



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

TALITA GIROTTI GIROLDO ROSTIROLLA

**ELETROCROMISMO EM FILMES DE TiO_2 DEPOSITADOS
POR *SPUTTERING* REATIVO**

TALITA GIROTTI GIROLDO ROSTIROLLA

**ELETROCROMISMO EM FILMES DE TiO₂ DEPOSITADOS
POR *SPUTTERING* REATIVO**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G526e Giroldo-Rostirolla, Talita Giroto.

Eletrocromismo em filmes de TiO_2 depositados por *sputtering* reativo / Talita Giroto
Giroldo Rostirolla. – Londrina, 2013.
54 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Filmes finos – Dispositivos eletrocromicos – Teses. 2. Eletrocromismo – Teses. 3.
Dióxido de titânio – Teses. 4. Crepitação (Física) – Teses. I. Urbano, Alexandre. II.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação
em Física. III. Título.

CDU 539.23

TALITA GIROTTI GIROLDO ROSTIROLLA

**ELETROCROMISMO EM FILMES DE TiO₂ DEPOSITADOS
POR *SPUTTERING* REATIVO**

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Urbano
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Jair Scarmínio
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva
UNESP – São José do rio Preto - SP

Londrina, 19 de julho de 2013.

Dedico este trabalho a Deus, ao meu marido Bruno, aos meus pais Suzette e Mauricio e a todos aqueles que contribuíram para a conclusão dessa jornada.

Esta dedicatória esta direcionada primeiramente ao meu Deus. Deus de vitória, Deus de promessas cumpridas e de amor incondicional. Sim, é um agradecimento ao Deus que me deu a vida, pois sem ela nada disso poderia ser realizado.

Esta dedicatória é direcionada aos meus pais, Suzette e Mauricio, e ao meu irmão Pietro. Minha mãe maravilhosa que, assim como a mãe de Jesus, estava presente em todos os momentos, me dando apoio e incentivo, amor e carinho. Meu pai, exemplo de trabalho e determinação, que mesmo na ausência estava muito presente através de sua preocupação e de suas palavras de incentivo. E um irmão, que mesmo nos momentos de discussão demonstrava sua preocupação (aliás, seu computador foi decisivo para o término deste trabalho). Saibam que vocês são um presente de Deus.

Dedico este trabalho aos meus parentes (tios, tias, primos), aos meus amigos e a minha segunda família (minha sogra Loreci e meu sogro Luiz) que, claramente, estavam torcendo por mim. Saibam que esta torcida foi fundamental.

Gostaria de agradecer também àqueles irmãos que de alguma maneira duvidaram da minha capacidade, ou torceram contra o meu sucesso. Foi através disso que tive força para ir ainda mais longe na minha caminhada.

Não poderia me esquecer de dedicar alguns instantes aos meus avós (Luzia, Silvestre e Neide – in memoriam), que através das nossas longas conversas me mostraram o quanto era importante continuar. Que me mostraram que nada na vida vem sem esforço e determinação e que as melhores vitórias vêm dos maiores desafios. Saibam que suas palavras e orações fizeram a diferença.

E por último agradeço imensamente ao meu amigo, companheiro e marido Bruno Rostirolla. Suas palavras de incentivo, suas críticas construtivas, suas “broncas”, seu amor, sua paciência e sua presença foram indispensáveis para que esta vitória fosse alcançada. Seu companheirismo foi fundamental para que eu pudesse enfrentar as dificuldades do caminho. Quando eu pensava em desistir você sempre me dizia que nada seria alcançado sem que as barreiras fossem ultrapassadas. Você é um presente de Deus na minha vida, você é o meu anjo.

AGRADECIMENTOS

Dirijo também algumas palavras aos meus colegas de laboratório e ao meu orientador, Alexandre Urbano, que me ensinaram de maneira direta ou indireta muitas coisas e me fizeram crescer muito tanto profissionalmente quanto pessoalmente. Aprendi durante esses anos a ter paciência e saber esperar o tempo certo de cada coisa. Com certeza vocês me ajudaram a me tornar uma pessoa melhor. Quero agradecer também ao professor José Humberto da UNESP de Bauru por ter me recebido em seu laboratório e por ter dedicado alguns de seus minutos para me ajudar na operação do aparelho para me ensinar a teoria de tudo que eu fiz por lá. Aprendi muito nesses poucos dias que passei em Bauru.

