reações fotocrômicas que ocorriam nos filmes. Passamos a descrever o fotoreator com o espectrofotômetro acoplado, mostrado esquematicamente na figura 2.7.

O fotoreator consiste numa câmara formada por um cilindro de vidro onde pode-se fazer vácuo e irradiar-se a amostra com radiação UV. Pode-se ainda introduzir vapores de compostos orgânicos para o interior da câmara evacuada. A câmara possui uma janela frontal de quartzo removível assentada sobre um *o-ring* de borracha para vedações do vácuo. A parte posterior é fechada por uma flange metálica removível, também assentada sobre um *o-ring*. A flange contém uma janela de vidro e sobre ela um tubo metálico ôco, em cuja a extremidade é colocada a amostra a ser estudada. A amostra é fixada por meio de um grampo magnético. Na câmara existe ainda duas saídas, uma ligada a linha de vácuo e outra ligada ao sistema de admissão dos vapores orgânicos.

O sistema de admissão dos vapores orgânicos é formado por um *Kitasato* ligado a câmara por meio de tubos de polivinil, tendo uma válvula intermediária nesse circuito, conforme a figura 2.7. O transporte de vapores ocorre devido a diferença de pressão entre o interior da câmara evacuada e a pressão de vapor no interior do *Kitasato*. O início do transporte se dá quando a válvula é aberta. Com o filme no interior do fotoreator e mantendo-se a válvula do sistema de admissão de vapores de compostos orgânicos fechada, a câmara é evacuada por 1 hora. Após esse período, a válvula de admissão de vapores é aberta, permitindo o transporte de vapores do composto orgânico (previamente inserido no *Kitasato*) para o interior da câmara de reação fotocatalítica. Essa válvula é mantida aberta por 1 hora, o que garante um equilíbrio de pressão entre as partes. Em seguida, o filme é irradiado com luz UV, durante um certo intervalo de tempo. Então a fonte de UV é deslocada, permitindo que um feixe de luz da lâmpada de filamento de tungstênio atravesse a amostra em direção ao espectrômetro. Essa tarefa leva cerca de 1 minuto, após

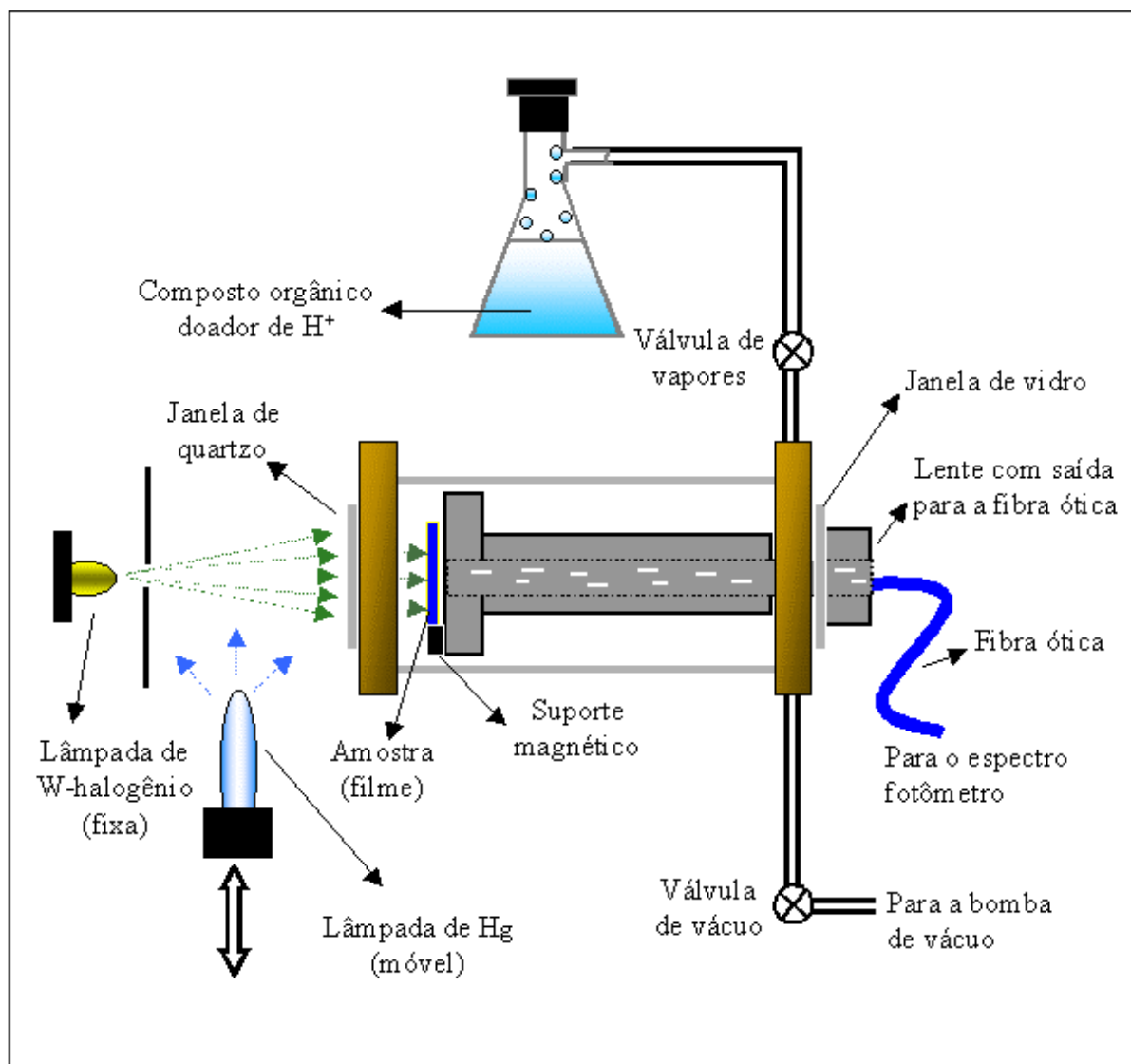


Figura 2.7 - Esquema do fotoreator, a amostra é irradiada no interior de uma câmara evacuada, vapores de compostos orgânicos podem ser introduzidos no interior da câmara. O espectrofotômetro acoplado permite que se faça medidas *in situ* de DO e TM enquanto o filme é irradiado.

esse período a fonte de luz UV é reposicionada defronte ao filme, dando continuidade a reação fotocatalítica.

Antes de se irradiar o filme é feita uma calibragem no espectrofotômetro. Para tanto, são tomados os espectros do 0 e 100%, ou seja, da intensidade de luz que chega ao espectrofotômetro quando a lâmpada de filamento de tungstênio está coberta e da sua intensidade quando o feixe de luz dessa lâmpada atravessa o fotoreator em direção ao espectrofotômetro, na ausência do filme. Em todos os nossos experimentos utilizamos o ar como referência.

O espectrofotômetro acoplado ao fotoreator foi aferido com um segundo espectrofotômetro da Ocean Optics modelo PC-1000, usando-se um filtro azul padrão, da Ocean. Comparando-se os espectros observou-se as mesmas intensidades, com um deslocamento relativo de 3 nm.

2.3.2 - Fotoreator para medidas de absorvância em 632,8nm e tensão mecânica

As medidas de tensão mecânica foram feitas utilizando-se o mesmo fotoreator descrito na seção anterior, num arranjo experimental ilustrado na figura 2.8. A absorvância ótica em 632,8 nm foi medida utilizando-se um laser semiconductor LMD145 de 5 mW da Imatronic e um fotodiodo de silício UV-250BQ da EG&G. A tensão mecânica foi medida por meio de um fotodetector de posição bipolar de eixo único LSC-300 da UDT.

A transmitância T e a absorvância (ou densidade ótica, DO) são calculadas respectivamente pelas expressões (2.1) e (2.2), onde I é a intensidade do feixe de laser que chega ao fotodiodo após ter atravessado o filme; I_0 é a intensidade de luz no fotodetector quando bloqueia-se o feixe de laser ($T=0\%$); e I_{ref} é a intensidade do feixe de laser no fotodetector sem a presença do filme ($T=100\%$).

$$T = \frac{I - I_0}{I_{ref} - I_0} \quad (2.1)$$

$$DO = -\log T \quad (2.2)$$

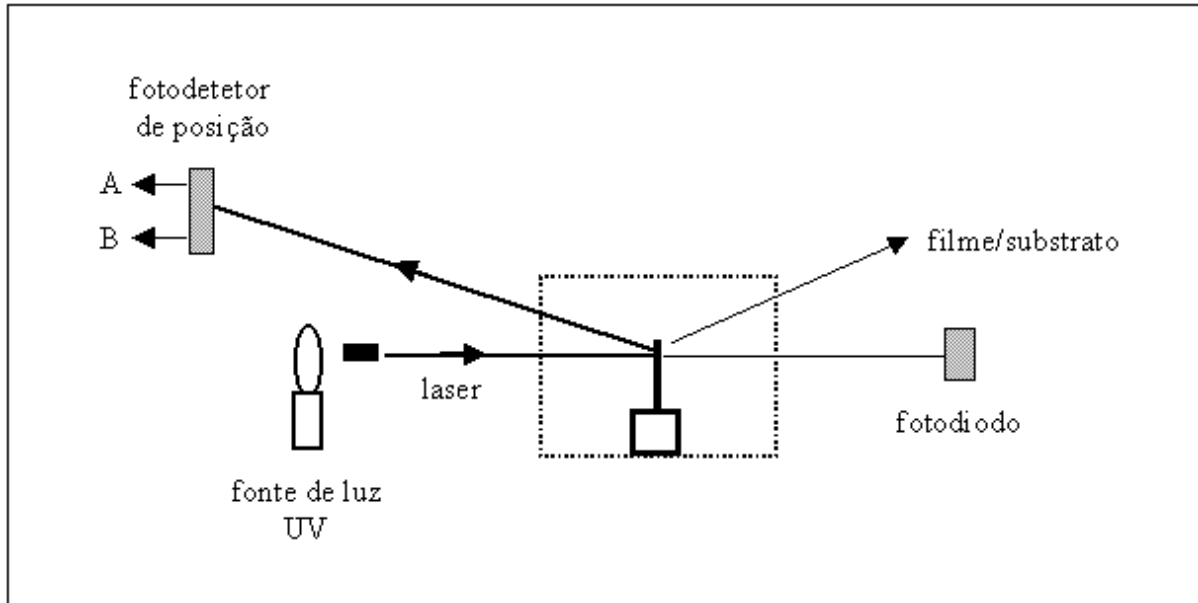


Figura 2.8 – Esquema do arranjo experimental para medidas da tensão mecânica em filmes. O retângulo em pontilhado representa o fotoreator. A absorvância 632,8 nm é medida pelo fotodiodo, enquanto que a tensão mecânica é medida por um fotodetector de posição.

Os sinais de I_0 e I_{ref} são obtidos antes do experimento, o sinal I é medido durante o experimento. Esses sinais são lidos num voltímetro. Tendo a posse desses valores e das equações (2.1) e (2.2) são calculados a transmitância e a absorvância ótica.

A tensão mecânica é obtida a partir de uma técnica desenvolvida no laboratório FILMAT para medir a tensão mecânica gerada durante a inserção eletroquímica de íons Li^+ num fenômeno conhecido como eletrocromismo [31,39] e adaptada para medir a tensão mecânica gerada pela inserção de íons H^+ , no fenômeno de fotocromismo: usando-se substratos flexíveis na forma de tiras longas, parte da tensão residual gerada como resultado do processo de inserção de H^+ será relaxada pela deformação esférica do conjunto filme-substrato. Pode-se mostrar que após a fotoinjeção de uma quantidade q de carga iônica, a tensão σ_q residual, armazenada no conjunto é dada pela equação (2.3).

$$\sigma_q = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t} \left(\frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2.3)$$

onde E_s , ν_s , t_s e t são respectivamente, o módulo de Young, a razão de Poisson, a espessura do substrato e a espessura do filme. R_0 e R_q são, respectivamente, o raio de curvatura esférica do conjunto filme-substrato antes e após a fotoinjeção de uma quantidade de carga q [39]. A tensão σ é então calculada medindo-se os raios R_0 e R_q e conhecendo-se os valores dos outros parâmetros.

Para obter-se a variação $\Delta(1/R)$ das curvaturas, incide-se um feixe de laser sobre o conjunto filme substrato e observa-se o feixe refletido. Após a fotoinjeção de uma quantidade q de carga, o feixe desviará de um valor y_q sobre um anteparo

colocado a uma distância d , que no sistema em descrição é o fotodetector de posição, figura (2.9). O conjunto filme substrato se desvia de um ângulo $\Delta\theta_q$. Pode-se facilmente mostrar que,

$$\frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_0} = \Delta\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{y_q}{2ds} \cong \frac{\Delta\theta_q}{2s} \quad (2.4)$$

onde s é o comprimento livre do conjunto filme substrato. $\Delta(1/R)$ é então obtido medindo-se y_q e conhecendo-se os parâmetros geométricos d e s . O deslocamento y é medido no fotodetector de posição. As figuras (2.8) e (2.9) mostram o processo utilizado: parte do feixe de laser que incide sobre o filme para as medidas de DO, é refletido no substrato e dirigido para o sensor de posição, onde duas fotocorrentes A e B são geradas.

As fotocorrentes são detectadas num amplificador diferencial, que fornece duas tensões de saída: $A-B$ e $A+B$. Essas tensões são lidas em dois multímetros acoplados ao fotodetector de posição. Para eliminar erros nas medidas de y , provenientes de flutuações na intensidade do laser, usamos a razão r , dada pela equação:

$$r = (A - B)/(A + B) \quad (2.5)$$

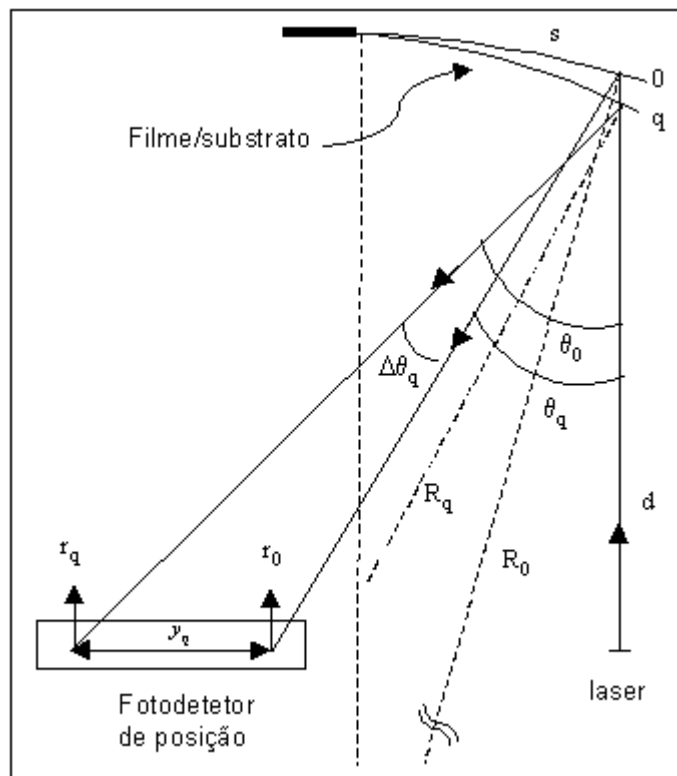


Figura 2.9 – Esquema mostrando os parâmetros geométricos para um feixe de laser incidindo sobre um conjunto filme substrato e sendo refletido até um fotodetector de posição, antes e após a inserção de uma carga iônica q .

A relação entre a razão r e o deslocamento y é obtida calibrando-se o fotodetector de posição antes de cada experimento. Isto é feito deslocando-o manualmente na vertical por meio de um micrômetro de precisão, com o feixe refletido no substrato mantido estático.

Em um fotodetector de posição, a fotocorrente gerada por um sinal ótico que se movimenta unidirecionalmente sobre ele, é diretamente proporcional à distância deslocada pelo sinal. Pode-se então escrever.

$$dy = \left[\frac{dy}{dr} \right]_{cal} \cdot dr \quad (2.6)$$

Onde dy é a distância que o feixe se deslocou sobre o fotodetector, dr a variação do sinal (fotocorrente) e dy/dr a constante de proporcionalidade.

Integrando-se a equação acima entre os limites r_0 e r_q , respectivamente o valor de r com o filme sem cargas fotojetadas e com q cargas fotojetadas, obtêm-se para o deslocamento linear y_q e para o deslocamento angular $\Delta\theta_q$:

$$y_q = (r_q - r_0) \cdot \left[\frac{dy}{dr} \right]_{cal} \quad (2.7)$$

$$\Delta\theta_q \cong \frac{y_q}{d} \quad (2.8)$$

Assim, a equação (2.3) usada para calcular a tensão mecânica do conjunto filme substrato, pode ser escrita como:

$$\sigma_q = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t} (r_q - r_0) \cdot \left[\frac{dy}{dr} \right]_{cal} \quad (2.9)$$

Informações detalhadas sobre o equipamento descrito e seus princípios, bem como medidas da tensão mecânica em filmes eletrocromicos podem ser encontradas em [31]

3 – RESULTADOS

3.1 – Caracterização dos Filmes

3.1.1 – Espessuras

Após a deposição dos filmes por *sputtering* ou *dip coating*, usou-se uma amostra do conjunto de cada deposição, para medidas das espessuras dos filmes, conforme descrito na seção 2.2.1.

Verificou-se que os filmes depositados por *sputtering* apresentaram uma espessura uniforme com um valor médio de $3000 \pm 200 \text{ \AA}$, independente dos parâmetros de deposição. A espessura dos filmes depositados por *dip coating* não foram uniformes, variando com o número de mergulhos e ao longo do comprimento do substrato. Os filmes depositados com 3 e 5 mergulhos apresentaram, na parte central do substrato, espessuras médias iguais a 900 e 2100 \AA , respectivamente. Porém, elas aumentavam de cerca de 1/3 destes valores na parte inferior do substrato e diminuía na mesma proporção, na parte superior.

3.1.2 – Espectro ótico

A figura 3.1 mostra os espectros óticos dos filmes depositados pela técnica de *sputtering* sobre substratos de vidro Corning, com diferentes fluxos de oxigênio: 0,5, 0,9 e 1,5 sccm. Observa-se que quanto maior o fluxo de oxigênio introduzido na câmara de deposição, maior será a transmitância ótica do filme depositado, no intervalo de 370 a 1000 nm.

Verificou-se que os filmes depositados sobre fluxo de 0,5 sccm são visualmente azuis, decorrente da absorção ótica no vermelho e infravermelho próximo, como de fato se observa pela larga banda de absorção entre 600 a 1000 nm mostrada na figura 3.1.

A figura 3.1 mostra então que alterando-se o fluxo de O_2 , nas condições do plasma descrito na tabela 2.2, produz-se óxidos de W com diferentes espectros. Certamente os filmes depositados sobre os menores fluxos de O_2 desviam-se mais da estequiometria WO_3 ou seja, são mais deficientes em oxigênio (subestequiométricos). Este comportamento é bem conhecido e relatado na literatura [40], podendo-se afirmar que variando-se o fluxo de O_2 são produzidos filmes com diferentes composições.

A Figura 3.2 mostra os espectros de transmitância ótica dos filmes de óxido de W depositados pela técnica de *dip coating* sobre substratos de vidro Corning. São mostrados os espectros típicos de filme recém depositados e após o envelhecimento no ar, por cerca de 20 dias.

Verifica-se pela figura, que os filmes recém depositados são azuis, como de fato se observa pela larga banda de absorção na região do vermelho e infravermelho (chamaremos estes filmes de reduzidos). Os filmes envelhecidos tornam-se transparentes em toda região estudada do espectro (chamaremos estes filmes de oxidados).

A seguir serão mostradas as alterações provocadas nestes espectros pelo efeito fotocromico, em função do tempo de irradiação da amostra com luz UV e com o meio químico em que os filmes foram submetidos durante a irradiação.

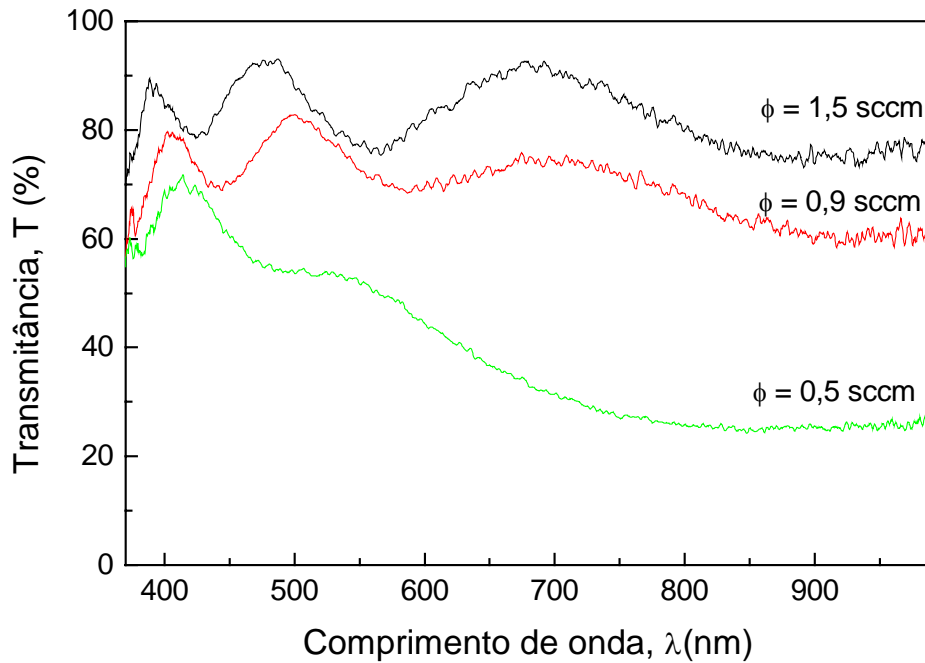


Figura 3.1 – Espectro óptico de filmes depositados pela técnica de *sputtering* sobre substratos de vidro Corning, sob fluxos de oxigênio iguais a 0,5; 0,9 e 1,5 sccm.

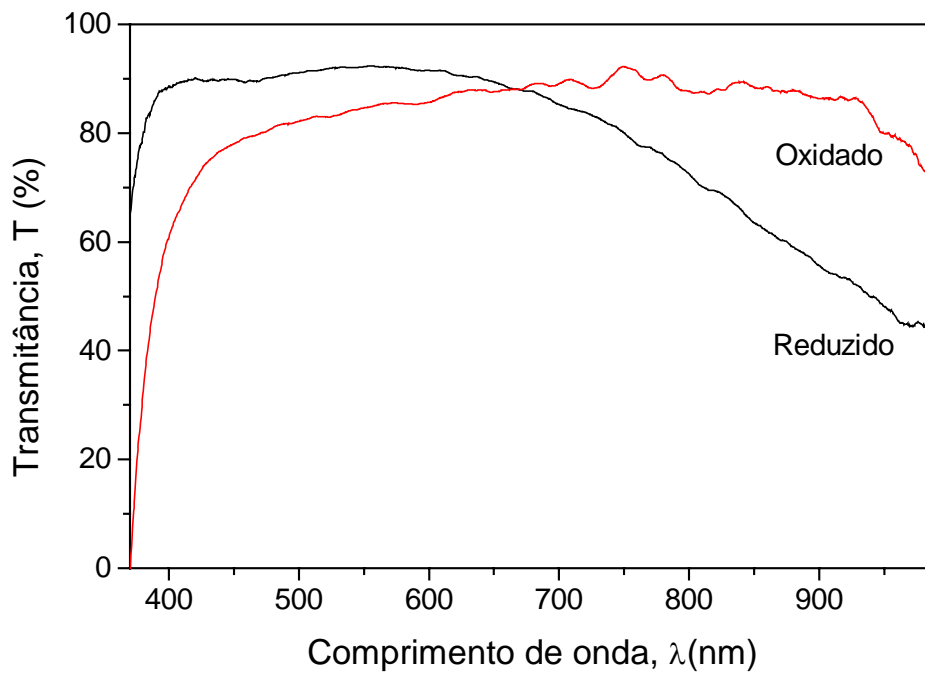


Figura 3.2 - Espectro óptico de filmes nos estados reduzido e oxidado, depositados pela técnica de *dip coating* sobre substratos de vidro Corning.

3.2 Efeito Fotocrômico

3.2.1 – Em filmes depositados por sputtering

3.2.1 a – em função do ambiente químico

A figura 3.3 mostra as variações na densidade ótica em função do comprimento de onda para filmes de mesma composição, (depositados sob fluxo de O_2 igual a 0,9sccm), irradiados em vapor de metanol, etanol e formaldeído, durante diferentes tempos.

Pelos gráficos da figura 3.3, vemos que as variações na densidade ótica, para intervalos de tempo de irradiação UV de até 120 min, são notavelmente dependentes da natureza do ambiente químico, entre os três compostos orgânicos usados. Observa-se que para o filme irradiado em vapor de formaldeído, a DO aumenta progressivamente (o filme torna-se mais escuro) com o tempo de irradiação. Por outro lado, pouca ou quase nenhuma variação em DO é observada quando a irradiação é efetuada em vapores de etanol ou metanol, mesmo após 120 minutos de irradiação. Pode-se então afirmar que entre os três compostos orgânicos a eficiência fotocromica é maior em vapor de formaldeído. Observa-se ainda que na atmosfera de formaldeído, a maior variação relativa em DO ocorre no intervalo de 600 a 990 nm, ou seja, o filme torna-se cada vez mais azulado à medida que aumenta o tempo de irradiação. Nestas e outras figuras, usou-se a notação CD como a abreviação de “como depositado”, significando resultados obtidos antes da amostra ter sido irradiada.

Tendo em vista estes resultados, procurou-se em seguida verificar a dependência do efeito fotocromico com a composição das amostras (obtidas depositando os filmes sob diferentes fluxos de O_2), porém mantendo-se sempre o vapor de formaldeído como ambiente para a irradiação UV.