Agradeço a UNICAMP por ter nos permitido depositar os filmes, a UEL por ser a entidade promotora deste meu trabalho e também a CNPq e CAPES pelo financiamento concedido.

GIROLDO, Talita Giroto. **Eletrocromismo em filmes de TiO₂ depositados por sputtering reativo**. 2013. 54f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

RESUMO

Filmes finos de TiO₂ na fase anatase são conhecidos por apresentarem alta resistência mecânica, alto valor de energia de *gap* e o efeito electrocrômico. Neste trabalho filmes finos de TiO₂ foram depositados pela técnica de *sputtering DC reactive magnetron* sob diferentes pressões parciais de oxigênio e argônio com o objetivo de se investigar os parâmetros que tornam os filmes transparentes para serem caracterizados quanto às suas capacidades de intercalação de íons lítio e as alterações óticas associadas. Observou-se que abaixo de $5,0 \times 10^{-4}$ mbar de pressão parcial de oxigênio, para potência de 200 W e distância entre os eletrodos de 10 cm os filmes são opacos com tom de cinza e acima desta pressão tornam-se transparentes. O filme transparente com menor pressão parcial de oxigênio foi tratado termicamente *ex-situ* em atmosfera inerte de argônio de modo a se investigar a sua influência nas propriedades estruturais e opto-eletoquímicas. Os filmes como depositados e tratados foram analisados, a) por difração de raios X, mostrando que as amostras como depositadas e tratadas apresentam a fase cristalográfica anatase, e que a amostra tratada apresentava-se texturizada na direção do plano (004), b) por eletroquímica, revelando que o filme tratado exibe maior capacidade de carga de intercalação e de-intercalação de íon lítio do que o como depositado; c) e opto-eletoquimicamente, demonstrando que o filme tratado, ao contrário do filme como depositado, exibe alta variação de transmitância ótica em todo intervalo espectral desde 200 à 900 nm. Os filmes de TiO₂ tratados termicamente *ex-situ*, estudados neste trabalho, revelaram-se electrocrômicos e exibiram uma alta variação de transmitância ótica (~70%), frente à intercalação de íons de lítio.

Palavras-chave: Eletrocromismo. *Sputtering*. Dióxido de titânio. Filmes finos.

GIROLDO, Talita Giroto. **Electrochromism in TiO₂ thin films deposited by reactive sputtering**. 2013. 54p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

ABSTRACT

Thin anatase TiO₂ films are known to have high mechanical strength, high energy *gap* value and electrochromic effect. In this work, TiO₂ thin films were deposited by *DC reactive magnetron sputtering* under different oxygen and argon partial pressures in order to investigate the parameters that make the films transparent to be evaluated according to their lithium ion intercalation capacity and optics changes associated to it. It was observed that below $5,0 \times 10^{-4}$ mbar oxygen partial pressure, power 200 W and 10 cm between, films are gray tone opaques and above this pressure becomes transparent. The transparent film with a lower oxygen partial pressure was *ex-situ* heat treated in argon atmosphere in order to investigate its influence on the structural and opto-electrochemical. The films as deposited and heat treated were analyzed, a) by X-ray diffraction, showing that treated and as deposited samples present anatase crystallographic phase, and that treated sample was textured in the (004) plane direction, b) by electrochemical revealing that the treated film exhibits greater intercalation and de-intercalation of lithium ions capacity and reversibility, c) and opto-electrochemical, demonstrating that the treated film, unlike the as deposited film exhibits high optical transmittance variation across 200 to 900 nm spectral range. The TiO₂ films *ex-situ* heat treated studied in this work, proved electrochromic and exhibited a high spectral optical transmittance (~ 70%), upon intercalation of lithium ions.