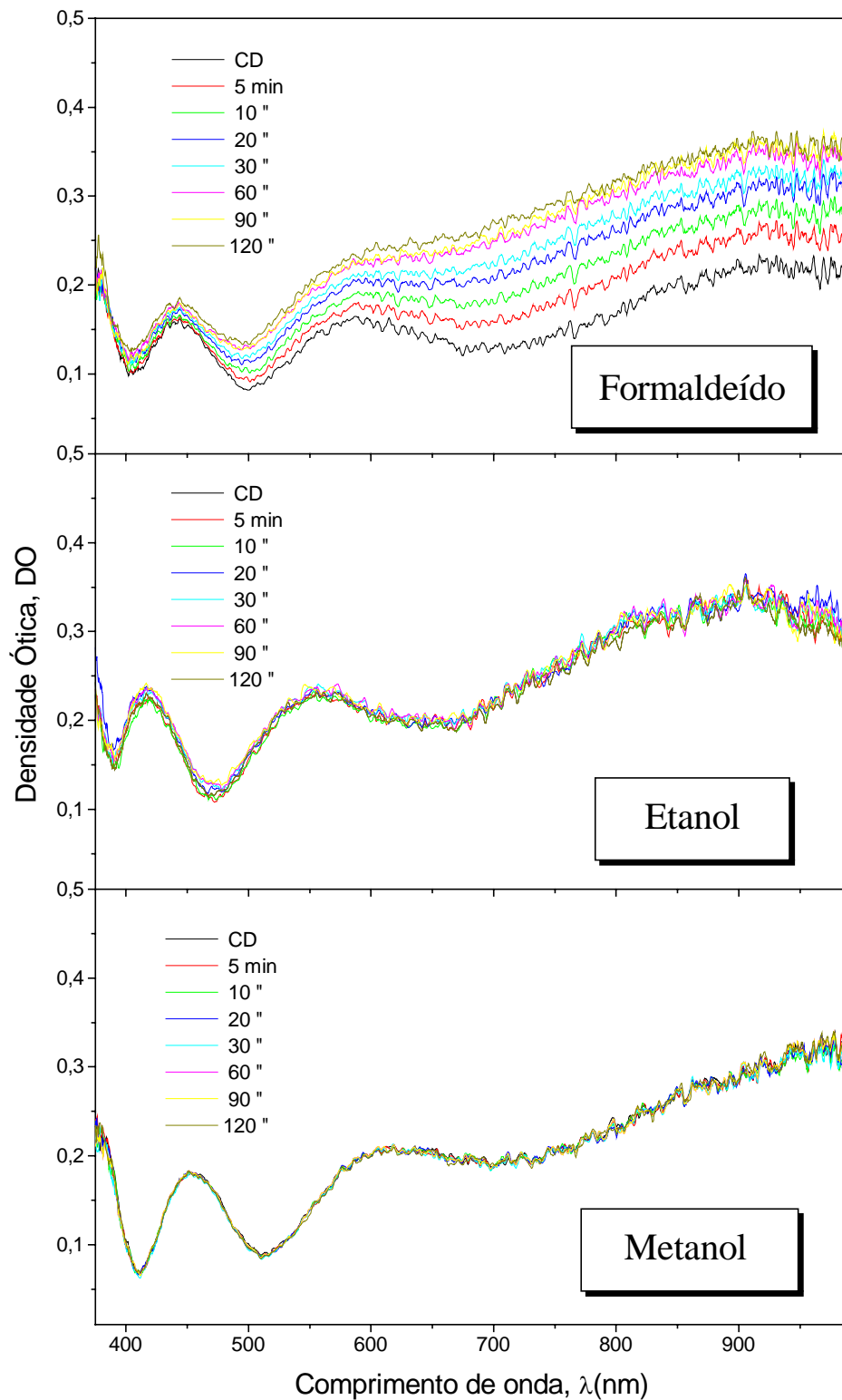


Figura 3.3 – Variação da densidade óptica em função do comprimento de onda, em filmes de óxido de W depositados por *sputtering* sobre fluxo de O_2 igual a 0,9 sccm, irradiados em vapores de metanol, etanol e formaldeído, durante diferentes tempos.

3.2.1.b – em função da composição do filme

A figura 3.4 mostra a variação na densidade ótica em função do comprimento de onda, para filmes depositados por *sputtering* sob fluxos de O₂ iguais a 0,5; 0,9 e 1,5 sccm, irradiados em diferentes tempos em vapor de formaldeído.

Observando-se os espectros da figura 3.4 verifica-se que ocorreram alterações na DO nos três tipos de filme, independente do fluxo de O₂ usado para depositá-lo. Assim, dependendo do meio químico em que a amostra é submetida, o efeito fotocromico parece ocorrer independente da composição dos filmes de óxido de tungstênio.

Analisando-se a variação na densidade ótica (ΔDO) entre o filme não irradiado (CD) e após vários períodos de irradiação, observa-se que após 180 minutos de irradiação com luz UV, quando então o equilíbrio ótico é atingido, parece não haver diferença entre essas variações, para os três tipos de filmes analisados.

De fato, medindo-se a variação em DO, em 920 nm, entre o espectro CD e após 180 minutos de irradiação obtém-se os valores mostrados na tabela 3.1, onde parece não haver nenhuma correlação entre DO e os fluxos Φ (O₂).

Todavia, se observarmos os espectros de transmitância ótica dos experimentos acima, figura 3.5, verifica-se que a variação ΔT na transmitância, segundo os parâmetros descritos atrás, dependendo do fluxo Φ (O₂) com que os filmes foram depositados, tabela 3.1: após o equilíbrio ser atingido, ΔT varia diretamente com o fluxo Φ (O₂).

Tabela 3.1 – Variação na densidade e na transmitância ótica em 920 nm, após 180 min de UV, em função de três filmes depositados por *sputtering* sob fluxo: 0,5; 0,9 e 1,5 sccm.

Fluxo de O ₂ ϕ (sccm)	ΔDO em 920 nm após 180 min de UV	ΔT (%) em 920 nm após 180 min de UV
0.5	0.18	8.0
0.9	0.13	15.6
1.5	0.18	25.1

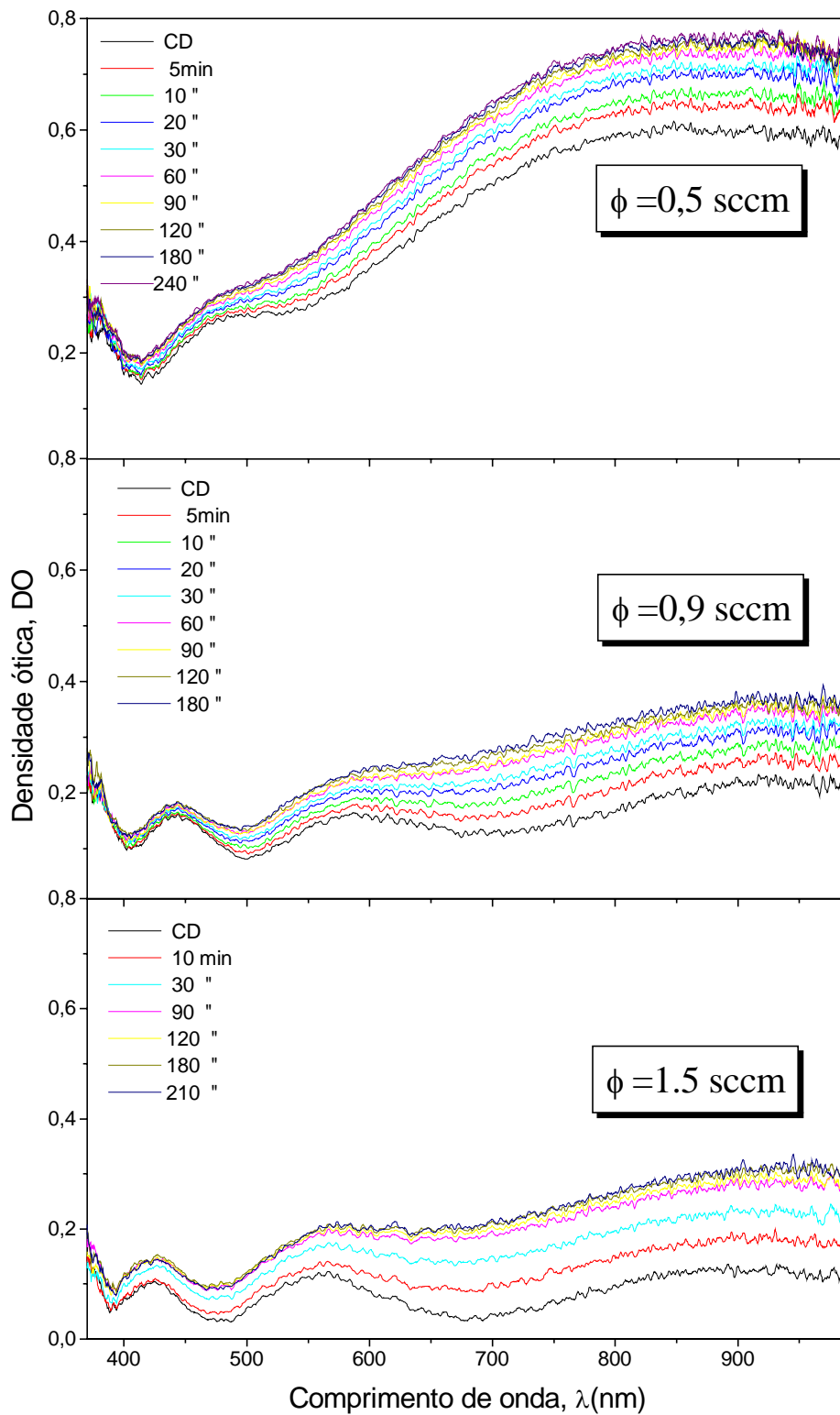


Figura 3.4 – Variação na densidade ótica em função do comprimento de onda para filmes de óxido de W, depositados por *sputtering* em diferentes fluxos: 0,5; 0,9 e 1,5 sccm, irradiados em vapor de formaldeído em diferentes tempos.

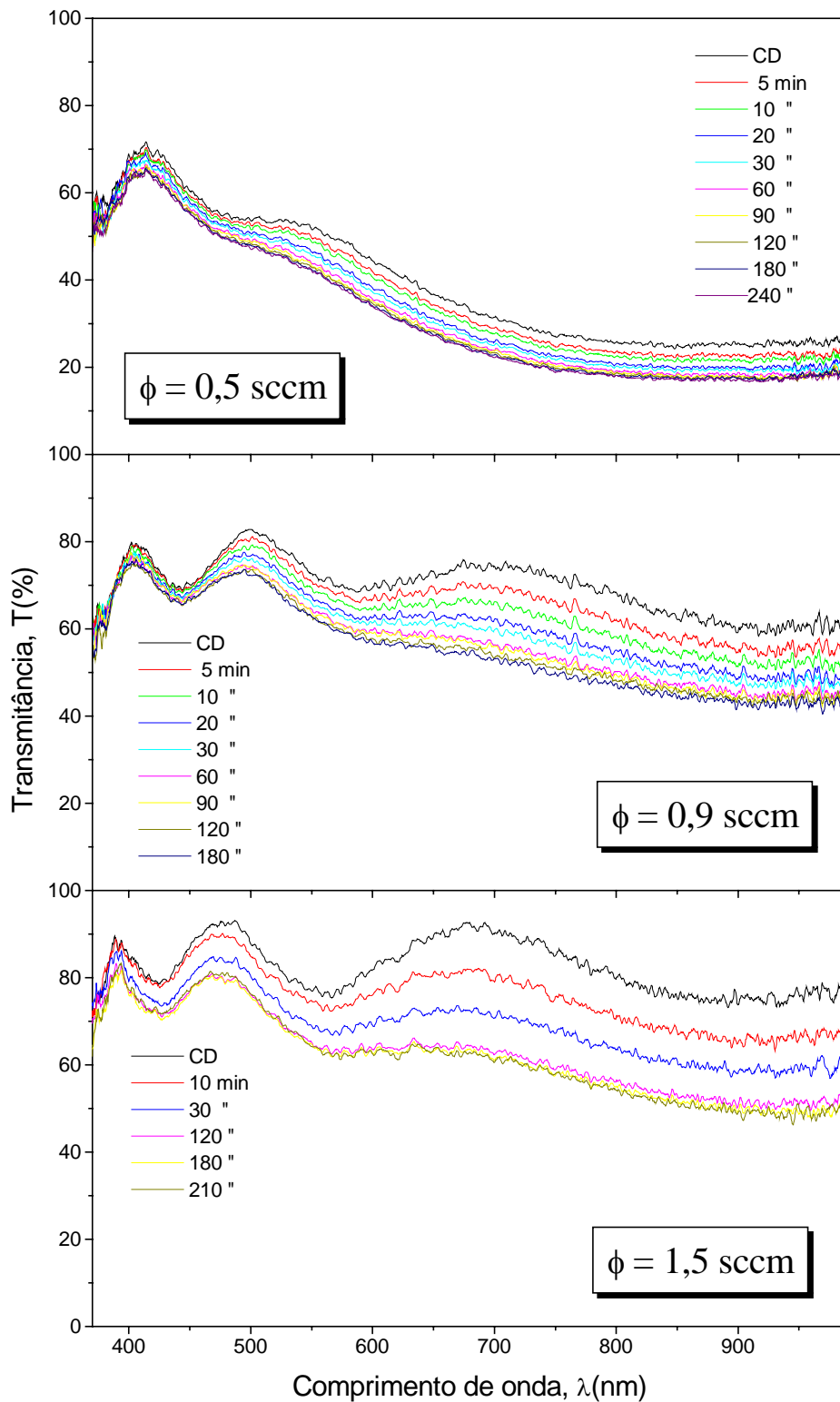


Figura 3.5 –Transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de óxido de W depositados por *sputtering* sob fluxos de O_2 iguais a: 0,5; 0,9 e 1,5 sccm e irradiados com luz UV em diferentes tempos.

3.2.2– Em filmes depositados por *dip coating*

A seguir são mostradas as variações na densidade ótica dos filmes depositados pela técnica de *dip coating*, devidas ao efeito fotocromico, em função do estado de oxidação dos filmes (reduzido e oxidado), do meio em que as amostras foram mantidas para o processo de oxidação (ar e formaldeído) e em função do número de mergulhos, no processo de deposição (espessura do filme).

3.2.2.a – em função do estado de oxidação

A figura 3.6 mostra a variação no espectro da densidade ótica em função dos estados de oxidação (reduzido e oxidado), de filmes de óxido de tungstênio depositados com 3 mergulhos, irradiados com luz UV em vapor de formaldeído, em diferentes tempos de irradiação.