Keywords: Electrochromism. Sputtering. Titanium dioxide. Thin film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polimorfos de TiO ₂ (a) anatase, (b) brucita, (c) rutilo (adaptado de [15]).....	18
Figura 2 – Representação de um sistema de <i>sputtering</i> reativo com <i>magnetron</i> e tensão constante.....	24
Figura 3 – Representação do alvo e dos ímãs do <i>magnetron</i> do sistema de deposição. \vec{B} é o campo magnético e \vec{v} é a velocidade do elétron na superfície do alvo [28]	24
Figura 4 – Ilustração da Lei de Bragg – Difração de raios X [29].....	25
Figura 5 – Gráfico do Potencial vs. tempo de uma voltametria cíclica típica.....	27
Figura 6 – Esquematização de uma cela eletroquímica de três eletrodos	27
Figura 7 – Representação gráfica da técnica de amperometria: (A) aplicação de um degrau de potencial único; (B) resposta da corrente elétrica durante a aplicação do degrau de potencial (Adaptado de [33]).....	28
Figura 8 – Representação da taxa de deposição pela pressão parcial de O ₂	36
Figura 9 – Valor da energia de <i>gap</i> para os filmes como depositados (CD) e tratados termicamente (TT)	37
Figura 10 – (a) Difrátogramas da fase anatase na amostra CD (linha preta) e tratada em Ar (linha vermelha). As letras “A” representam picos de anatase enquanto as letras “I” representam os picos de ITO. (b) Estrutura cristalina da anatase	38
Figura 11 – Voltagramas à velocidade de varredura de 10 mV/s. (a) e (b): transmitância e corrente <i>versus</i> potencial, respectivamente para a amostra CD. (c) e (d) transmitância e corrente <i>versus</i> potencial, respectivamente, para amostra tratada em Ar.....	40
Figura 12 – Voltagramas à velocidade de varredura de 10 mV/s. Transmitância e corrente <i>versus</i> potencial para (a) como depositada e (b) tratada em Ar.....	41

Figura 13 – Voltagramas à velocidade de varredura em 0,1 mV/s onde (a) é a amostra <i>como depositada</i> , e (b) a tratada em Ar	42
Figura 14 – Espectros para o filme CD. Velocidade de varredura 0,1 mV/s	43
Figura 15 – Espectros para o filme tratado. Velocidade de varredura 0,1 mV/s	44
Figura 16 – Transmitância ótica obtida através da medida cronopotenciométrica para o filme TT e o filme CD	45
Figura 17 – Absorção <i>versus</i> densidade de carga para o filme como depositado	46
Figura 18 – Absorção <i>versus</i> densidade de carga para o filme tratado em argônio	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados característicos das fases anatase e rutilo (adaptada de[16]) 23	19
Tabela 2 – Dados sobre a pressão, tempo, espessura e taxa de deposição e cor dos filmes. 41	35

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

Ar	Argônio
CD	Como depositado
CE	<i>Counter electrode</i> ; Contra eletrodo
DC	<i>Direct current</i> ; Corrente direta
DRX	Difraco de raios-X
ITO	<i>Indium tin oxide</i> ; óxido de estanho dopado com ndio
OCV	<i>Open circuit voltage</i> ; Voltagem de circuito aberto
RE	<i>Reference electrode</i> ; Eletrodo de referência
TT	Tratado termicamente
TiO₂	Dióxido de titânio
WE	<i>Working electrode</i> ; Eletrodo de trabalho
P_b	Pressão base
P_o	Pressão de trabalho
P_T	Pressão de trabalho
η	EEficincia eletrocmica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO	17
3.2	ELETROCROMISMO	19
3.3	ELETROCROMISMO EM FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR <i>SPUTTERING</i> REATIVO	21
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
4.1	<i>SPUTTERING</i> REATIVO	22
4.2	MÉTODOS DE ANÁLISES DE FILMES FINOS	24
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	24
4.2.2	Ensaio Eletroquímico	26
4.2.2.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	26
4.2.2.2	<i>Cronoamperometria</i>	27
4.2.2.3	<i>Eficiência eletrocromica</i>	28
4.2.3	Medidas Óticas	29
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
5.1	LAVAGEM DOS SUBSTRATOS	31
5.2	DEPOSIÇÃO	31
5.3	TRATAMENTO TÉRMICO	32
5.4	DETERMINAÇÃO DO <i>GAP</i> ÓTICO POR MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA	32
5.5	CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA	33
5.6	ELETROCROMISMO	33
5.6.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	33
5.6.2	<i>Cronoamperometria</i>	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35

6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
6.1.1	Filmes Depositados	35
6.1.2	Caracterização Ótica	37
6.1.3	Caracterização Estrutural	38
6.2	EFEITO ELETROCRÔMICO.....	39
6.2.1	Eletrocromismo em 632,8 nm.....	39
6.2.2	Eletrocromismo Espectral.....	43
6.3	CRONOAMPEROMETRIA.....	44
6.4	EFICIÊNCIA ELETROCRÔMICA	46
7	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxido de titânio têm sido muito estudados nos últimos anos para aplicações em catálise, revestimentos ópticos, sensores de gás, e janelas inteligentes [1-2]. Essa última aplicação se deve ao fato de apresentar o efeito electrocrômico, mostrando coloração reversível com a intercalação e de-intercalação de íons. Por essa grande quantidade de aplicações, a síntese de filmes finos de TiO_2 têm despertado muito interesse [3-4].