Verifica-se que o efeito fotocromico depende do estado de oxidação do filme, pois se observa que a variação na densidade ótica acima de 400 nm, é sempre maior no filme oxidado que no reduzido, para um mesmo tempo de irradiação UV.

3.2.2.b – em função do meio de oxidação do filme

Na figura 3.7 tem-se um gráfico que mostra a variação da densidade ótica em função do comprimento de onda, para dois filmes de óxido de tungstênio depositados com 5 mergulhos, mas oxidados em diferentes atmosferas químicas: meio ambiente (ar) e vapor de formaldeído. Os filmes foram irradiados com UV em vapor de formaldeído, em diferentes tempos.

Verificou-se que os filmes oxidados em formaldeído são ligeiramente menos transparentes que os oxidado na atmosfera, possuindo uma coloração mais azulada que este último.

Pela Figura 3.7 verifica-se que o efeito fotocromico dos filmes oxidados, também depende do meio em que ocorre a oxidação, pois é visível que a variação na DO com o tempo, é maior no filme mantido em vapor de formaldeído que no ar, em todo comprimento de onda do espectro estudado.

3.2.2.c – em função do número de mergulhos

A Figura 3.8 mostra a variação da densidade ótica para dois filmes de óxido de tungstênio, depositados pela técnica de *dip coating* com 3 e 5 mergulhos e oxidados no ar. Também aqui, os filmes foram irradiados em vapor de formaldeído, por diferentes tempos de irradiação UV.

Observando-se os dois espectros verifica-se, como era esperado, que a variação na DO no filme mais espesso é maior que a do filmes mais fino, em toda região do espectro analisado, ou seja, o efeito fotocromico nos filmes de óxido de W estudados, também depende da espessura.

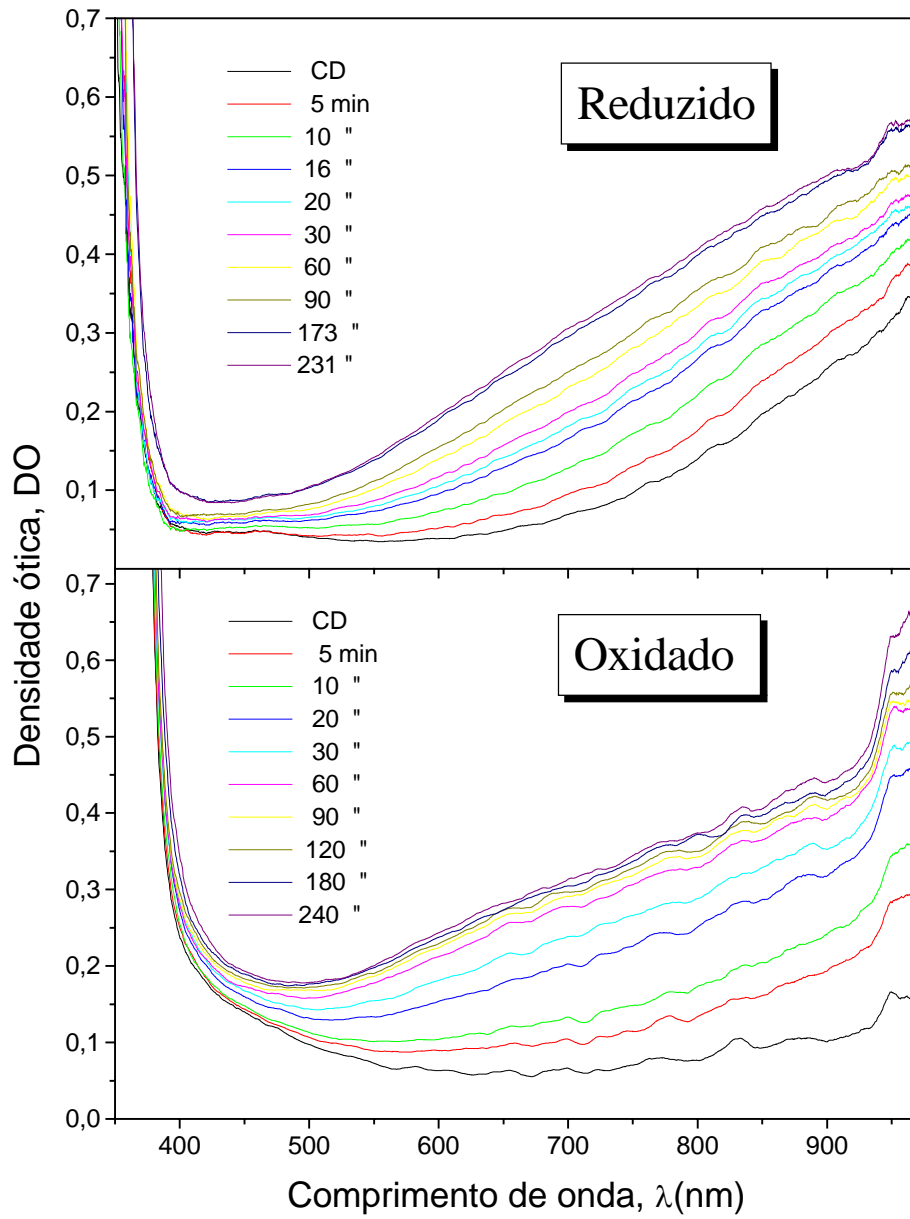


Figura 3.6– Variação na densidade ótica em função do estado de oxidação de filmes de óxido de W, depositados por *dip coating* com 3 mergulhos, e irradiado com luz UV em vapor de formaldeído durante diferentes tempos.

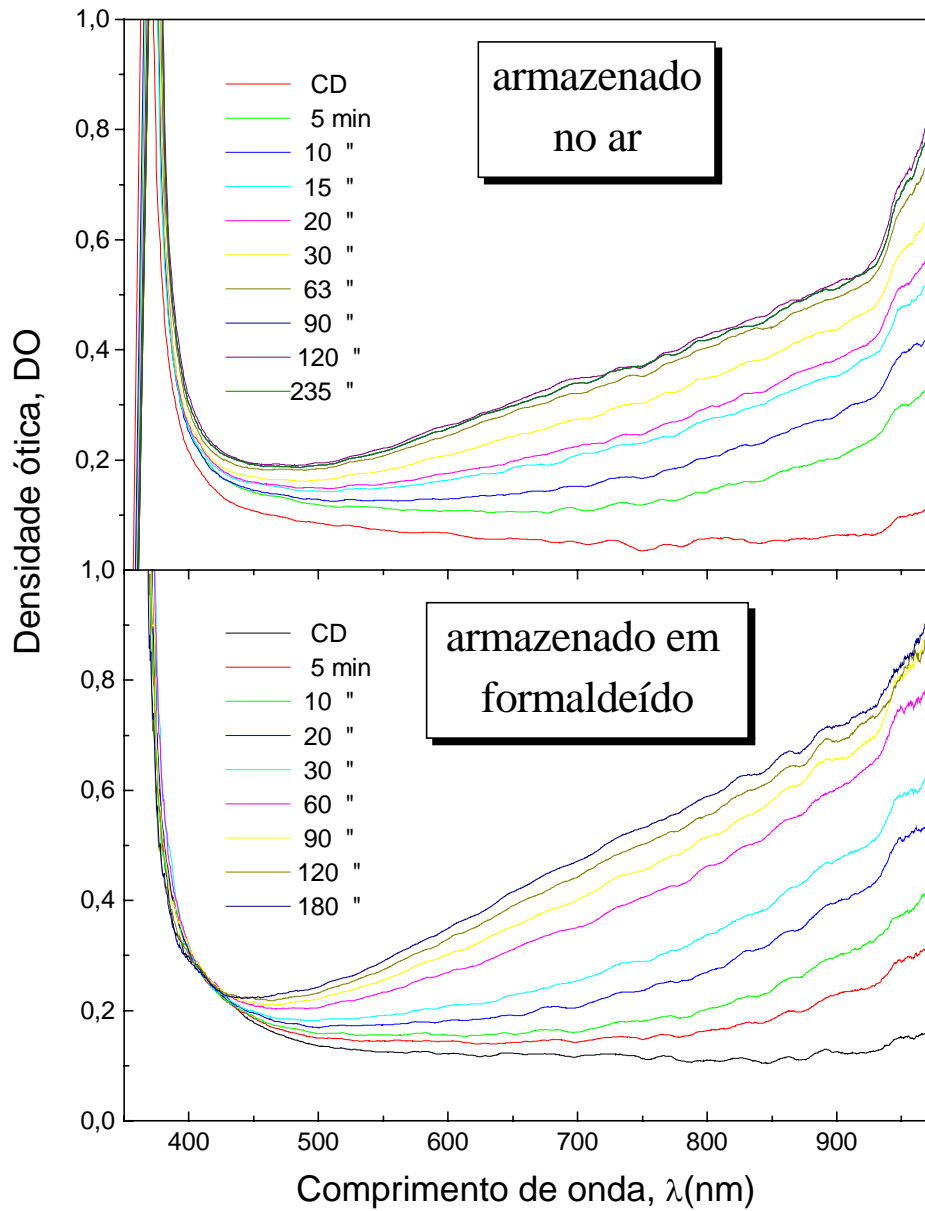


Figura 3.7 – Variação na densidade ótica de filmes de óxido de W, depositados por *dip coating* com 5 mergulhos, em função do meio em que foram oxidados. Irradiação UV em vapor de formaldeído, a diferentes tempos.

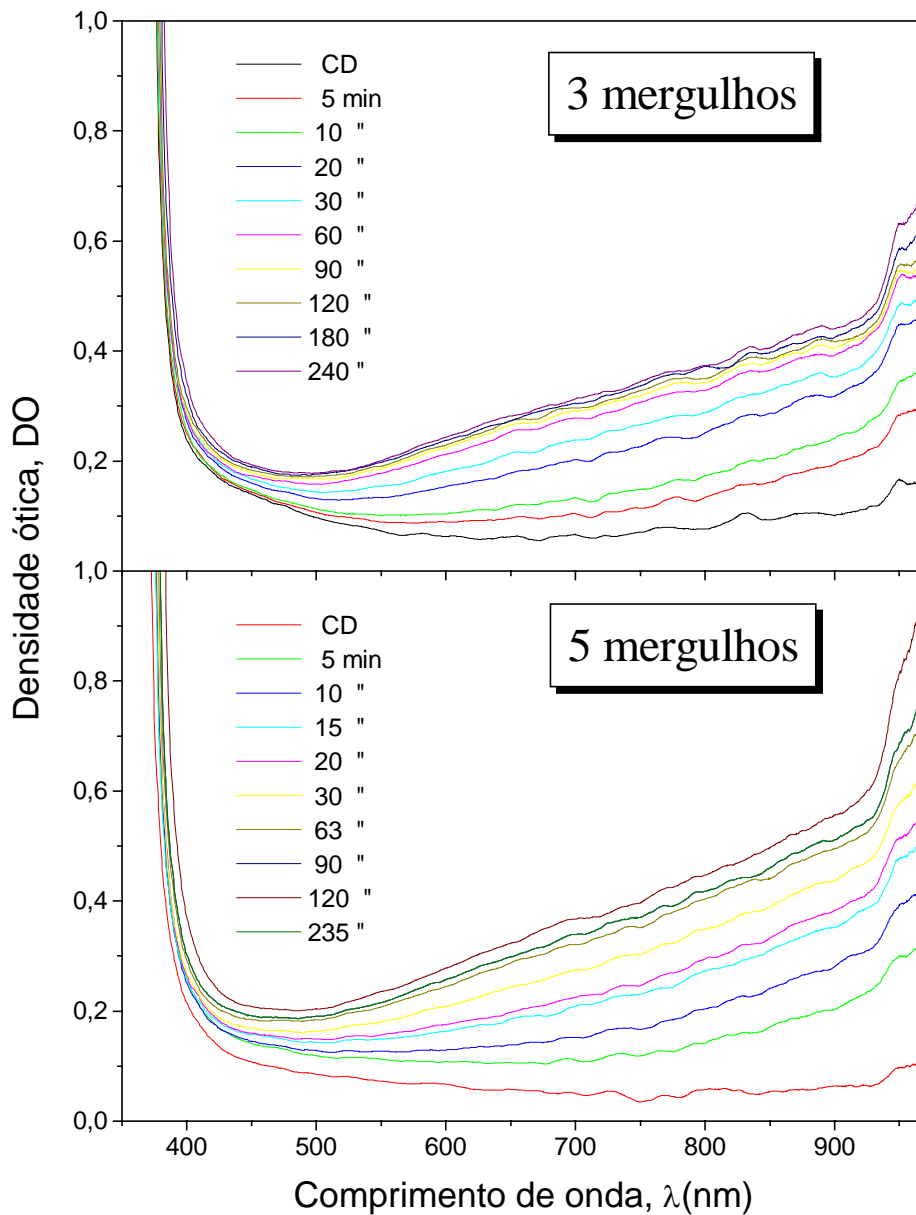


Figura 3.8 – Variação na densidade ótica de filmes de óxido de W depositados por *dip coating* e envelhecidos no ar, em função do número de mergulhos (espessura do filme). Irradiação UV: vapor de formaldeído e em diferentes tempos.

3.3 – Reversibilidade

Todos os resultados mostrados até o momento indicam que após ter sido irradiado em vapor de formaldeído, os filmes depositados tanto por *sputtering* quanto por *dip coating*, apresentam uma banda de absorção na região do vermelho e infravermelho próximo. Como já dissemos, isso resulta num filme com coloração azulada. No entanto, observou-se durante o decorrer dos experimentos, que quando a

fonte de luz UV era retirada, essas amostras tornavam-se mais claras. Em função disso, foi estudado o comportamento ótico destes filmes após terem sido irradiados com a luz UV.

A figura 3.9 (a) e (b) mostram os espectros da transmitância em função do comprimento de onda, para diferentes tempos de clareamento, para um filme de óxido de W depositado por *sputtering* sob fluxo de O_2 igual a 1,5 sccm e para um filme no estado oxidado, depositado por *dip coating* com 3 mergulhos.

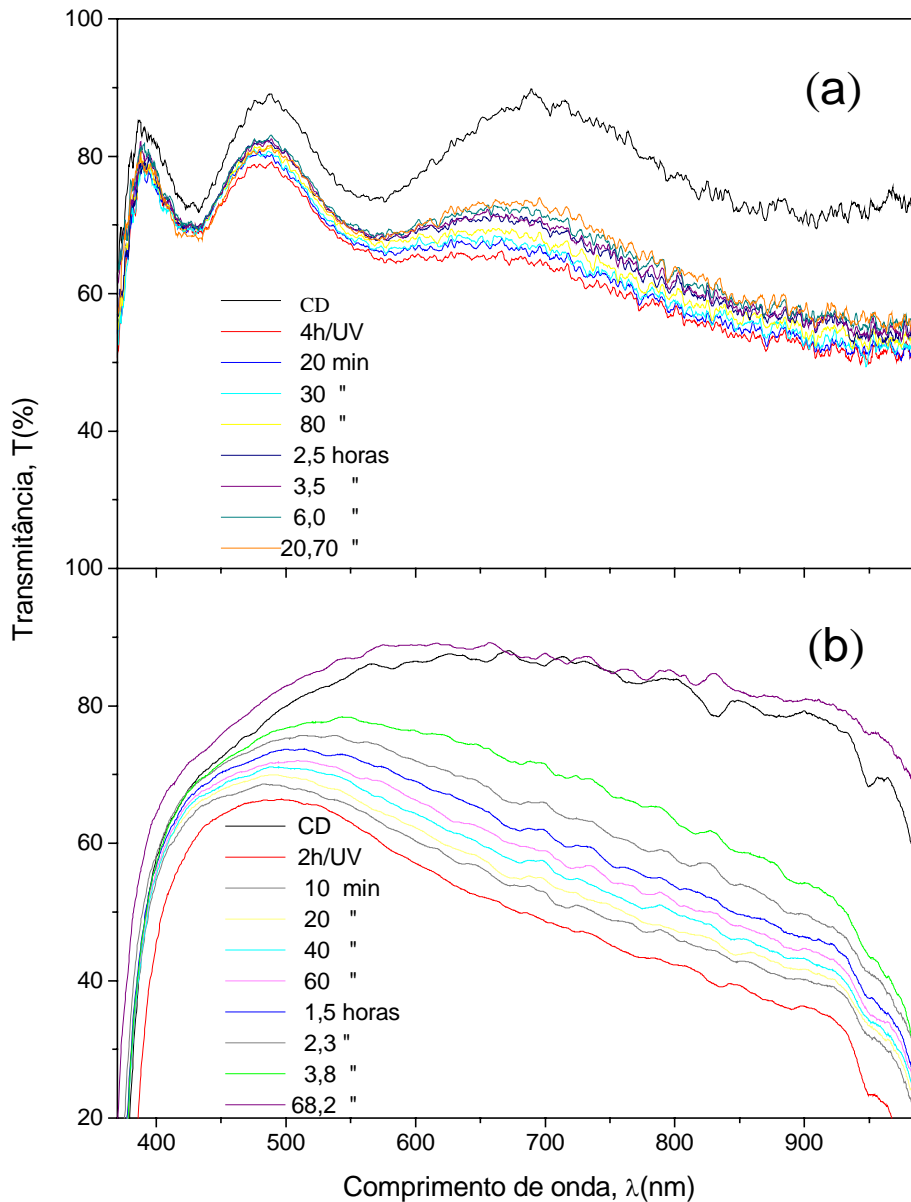


Figura 3.9 – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda e do tempo de clareamento para dois filmes de óxido de W: (a) depositado pela técnica de *sputtering* com fluxo de 1,5 sccm e (b) depositado por *dip coating* com 3 mergulhos. Ambos os filmes foram irradiados em vapor de formaldeído e clareados em O_2

Após a irradiação das amostras em vapor de formaldeído, as medidas de clareamento eram realizadas abrindo-se a câmara do fotoreator, permitindo então a entrada de ar do meio ambiente para seu interior. A partir daí eram feitas as medidas óticas, segundo o método descrito no item 2.3 do capítulo anterior.

Ambas as figuras mostram o espectro de transmitância das amostras antes de serem irradiadas (CD), após algumas horas de irradiação UV (indicadas nas figuras) e em diferentes tempos após a abertura do fotoreator, na fase do clareamento.

Observa-se em ambas as figuras que, de fato, a transmitância ótica aumenta após a abertura do fotoreator. Pela figura 3.9 (a), verifica-se que para o filme depositado por *sputtering*, quase não há variação na transmitância entre 6 e 20,7 horas no ar e que após 20,7 horas o espectro da transmitância não alcança cerca de 50% de seu valor inicial (CD). No entanto, pela figura 3.9 (b) observa-se que para o filme depositado por *dip coating*, em apenas 3,8 horas de contato com o ar, o espectro da transmitância ótica atinge mais que os 50% do inicial. Após 68 horas em contato com o ar, a transmitância ótica do filme praticamente retorna ao seu espectro inicial.

As observações acima nos permite inferir que o filme depositado por *dip coating* apresenta uma reversibilidade fotocromica total, ou seja, neste tipo de filme é possível retornar ao estado ótico inicial, apenas mantendo-o em contato com ar. No entanto, o filme depositado por *sputtering* não parece ser óticamente reversível, já que após 20 horas no ar, a transmitância não chega a ser 50% do valor inicial e sua taxa de variação com o tempo tornou-se muito baixa.

3.4 – Tensão Mecânica

A Figura 3.10 mostra a variação na densidade ótica DO e na tensão mecânica σ , em função do tempo de irradiação UV em vapor de formaldeído, para um filme de óxido de tungstênio, depositado pela técnica de *sputtering* sobre uma laminula de vidro Corning e sob fluxo de oxigênio igual 0,9 sccm.

A densidade ótica foi medida em 632,8 nm e simultaneamente à medida da tensão mecânica, como descrito no item 2.3.2.

Verifica-se pela figura 3.10 que tanto DO quanto a tensão mecânica σ , aumentam proporcionalmente com o tempo de irradiação. Como durante todo o experimento o conjunto filme substrato curva-se continuamente na forma convexa (observada pela face do filme), significa que a tensão mecânica gerada é de compressão, ou seja, o filme se expande no plano do substrato, à medida que é irradiado.

Observa-se que após 4 horas de irradiação UV, foi gerada no filme uma tensão igual a $5,0 \times 10^7 \text{ N.m}^{-2}$, embora a variação na DO seja relativamente pequena (cerca de 0,06). Pode-se ainda distinguir nas curvas DO e σ em função do tempo, duas regiões com inflexões bem distintas: uma indo da origem até cerca de 100 minutos e outra, de 100 a 250 minutos. Como as curvas representam fenômenos físicos independentes, sendo um ótico (DO) e outro mecânico (σ), deve haver uma correlação entre eles. De fato, se considerarmos válido o modelo de injeção de cargas duplas para explicar o efeito fotocromico, reação (1.6), a cada injeção de um fotoelétron corresponderá uma inserção de um próton H^+ . O primeiro portador de

cargas altera o espectro eletrônico (DO) e o segundo dá origem a uma tensão mecânica (σ).

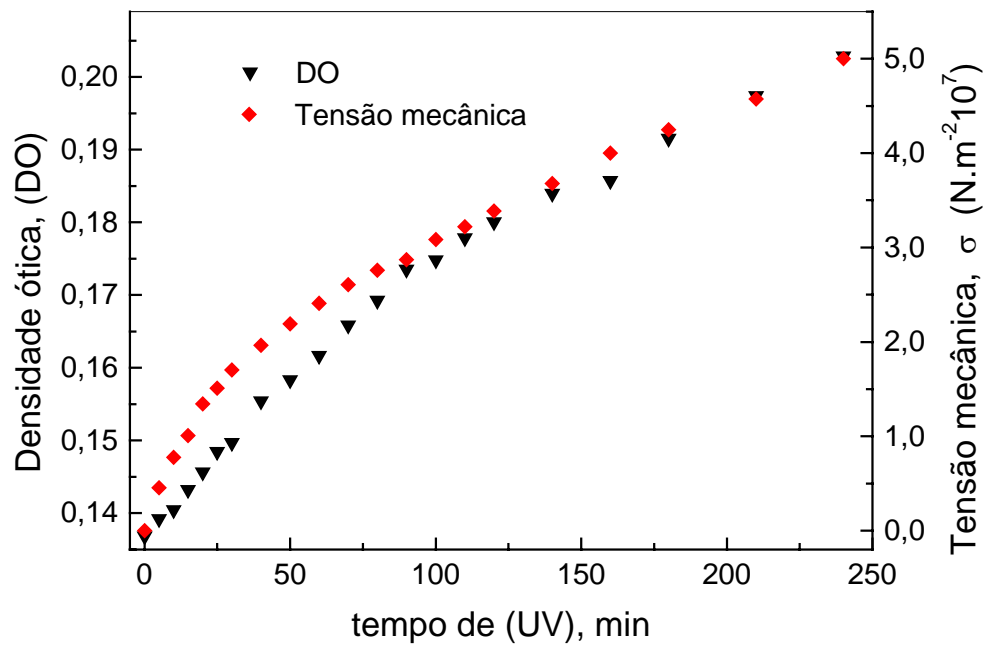


Figura 3.10 - Densidade óptica e tensão mecânica em função do tempo de irradiação UV, de um filme de óxido de tungstênio depositado por *sputtering* sobre uma lamínula de vidro Corning, irradiados em vapor de formaldeído.

4 - DISCUSÃO

4.1 – Formação do Filme

4.1.1 – Nas deposições por sputtering

Conforme comentado no capítulo anterior, diferentes fluxos de O_2 introduzidos na câmara de deposição produzem filmes de óxido de tungstênio com diferentes estequiometrias (composições). Embora não fizemos diretamente nenhuma medida da composição das amostras usadas neste trabalho, este processo de produção de filmes de óxidos metálicos de diferentes composições, é bastante conhecido na literatura. Como exemplo, podemos citar o trabalho de tese de Tersio Cruz [40], onde foram feitos estudos da dependência da composição de filmes de óxido de Mo e dos estados de oxidação dos íons Mo, em filmes depositados por sputtering mantendo-se a pressão e potência de deposição constantes, mas variando o fluxo de oxigênio; do mesmo modo em que foram depositados os filmes de óxido de W deste trabalho

Usando a técnica de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), foi encontrado que a razão das concentrações atômicas oxigênio-molibdênio ($[O]/[Mo]$), aumentava com fluxo de oxigênio do plasma, mostrando que baixos fluxos de O_2 produzem filmes subestequiométricos e que com o aumento do fluxo os filmes tendem a alcançar a estequiometria MoO_3 .

Pela técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) foram encontrados os estados de oxidação do molibdênio em filmes de óxidos de Mo depositados sob fluxo de O_2 iguais a 0,5, 0,6 e 0,7 sccm [40]. Os resultados mostraram que em todas as três amostras foram encontrados íons Mo no estado de oxidação +6. Nas amostras depositadas sob fluxo de O_2 mais baixo (0,5 sccm), foram encontrados íons de Mo também no estado de oxidação +4. Nas amostras depositadas sob fluxo iguais a 0,6 e 0,7 sccm foram encontrados ainda, íons no estado de oxidação +5. No entanto, sob o fluxo de O_2 igual a 0,7 sccm, observou-se predominantemente íons Mo^{+6} . Estes resultados confirmam os estudos de RBS, já que nos óxidos mais subestequiométricos a valência do íon metálico obrigatoriamente deve ser menor que na dos estequiométricos.

Como já foi mostrado no item 3.1.2 do capítulo anterior, os espectros óticos dos filmes de óxido de W por nós depositados, figura 3.1, também mostram uma dependência com o fluxo de oxigênio. Segundo o trabalho descrito acima, podemos inferir que o filme de óxido de W com fluxo igual a 0,5 sccm é o mais pobre em oxigênio quando comparado aos filmes depositados sob fluxos iguais a 0,9 e 1,5 sccm. Assim, esse filme deve, em princípio, conter íons W^{+4} , W^{+5} e W^{+6} . Por outro lado, os filmes depositados sob fluxos iguais a 0,9 e 1,5 sccm devem conter íons nos estados de oxidação W^{+5} e W^{+6} , sendo que no filme de fluxo 1,5 sccm devem predominar os íons W^{+6} .

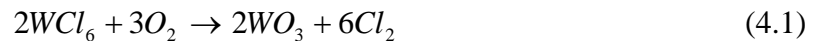
Estas conclusões podem ser ainda corroboradas, se compararmos os espectros óticos dos dois óxidos. É mostrado no estudo com o óxido de Mo acima citado, que o espectro da transmitância ótica do óxido de Mo no intervalo de 350 a 1000 nm, depende fortemente do fluxo de O_2 : filmes depositados sob baixos fluxos

apresentam uma baixa transmitância ótica, que cresce com o aumento do fluxo de O_2 , exatamente como obtivemos para os filmes de óxidos de W que depositamos, figura 3.1.