As propriedades electrocrômicas de quase todos os óxidos de metais de transição têm sido investigadas [4-7]. Estes óxidos podem ser coloridos anodicamente (NiO_x , IrO_2 , V_2O_5) ou catodicamente (WO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2) [4-7]. A coloração catódica reversível do material deve-se a dupla injeção de elétrons e cátions, e descrito como se segue:



Onde M^+ pode ser H^+ ou Li^+ , com x variando de 0 a 1, dependendo da estrutura do filme.

Filmes finos de TiO_2 são fabricados por de vários métodos de deposição, entre eles: sol-gel, deposição assistida por íons, deposição por arco filtrado, deposição por laser pulsado, técnicas de pulverização catódica (*sputtering*), deposição por camada atômica, evaporação térmica e por feixe de elétrons [8-13].

A morfologia e o comportamento de coloração e clareamento dos filmes electrocrômicos estão fortemente relacionados com as condições de deposição [11-12]. Entre as técnicas de deposição de filmes, a pulverização catódica é amplamente utilizada na indústria e tem como vantagens imediatas a alta adesão do filme ao substrato e a possibilidade de deposição em grandes áreas com grande uniformidade, características importantes para dispositivos óticos.

Neste trabalho, filmes finos de TiO_2 foram depositados por *sputtering* reativo com o objetivo de se investigar os parâmetros para obtenção de filmes óticamente transparentes. Os filmes foram caracterizados quanto à sua estrutura cristalográfica, sua capacidade de intercalação e reversibilidade electroquímica para o íon lítio, e as variações óticas associadas à intercalação iônica.

No capítulo 2, estão elencados brevemente os objetivos deste trabalho e no capítulo 3 é feita a revisão bibliográfica do material empregado para formação dos filmes utilizados neste trabalho.

O capítulo 4 traz a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento do trabalho e no capítulo 5 estão elencados os procedimentos experimentais pelos quais os filmes foram sujeitos, na sequência em que os experimentos aconteceram. Os resultados e as análises estão dispostos no capítulo 6 e, por fim, o capítulo 7 conta com as conclusões do trabalho.

2 OBJETIVOS

Geral:

- Estudar o efeito eletrocromico em filmes finos de TiO_2 depositados por *sputtering* reativo.

Específicos:

- Depositar filmes finos de TiO_2 por *sputtering* reativo opticamente transparentes;
- Tratar termicamente *ex-situ* e sob atmosfera inerte os filmes de TiO_2 ;
- Investigar o efeito do tratamento térmico nas propriedades estruturais dos filmes por difração de raios X;
- Investigar a influência do tratamento térmico nas propriedades de intercalação de íons de lítio nos filmes;
- Investigar a influência do tratamento térmico e da intercalação de íons de lítio nas propriedades óticas dos filmes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio (Ti) é um metal cuja descoberta pode ser dedicada a um padre inglês, chamado William Grégor, em 1791. Com os meios científicos disponíveis na época, Grégor realizou ensaios físicos no material (que se parecia com pólvora) e notou que era constituído por óxidos de ferro e manganês e terra silicosa, além de uma espécie de “cal escura avermelhada”. O padre percebeu que essa “cal” possuía propriedades diferentes dos materiais conhecidos e concluiu tratar-se de um óxido de um novo metal, o qual chamou de “Menakanium” e denominou o óxido deste metal de “Menakanito” [8].