Resumindo podemos concluir que os filmes de óxidos de W que depositamos por *sputtering* reativo, variando o fluxo de O_2 , resultaram em óxidos do tipo WO_{3-x} , onde o valor de x decresce com o aumento do fluxo de O_2 . Pode-se ainda inferir que os estados de oxidação dos íons de W na rede do óxido variam com o fluxo de O_2 , e que os estados +4, +5 e +6 devem ser encontrados nos óxidos mais subestequiométricos (aqueles depositados sob menores fluxos), enquanto que o estado +6 deve ser predominante nos filmes próximos ao estequiométrico.

4.1.2 – Nas deposições por dip coating

Como já comentado no capítulo 1, a deposição por uma rota química de filmes de óxidos de W do tipo HWO_3 , seguiu os procedimentos propostos por Habib e Glueck [34]: a reação de WCl_6 com o oxigênio dissolvido no solvente resulta na formação de Cl_2 e óxido WO_3 , segundo a reação abaixo:



Por sua vez, o gás clorídrico formado na reação acima reage com o solvente, o álcool propanol-2, formando um composto cloral e liberando hidrogênio:



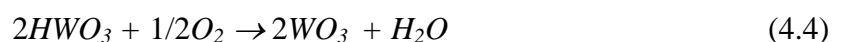
O hidrogênio produzido reduz o WO_3 formado na reação (4.1), resultando no composto HWO_3 :



Assim, a solução precursora usada na deposição dos filmes é composta de uma solução de HWO_3 em meio cloral e alcoólico.

Quando depositados pela técnica de dip coating, os filmes são de uma coloração azul escuro, como mostra o espectro ótico da figura 3.2, devendo então apresentar a composição HWO_3 , relacionada ao estado de oxidação +5 dos íons de W.

No entanto, se após a deposição o filme for armazenado no meio ambiente, verifica-se um clareamento do mesmo, como mostrado na figura 3.2. Acreditamos que ocorra um processo de oxidação do filme, conforme a reação:



É provável também que a água fique incorporada ao filme, resultando no composto $WO_3 \cdot nH_2O$.

4.2 – Fotocromismo

As figuras 3.3 a 3.8 mostram os resultados obtidos no estudo do efeito fotocromico em filmes de óxidos de W do tipo WO_{3-x} , depositados por *sputtering* e em filmes de HWO_3 depositados por *dip coating*.

O fenômeno foi estudado através da análise das variações na DO dos espectros eletrônicos, em função do tipo ou natureza do filmes (as duas citadas acima), sua composição, sua espessura (nos depositados por *dip coating*), do tempo de irradiação UV e da natureza da atmosfera química em que os filmes foram irradiados. Passamos a discutir abaixo os resultados encontrados, descritos no capítulo anterior.

4.2.1 – Em função da atmosfera química

Como discutido na Introdução, o efeito fotocromico ocorre desde que haja inserção de elétrons e prótons para o interior do filme, provenientes de moléculas contendo H, adsorvidas na superfície do filme. A natureza ou tipo destas moléculas influencia na eficiência do efeito, pela maior ou menor capacidade de liberação daquelas cargas. Assim, iniciamos nossos experimentos verificando o efeito de três diferentes compostos orgânicos (etanol, metanol e formaldeído) na resposta fotocromica.

Como comentado no item 3.2.1, podemos ver pela figura 3.3 que a variação no espectro da densidade ótica de um filme de óxido W depositado por *sputtering*, sob fluxo de O_2 igual a 0,9 sccm, e irradiados em diferentes tempos, depende do tipo de composto orgânico injetado na forma de vapor para o interior do fotoreator.

Os resultados da figura mostram que efetivamente a variação na DO (efeito fotocromico) depende do ambiente químico, pois quando o filme é irradiado em vapor de formaldeído durante um certo tempo, a variação da DO é muito maior que a obtida em vapor de metanol ou etanol, durante o mesmo tempo de irradiação. Em vapor de etanol, percebe-se apenas uma pequena variação em DO, mesmo após 120 minutos de irradiação UV, enquanto que em metanol ela é desprezível.

Este comportamento pode ser explicado, considerando-se os argumentos de Kuboyama, Hara e Kai [7], que mostram que a distinção entre esses três compostos orgânicos está nas intensidades das ligações com o carbono. O formaldeído (CH_2O) que é um aldeído, tem o H ligado diretamente ao carbono na estrutura O-C-H, como mostrado na figura 4.1(c). Como a ligação C-O é mais forte que a ligação C-H, o H pode ser facilmente liberado quando essa molécula é oxidada por um buraco foto gerado. Entretanto, no caso do metanol (CH_3OH) observa-se que é o radical aquila (CH_3) que está ligado diretamente ao grupo O-H, figura 4.1(a). Segundo os autores acima, podemos inferir que o maior desempenho fotocromico em vapor de formaldeído deve-se a maior facilidade de se destacar prótons H^+ desse composto, visto que a ligação entre os seus dois átomos de hidrogênio e o carbono na estrutura O-C-H, é mais fraca que a ligação entre o radical aquila e o grupo O-H no metanol. No etanol (CH_5OH), o radical etil (C_2H_5) é que está ligado ao grupo O-H, e os íons H^+ podem ser retirados mais facilmente deste radical que do CH_3 . Assim o efeito

fotocrômico é maior em vapor de etanol que de metanol. Estes resultados concordam com os observados em [15], no estudo do efeito fotocrômico em filmes finos de MoO_3 .

Tendo em vista estes resultados, decidimos estudar a dependência do efeito fotocrômico como outros parâmetros dos filmes, fazendo-se as irradiações UV somente em vapor de formaldeído.

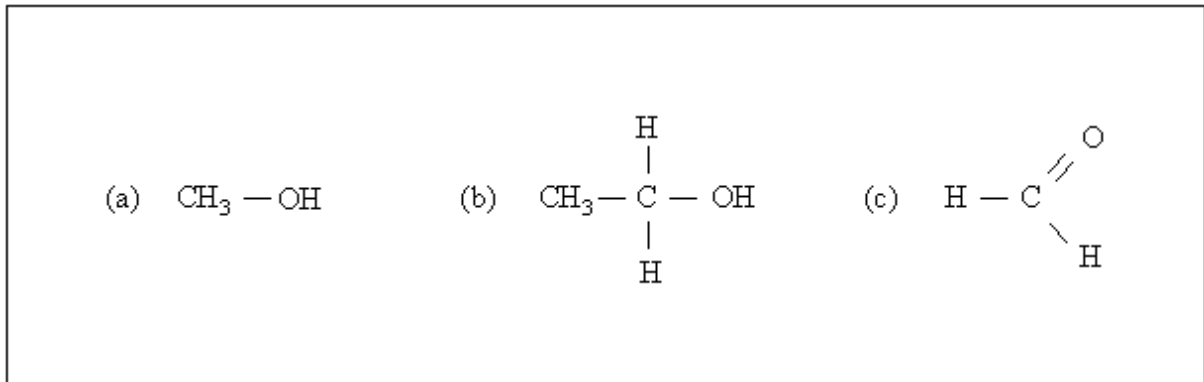


Figura 4.1 – Estrutura química dos compostos orgânicos usados como doadores de H^+ : (a) metanol, (b) etanol e (c) formaldeído.

4.2.2 – Em função da composição do filme (fluxo de O_2)

As figuras 3.4, 3.5 e a tabela 3.1, mostram os resultados da variação da DO e da transmitância ótica T, para filmes de diferentes composições (deposições sob diferentes fluxos), quando irradiados em vapor de formaldeído.

Observa-se que as variações de T e de DO, dependem do fluxo com que os filmes foram depositados. Pela figura 3.5 vê-se que a variação em T, após um certo tempo de irradiação UV, aumenta com o fluxo de O_2 , ou seja, o efeito fotocrômico parece depender da composição dos óxidos. Até onde sabemos, não existe na literatura um estudo sistemático do efeito fotocrômico em diferentes meios químicos, para filmes do tipo WO_{3-y} depositados por *sputtering* reativo. Todavia, em [41] é mostrado que a eficiência fotocrômica diminui exponencialmente com o aumento da razão O_2/W em filmes depositados por esta técnica, e irradiados no ar. Outras informações são encontrados num estudo em filmes do tipo H_xWO_y , depositados por evaporação e *sputtering* [27].

O fato do efeito fotocrômico depender da estequiometria ou composição do filme, segundo nosso ponto de vista, pode estar relacionado com os estados de oxidação dos íons de W no filme a ser irradiado. Conforme discutido no item 4.1, filmes subestequiométricos apresentam uma alta densidade de íons W^{+5} misturados a uma baixa densidade de íons W^{+6} . À medida que a composição do filme tende a estequiometria WO_3 , estas densidades invertem-se.

Quando um filme de óxido de W é irradiado com luz UV, íons W^{+5} são formados, gerando centros de absorção ótica, conforme discutidos no item 1.2. O processo continua até um limite, quando cargas eletrônicas e iônicas não mais puderem ser fototransferidas das moléculas adsorvidas, para o interior do filme. Se a composição do filme é estequiométrica ou próxima à composição WO_3 , a grande maioria dos íons de tungstênio são do tipo W^{+6} , com os íons W^{+5} em minoria. Assim,

quando um filme dessa espécie é irradiado com luz UV, uma alta densidade de íons W^{+5} pode ser gerada pela redução dos íons W^{+6} , conforme a reação (1.5), gerando então um grande número de centros absorvedores. Por outro lado, filmes subestequiométricos apresentam uma baixa densidade de íons de W no estado +6 e uma grande densidade de estados +5, de forma que a irradiação UV não pode gerar uma alta densidade deste tipo de centros absorvedores, pela oxidação dos íons W^{+6} .

Desta forma, a variação na absorvância ΔDO entre um filme não irradiado e após sua irradiação UV, é alta nos filmes mais estequiométricos e baixa nos mais subestequiométricos, conforme mostram as figuras 3.4 e a tabela 3.1.

Isto também explica o fato da variação na transmitância ótica ΔT , aumentar com o fluxo de O_2 , tabela 3.1 e figura 3.5. Como ΔT é a diferença entre a transmitância do filme antes de ser irradiado e após um tempo t de irradiação UV, é de se esperar que seu valor seja menor para filmes que, antes mesmo de serem irradiados apresentem baixos valores de T, ou seja, foram depositados sob baixos fluxo de O_2 .

Embora não tenhamos encontrado na literatura estudos sobre a dependência da eficiência fotocromica com a estequiometria do óxido de W, em filmes depositado por *sputtering* reativo, ela foi observada em filmes amorfos depositados por evaporação térmica [23]: filmes com uma alta absorção no vermelho-infravermelho (deficientes em oxigênio) foram obtidos evaporando-se o pó do óxido sobre o substrato a 420 °C. Os filmes foram em seguida oxidados pelos processos: envelhecimento no ar, em solução de H_2O_2 a temperatura ambiente e a 60 °C, e por tratamento térmico a 450 °C. Observou-se que a eficiência fotocromica (ou ΔDO) aumenta na mesma seqüência dos tratamentos das amostras. Este comportamento foi interpretado como decorrente da oxidação progressiva do óxido de W.

4.2.3 – Em função do estado e meio de oxidação (para *dip coating*)

Os resultados apresentados nos itens 3.2.2.a e 3.2.2.b do capítulo anterior mostram que variação na densidade ótica dos filmes depositados por *dip coating* e de mesma espessura, depende tanto do estado de oxidação inicial da amostra (reduzido e oxidado), quanto do meio em que a amostra foi armazenada (ar e formaldeído), antes de ser irradiada.

A figura 3.6 mostra que o filme reduzido (de cor azulada) apresenta uma menor variação na densidade ótica que a obtida no filme oxidado (de cor clara), para os mesmos tempos de irradiação UV. Deve ser lembrado que ambos os filmes foram irradiados em vapor de formaldeído.

A explicação para este efeito é a mesma discutida acima para os filme depositados por *sputtering*, ou seja, a variação na DO está diretamente relacionada a densidade inicial dos íons W^{+5} no óxido, que certamente deve ser maior no filme azulado que no claro, gerando então menos centros absorvedores que o filme oxidado sob o mesmo tempo de irradiação UV.

Na figura 3.7, que mostra a dependência do efeito fotocromico com o meio de armazenamento dos filmes antes de serem irradiados, se observa que o armazenado em vapor de formaldeído mostra maiores variações na DO que quando armazenado no ar. É interessante observar que os espectros dos dois filmes, antes da irradiação, são muito semelhantes entre si, não apresentando nenhuma banda de

absorção na região vermelho-infravermelho. Visualmente eles são transparentes, podendo ser classificados como oxidados.

Acreditamos que estes resultados possam ser explicados, pelas seguintes considerações:

Quando armazenado em vapor de formaldeído, existe uma grande impregnação desse composto, tanto na superfície do filme quanto nas suas primeiras camadas. Isto deve facilitar significativamente a fotoinserção de prótons H^+ para o interior do filme, pela irradiação UV, aumentando então a eficiência fotocromica. Além disto, ao ser armazenado em vapor de formaldeído, diminui-se a probabilidade da adsorção de água na superfície do filme, que conforme discutido na Introdução, gera radicais OH^\bullet que podem recombinar-se com o próton fotodestacado ou até mesmo oxidar os íons W^{+5} . Ambos os fatos diminuiriam a eficiência fotocromica [23].

Por outro lado, quando armazenado no ar, ocorre tanto uma oxidação do filme, que em princípio aumentaria a eficiência fotocromica (como mostrado na figura 3.6), mas haveria uma maior adsorção de moléculas de água na sua superfície, que, pelo mecanismo discutido atrás, tende a abaixar esta eficiência. Os dois mecanismos competem entre si, e os resultados indicam que o efeito detrimental da água é maior.

Assim, a densidade de centros de absorção ótica estáveis, gerados por irradiação UV, deve ser maior no filme armazenado em formaldeído que no ar, resultando então numa maior eficiência fotocromica.

4.2.4 – Em função do tempo de irradiação UV

Podemos facilmente observar nos gráficos referentes ao efeito fotocromico apresentados no capítulo anterior, que sempre existe uma variação na transmitância ou na DO devido ao tempo de irradiação UV. Observa-se ainda que, tanto nos filmes depositados por *sputtering* quanto nos depositados por *dip coating*, tempos de irradiação UV além de cerca de 200 minutos provocam pouca ou nenhuma variação em T ou na DO, para quaisquer que sejam os outros parâmetros em que o experimentos tenham sido realizados. De acordo com essas observações, decidimos analisar as variações em DO em função do tempo de irradiação UV, em um comprimento de onda fixo.

Na figura 4.2 são mostradas as variações na densidade ótica, ΔDO , em 920 nm, para diferentes tempos de irradiação UV, obtidas dos espectros mostrados da figura 3.4, ou seja, para filmes de óxidos de W depositados por *sputtering* reativo sob diferentes fluxos de O_2 , ou seja, em filmes de diferentes composições.

Observa-se que os três tipos de filmes tem o mesmo tipo de comportamento: há uma grande variação em ΔDO nos primeiros minutos de irradiação seguindo para uma estabilização. Esta mesma dependência entre ΔDO e o tempo de irradiação, tem sido sistematicamente observada em filmes de óxidos de W amorfos obtidos por evaporação térmica [23,42]. A explicação dada pelo autor é que à medida que elétrons e prótons são fotoinseridos na rede do óxido o número de sítios W^{+6} que podem ser reduzidos vai diminuindo, até um limite. Os diversos parâmetros que influenciam estas fotoinserções caracterizam a cinética do processo.

Analisando a figura 4.2, observa-se que, como esperado, a maior variação na densidade ótica ocorre para o filme depositado sob maior fluxo de O_2 , (1,5 sccm). No entanto, o filme depositado sob menor fluxo, (0,5 sccm) mostra uma

variação maior na DO que o filme depositado com fluxo intermediário (0,9 sccm). Este resultado é inesperado, embora já tínhamos observado um comportamento semelhante no estudo do fotocromismo em filmes de óxido de Mo [43].

Na figura 4.3 (a) e (b) são mostradas as variações na densidade ótica ΔDO (também em 920 nm) em função do tempo de irradiação UV, para filmes depositados por *dip coating*, quando sob diferentes estados iniciais de oxidação e quando sob diferentes meios químicos de armazenamento. ΔDO foi calculada dos espectros de DO mostrados nas figuras 3.6 e 3.7, respectivamente.

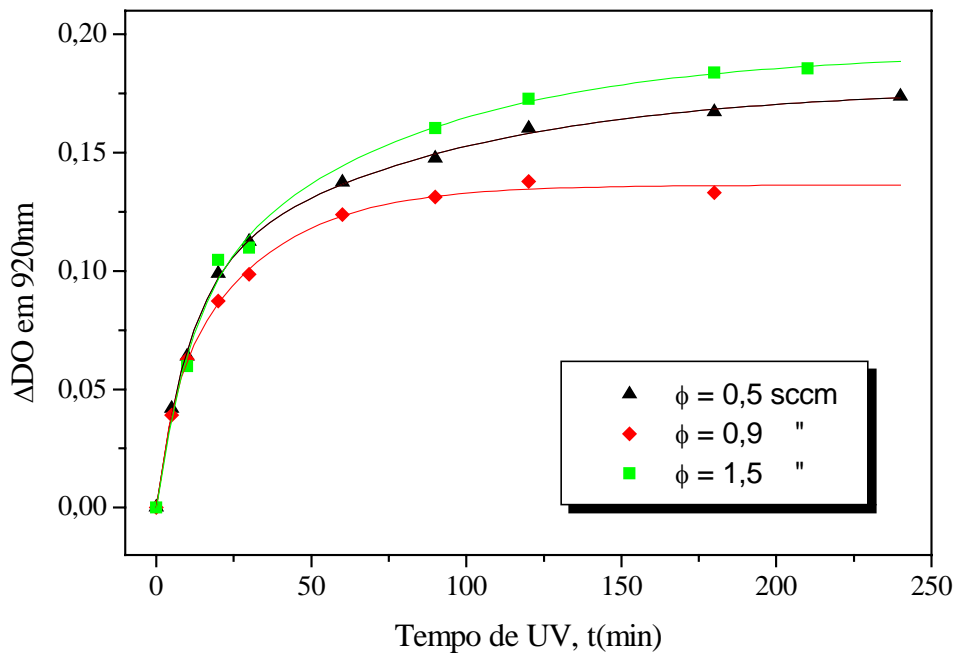


Figura 4.2 – Variação na DO observada em 920 nm, para filmes depositado por *sputtering* sob fluxos de O_2 de 0,5; 0,9 e 1,5 sccm e irradiados em vapor de formaldeído, em função do tempo de irradiação UV. Dados obtidos da figura 3.4.

O comportamento geral das curvas é o mesmo observado na figura 4.2 acima. A figura 4.3 a mostra ainda que, como nos filmes depositados por *sputtering*, a eficiência fotocromica é bem maior no filme oxidado no ar que no reduzido (recém depositado).

A explicação do comportamento é a mesma anterior: no filme reduzido há uma maior densidade de estados W^{+5} que no oxidado. Porém, isto não se deve a deficiência de oxigênio no óxido, mas sim pelo composto formado, HWO_3 , em filmes no estado reduzido, onde o estado de oxidação do W é +5.

As curvas indicam ainda que as cinéticas de fotoinserção são diferentes para os dois tipos de filmes, já que mesmo após 180 min a DO no filme reduzido ainda não estabilizou.

Pela figura 4.2 (b), vê-se que a partir de 35 minutos de irradiação, a variação em DO é maior no filme armazenado em vapor de formaldeído que no ar, um comportamento que explicamos no item 4.2.3 acima. Todavia, não sabemos explicar a

inversão em ΔDO em função do meio de armazenamento, ocorrida até os 35 minutos de irradiação.

Todos os pontos das figuras 4.2 e 4.3 puderam ser ajustados com curvas do tipo exponencial associada, com equações do tipo:

$$\Delta DO = A_1(1 - e^{-t/a}) + A_2(1 - e^{-t/b}) \quad (4.5)$$

onde A_1 , A_2 , a e b são constantes, e t o tempo de irradiação UV.

Pela equação acima podemos interpretar a variação em DO no escurecimento dos filmes, como devida a dois centros distintos de absorção ótica. Resultados semelhantes foram obtidos para a cinética de clareamento do efeito fotocromico em filmes de óxido de W, onde o decréscimo da absorvância em função do tempo de permanência do filme em atmosfera de oxigênio, foi ajustado como a soma de duas exponenciais decrescentes. Os autores interpretam a função como uma descrição da existência de dois tipos de centros de absorção ótica, os localizados nas superfícies internas dos grãos do filme poroso e os localizados no interior de cada grão [44].

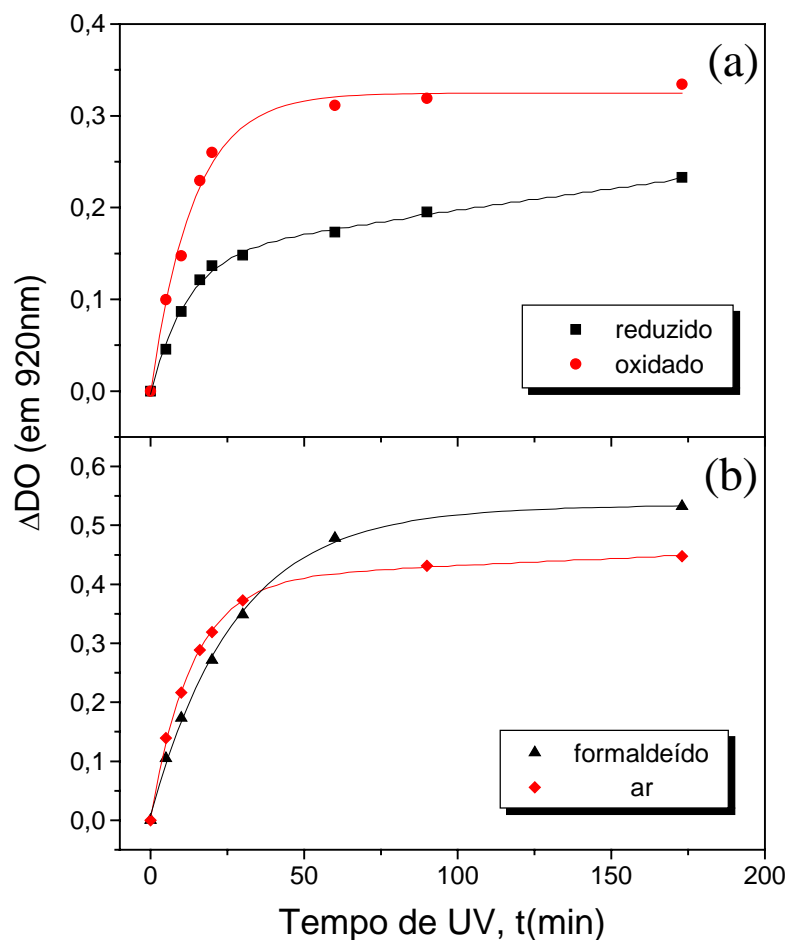


Figura 4.3 – Variação na densidade ótica em 920 nm em função do tempo de irradiação UV para filmes depositados por *dip coating*: (a) nos estados oxidado e reduzido e (b) armazenados em vapor de formaldeído e ar. Todas as irradiações foram realizadas em vapor de formaldeído.

4.2.5 – Em função da espessura (para *dip coating*)

Nos filmes depositados por *dip coating* observamos uma dependência da DO com a espessura do filme, como mostrada na figura 3.8. Os resultados mostram que filmes depositados com 5 mergulhos apresentam maiores variações na densidade que os depositado com 3 mergulhos.

Acreditamos que a dependência de DO com a espessura do filme esteja relacionada com a densidade volumétrica dos centros de absorção ótica. Como a potência da radiação UV sobre a amostra e sua área iluminada pela fonte de luz do espectrofotômetro eram mantidas fixas, as alterações na absorção ótica de filmes preparados variando-se apenas suas espessura, devem-se a variação na densidade volumétrica dos centros absorvedores, que aumentam com a espessura, mais especificamente com o número de íons W^{+5} por unidade de volume do filme, formados pela fotoinserção de cargas.

O aumento em ΔDO com a espessura devido ao efeito fotocromico, tem sido relatado na literatura para filmes de óxidos de W amorfos e cristalinos, depositados por evaporação térmica [15].

4.2.6 – Em função da natureza do filme

Os filmes de óxido de W analisados nesse estudo foram, como visto, depositados ou por *sputtering* ou por *dip coating*, o que resulta em filmes de naturezas diferentes. Os depositados por *sputtering* são óxidos de W deficientes em oxigênio, de composição geral WO_{3-y} . Os depositados por *dip coating* tem inicialmente a composição HWO_3 , mas com o envelhecimento devem alterar-se para $H_xWO_{3.n}H_2O$. Além disto, é de se supor que outras propriedades físicas como a densidade e a condutividade elétrica, sejam diferentes nestes dois tipos filmes de filmes, resultando em respostas fotocromicas distintas.

De fato, os resultados apresentados nesse trabalho mostram que as variações nas densidades óticas, decorrentes do efeito fotocromico, são diferentes para filmes de naturezas distintas. Verifica-se que nos filmes depositados por *dip coating* ΔDO é sempre 3 a 4 vezes maior que aquelas apresentadas pelos filmes depositados por *sputtering*. Ou seja, a eficiência fotocromica é fortemente dependente da natureza dos filmes de óxidos de W estudado.

4.3 – Reversibilidade (clareamento)

Os resultados apresentados no item 3.3 do capítulo anterior mostram que após ter sido irradiado, ao se abrir a câmara do fotoreator para o ar, os filmes começam a clarear. A figura 3.9 mostra que, de fato, os espectros de transmitância ótica dos filmes, obtidos tanto por *sputtering* quanto por *dip coating*, tendem a retornar novamente ao inicial, apresentado pelo filme antes da irradiação UV. Este efeito de clareamento espontâneo, pode ser visto como uma reversibilidade do

efeito fotocromico, que pode ter grande importância quando se pensa no uso de dispositivos.

Como foi observado, no filme depositado por *dip coating* a reversibilidade ótica foi total, enquanto que o depositado por *sputtering*, apenas parcial.

Não existe na literatura muitos estudos sobre o processo de clareamento espontâneo de filmes coloridos fotocromicamente, mas todos concordam que ele ocorre quando o filme é colocado num meio oxidante. Assim, tem sido estudado o clareamento de filmes de óxidos de W, em atmosfera de oxigênio à temperatura ambiente [13,44] e aquecido [45] (apenas citado); em solução de H_2O_2 e $Fe_2(SO_4)$ [46] e no ar [41].

Todos estes trabalhos concordam que o clareamento ocorre devido a reação do oxigênio com o filme, mais exatamente com a oxidação do composto H_xWO_3 por O_2 presente no meio oxidante, resultando em H_2O .

Assim, quando um filme já irradiado é exposto ao ar, o oxigênio presente oxida os íons W^{+5} produzidos pela irradiação UV, gerando íons W^{+6} e água, segundo a reação 4.4. Este processo equivale a eliminação dos centros de cores criados no escurecimento fotocromico, resultando portanto no clareamento do filme.

Supomos que a forte dependência da eficiência de clareamento com a natureza dos filmes, encontrado em nossos resultados, deve-se a diferença nas densidades do óxido de W formado em cada filme. Como o óxido de W formado na deposição por *dip coating* é certamente menos denso que o depositado por *sputtering*, a reação de oxidação ocorre mais facilmente no primeiro que no último tipo de filme, devido a difusão mais rápida de O_2 para o interior daquele que deste.

Isto explica a reversibilidade ótica total obtida em cerca de 60 horas para o filme depositado por *dip coating*, enquanto que uma aparente estabilidade ótica após 20 horas para os filmes depositados por *sputtering*, ou seja, a cinética de oxidação é muito diferente para os dois óxidos.

4.4 – Fotoinserção eletrônica e protônica

A coloração dos filmes de óxido de W devido ao efeito fotocromico, conforme já discutido na introdução, é devido a injeção de elétrons e prótons no interior do filme. Segundo esse modelo, a fotoinserção dos elétrons altera as propriedades eletrônicas do óxido, enquanto que os íons H^+ , além de serem os parceiros dos elétrons na geração de centros absorvedores para fótons, geram uma tensão mecânica no filme.

Embora neste trabalho não tenhamos usado nenhuma das técnicas citadas no item 1.3 para comprovar a fotoinserção destas cargas, podemos inferir indiretamente a entrada de elétrons nos óxidos analisados, pelo fato que o efeito fotocromico foi estudado observando-se as alterações provocadas no espectro eletrônico dos filmes. Por outro lado, comprovamos a fotoinserção de prótons por um método totalmente original, a da medida de deformação mecânica do conjunto filme-substrato durante a irradiação UV, como discutido no item 1.3.

Na figura 3.10 vimos que para um filme de WO_3 depositado por *sputtering* sobre uma lamínula de vidro Corning, tanto DO quanto σ aumentam com o tempo de irradiação UV, embora estejam relacionados a fenômenos físicos diferentes.

As variações em DO ocorrem devido a injeção contínua de pares elétrons-prótons para o interior do óxido, decorrente da irradiação com luz UV, os quais geram centros absorvedores óticos. As alterações em DO com o tempo refletem a taxa com que estes centros estão sendo criados.

As variações em σ decorrem exclusivamente do efeito da fotoinserção dos prótons H^+ para o interior do filmes de óxido de W. O aumento de σ com o tempo de irradiação UV, indica que o filme está progressivamente se expandindo no plano do substrato, devido a contínua fotoinserção deste íons.

Na literatura existem vários relatos de medidas da tensão mecânica gerada pela inserção eletroquímica de íons H^+ , Li^+ e Na^+ em vários tipos de filmes de óxidos metálicos [47]. Tensões mecânicas da ordem de 10^7 a 10^8 N.m⁻² tem sido observadas com a inserção eletroquímica de prótons em filmes de Pd [48] e em filmes de óxidos de Ni [49]. Estes valores concordam com os que encontramos, $5,0 \times 10^7$ N.m², devido a fotoinserção de H^+ em filmes de óxidos de W, embora não temos conhecimento, pela literatura, que este tipo de medida tenha sido já realizada.



5 – CONCLUSÕES

Nesse trabalho são apresentados os resultados dos estudos do efeito fotocromico em filmes de óxido de W, depositados por *sputtering* reativo, variando-se o fluxo de O₂ na câmara de deposição e por *dip coating*, variando-se o número de mergulhos do substrato na solução precursora que origina o filmes.

Verificou-se que o efeito fotocromico sempre depende do tempo de exposição do filme a irradiação UV e do meio químico em que as amostras são irradiadas. Segundo o modelo de dupla injeção de cargas usado para explicar o fenômeno do fotocromismo, podemos inferir que o número de centro de cores depende tanto do tempo de irradiação UV quanto de outros parâmetros físicos e químicos.

Irradiando-se os filmes nos três meios químicos diferentes, vapor de metanol, de etanol e de formaldeído, verificou-se que o formaldeído proporciona maior eficiência fotocromica. Esse fato está relacionado a maior facilidade em remover prótons deste composto orgânico e é determinado pela ligação do H na estrutura do composto. No formaldeído (CH₂O) o hidrogênio está ligado fracamente ao grupo C-O, sendo facilmente fotodestacado dessa molécula. Já no metanol e no etanol a força de ligação entre os radicais metil e etil com o grupo OH, torna mais difícil a remoção de prótons desses compostos mediante a irradiação UV.

Observamos também que a variação na densidade ótica (ΔDO) para filmes depositados por *sputtering*, aumenta com o fluxo de O₂. Pelo modelo da absorção ótica no fotocromismo, podemos inferir que filmes depositados com baixos fluxos de O₂ (filme subestequiométrico), apresentam uma alta densidade de íons W no estado +5 e que, à medida que o fluxo de O₂ é aumentada nas deposições, a densidade de íons W no estado +6 aumenta, com os filmes tendendo a estequiometria WO₃. Devido ao fato de que, no efeito fotocromico, os centros de cores são formados a partir da redução dos íons W do estado +6 para o estado +5, podemos concluir que um número maior de centros de cores é formado quando irradiamos filmes mais estequiométricos.

Nos filmes depositadas por *dip coating*, verifica-se que o efeito fotocromico depende do estado de oxidação do filme (oxidado e reduzido), do meio em que o filme é oxidado e da sua espessura. O fato dos filmes oxidados apresentarem maior eficiência fotocromica que os reduzidos deve-se também a maior densidade de íons W nos estados de oxidação +6 que +5. Quando armazenados no ar os filmes são reduzidos e os íons W do óxido passam do estado +5 para +6.

Em função do meio em que a amostra foi armazenada, ar ou formaldeído, observa-se que a eficiência fotocromica é maior nos filmes oxidados em vapor de formaldeído. Acredita-se em contato direto com o formaldeído haja uma impregnação desse composto no filme e que isso facilite o fotodestacamento de prótons a partir dessa molécula.

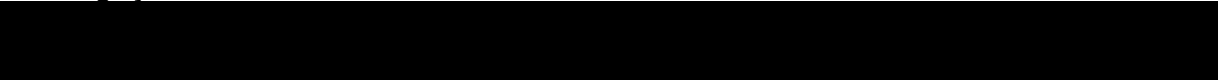
O fato da eficiência fotocromica dos filmes depositados por *dip coating* com 5 mergulhos ser maior que nos filmes depositados com 3 mergulhos, deve-se à

diferença nas densidades volumétricas dos centros de cores, que será sempre maior no filme mais espesso.

Verificou-se ainda que o filme depositado por *dip coating* apresenta uma reversibilidade fotocromica completa o que não ocorre para filmes depositados por *sputtering*. Acreditamos que isso esteja associado a densidade dos filmes originados por essas duas técnicas, já que filmes depositados por *dip coating* são menos densos que os depositados por *sputtering*, isso facilita a difusão protônica para o interior destes óxidos.

Observamos também que uma tensão mecânica é gerada durante a irradiação dos filmes com a luz UV. Interpretamos este fato como sendo devido a expansão restringida do volume do filme na interface filme-substrato. Esta expansão ocorre naturalmente com a inserção dos prótons no efeito fotocromico. Tensões da ordem de $5,0 \times 10^7 \text{ N. m}^{-2}$ foram encontradas em filmes de óxidos de W depositados por *sputtering*.

Finalizando, podemos dizer que este trabalho mostrou que o efeito fotocromico em filmes finos depende fortemente dos parâmetros de deposição e preparação das amostras e também do ambiente químico em que elas são irradiadas. Embora tenhamos analisado várias destas dependências, mostrando inclusive alguns resultados originais, várias outras questões relativas ao fenômeno foram levantadas durante o decorrer do trabalho e serão motivos de futuras investigações científicas.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 T. H. Fleisch, G. J. Mains, J. Chem. Phys. **76** (1982) 780-786
- 2 K. Bange, Solar Energy Mat. & Solar Cells, **58** (1999) 1-131
- 3 S. K. Deb, Proc. Roy. Soc. A., **304** (1968) 211-231
- 4 S. K. Deb, Philos. Mag., **27** (1973) 775-816
- 5 Yeon-Gon Mo, R. O.Dillon, P. G. Snyder e T. E. Tiwald, Thin Solid Films **355/356** (1999) 1-5
- 6 J.N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Electronal. Chem., **290** (1990) 263-267
- 7 K. Kuboyama, K. Hara, K. Matsushige, S. Kai, Jnp. J. Appl. Phys., **36** (1997) 443-445
- 8 M. Fujii, T. Kawai, H. Nakamatsu e S. Kawai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1983) 1428-1429
- 9 C. Bechinger, E. Wirth e P. Leiderer, Appl. Phys. Lett. **68**(20) (1996) 2834-2836
- 10 Y. A. Yang, Y. W. Cao, P. Chen, B. H. loo e J. N. Yao, J. Phys. Chem. Solids **50**(9) (1998) 1667-1669
- 11 J. N. Yao, K. Hashimoto e A. Fujishima, Nature **355**(6361) (1992) 624-626
- 12 A. I. Gavriilyuk, A. A. Mansurov, A. Kh. Razikov, F. A. Chudnovskii e I. Kh. Shaver, Sov. Tech. Phys. **31**(5) (1986) 585-586
- 13 J. Scarminio. A. Lourenço e A. Gorenstein, Thin Solid Films **302** (1997) 66-70
- 14 Y. Shigesato, Japan. J. of Appl. Phys., **30** (1991) 1457-1462
- 15 J. N. Yao, B. H. Loo e A. Fujishima, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 13-17
- 16 E. Kikuchi, K. Iida, A. Fujishia, J. Electronal. Chem., **351** (1993) 105-114
- 17 E. Kikuchi, et al, J. of Electroanal. Chem., **381** (1995) 15-19
- 18 J. N. Yao, et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95** (1991) 554-556

-
- 19 M. Mennig, K. Fries, M. Lindenstruth e H. Schmidt, *Thins Solid Films* **351** (1999) 230-234
- 20 D. Levy, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2666-2670
- 21 G. Teowee, T. Gudgel, K. McCarthy, A. Agrawal, P. Allemand e J. Cronin, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3017-3026
- 22 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Cap. 8, pag. 139-146, Elsevier, 1995
- 23 A. I. Gavriljuk, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3027-3037
- 24 S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Lngman Scient. & Technical, J. Wiley & Sons, 1990, pag. 318
- 25 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Cap. 10, pag. 175-177, Elsevier 1995
- 26 T. Kubo, et al, *Jnp J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5361-5366
- 27 P. Gérard, A. Deneuve e R. Courths, *Thins Solid Films* **71** (1980) 221-236
- 28 A. I. Gavriljuk, et al, *Sov. Phys. Solid State*, **28** (1986) 1147-1149
- 29 A. I. Gavriljuk, et al, *Sov. Phys. Solid State*, **24**(4) (1982) 558-563
- 30 J. Scarminio, S.N. Sahu, F. Decker, *J. Phys. E: Sci Instrum.*, **22** (1989) 755-757
- 31 J. Scarminio, A. Urbano, *Rev. Brasileira de Aplic. De Vácuo*, **19** (2000) 53-58
- 32 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, 1995
- 33 B. Chapman, *Glow discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York (1980)
- 34 M. A. Habib, D. Glueck, *Solar Energy Materials*, **18** (1989)127-141
- 35 K. S. Klaus, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, Noyer Publication, 1998 pag 232-237
- 36 J. Scarminio, A. Urbano, T. Chiaramonte, F. Lobo, *anais do 20^o CBRAVIC*, **43** (1999)
- 37 OCEAN OPTICS. *Spectrometer Operatio*. Consultado na INTERNET, em 17 de dezembro de 2000: <www.oceanoptics.com/specanim.asp>

-
- 38 OCEAN OPTICS. *How a CCD Detector Works*. Consultado na INTERNET, em 17 de dezembro de 2000: , http://www.oceanoptics.com/CCD_Operation.asp>
- 39 J. Scarminio, S. Moehlecke, Rev. de Física Aplicada e Instrum. **3**(4) (1988) 290-299
- 40 T. G. Souza Cruz, Tese de Mestrado, ifgw, UNICAMP, (1998)
- 41 C. Bechinger, M. S. Burdis e J. G. Zhang, Solid State Comm. **101**(1) (1997) 753-756
- 42 U. Tritthart, W. Gey e A. Gavrillyuk, Electroch. acta **44** (1999) 3039-3049
- 43 J. Scarminio, A Lourenço, A. Gorenstein, Thin Solid Films **302** (1997) 66-70
- 44 C. Bechinger, D. Ebner, S. Herminghaus e P. Leiderer, Solid State Comm. **89**(3) (1994) 205-207
- 45 A. I. Gavriluk, B. P. Zakharchenya e F. A. Chudnovskii, Sov. Tech. Phys. Lett. **6**(10) (1980) 512-513
- 46 E. Kikuchi, N. Hirota, A. Fujishima, K. Itoch e M. Murabayashi, J. Electrochem. Chem. **381** (1995) 15-19
- 47 C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, 1995, pag. 107-109
- 48 S. N. Sahu, J. Scarminio, F. Decker, J. Electrochem. Soc., **137** (1990)1150-1154
- 49 J. Scarminio, A. Gorenstein e F. Decker, Proc. soc. Photo-Opt. Instrum. Engr. **1536** (1991) 70-80