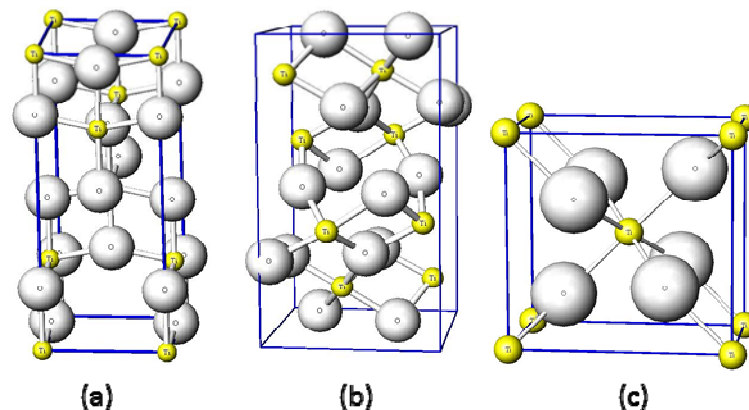
Em 1797 o químico alemão Klaproth, testou um material proveniente da Hungria, e percebeu tratar-se de um material novo, e o denominou “Titanium”, em homenagem ao deus mitológico, como era costume na época. Mais tarde, ao comparar a areia de Padre Grégor com suas amostras concluiu que ambas eram constituídas do mesmo material. O real descobridor do mineral foi, então, Grégor, mas Klaproth, com o prestígio de que dispunha na época, conseguiu que se adotasse o nome mitológico, em detrimento ao geográfico proposto anteriormente [8].

O titânio tem número atômico 22, massa molar $47,90 \text{ g.mol}^{-1}$ e é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, em massa. É um metal muito duro e com elevado ponto de fusão: 1667°C . É um metal leve, de fácil fabricação e com baixa densidade (40% da densidade do aço). Quando puro é dúctil e de fácil manuseio. O ponto de fusão relativamente alto faz com que seja útil como um metal refratário. O titânio é tão resistente quanto o aço, 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais resistente. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. Ocorre na litosfera principalmente como ilmenita e rutilo, FeTiO_3 e TiO_2 , respectivamente. Possui maior resistência à corrosão que o aço inoxidável e é um bom condutor de calor e eletricidade. A elevada estabilidade química do titânio puro em meios corrosivos torna-o um dos materiais mais utilizados na indústria química, como em vasos de galvanoplastia, e na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários [8].

O dióxido de titânio (TiO_2 ou titânia), assim como o titânio metálico, é um material muito atrativo devido às suas múltiplas aplicações. A titânia pode ser usada como fotocatalisador [9 – 12] (possui alta eficiência na geração de hidrogênio através da irradiação de luz ultravioleta), sensores e células fotovoltaicas [13] (por possuir uma estrutura mesoporosa, cujo diâmetro dos poros varia entre 2 e 50 nm) [8], além de ser um semicondutor amplamente estudado com aplicação nas áreas elétricas, óticas e eletroquímicas, com altos valores de constante dielétrica [14] e energia de banda proibida (*band-gap*) variando entre 3,0 eV e 3,2 eV. Outras características que tornam interessantes o uso do TiO_2 são: baixo custo, baixa toxicidade e facilidade de manuseio, entre outras [8].

O TiO_2 é um polimorfo encontrado na natureza em três formas cristalinas: o rutilo, a anatase (ambos tetragonais) e a brucita (ortorrômbica) [14], mostradas na figura 1. As células unitárias de ambas as formas podem ser descritas como tendo um átomo de titânio rodeado por seis de oxigênio em configurações octaédricas. As diferenças em suas celas unitárias estão nas distorções e disposições destes octaedros. Na fase anatase cada octaedro está em contato com outros oito vizinhos e estes estão ligados entre si pelos vértices; no rutilo cada um está rodeado por dez e estes se conectam pelas pontas.

Figura 1 – Polimorfos de TiO_2 (a) anatase, (b) brucita, (c) rutilo (adaptado de [15])



A obtenção dessas fases depende fortemente dos parâmetros de formação, como temperatura e pressão. A temperatura para transformação de anatase em rutilo ao ar é de aproximadamente 600°C , no entanto essa temperatura varia numa escala de $400 - 1200^\circ\text{C}$ e a escolha depende da composição do material e dos métodos de processamento [16].

O interesse deste trabalho encontra-se na fase anatase devido às suas características e aplicações, já que nesta fase, especialmente, o TiO_2 é um semicondutor do tipo n muito estudado, tanto puro quanto dopado [17].

Embora a anatase e o rutilo tenham a mesma estrutura cristalina, vários outros parâmetros cristalográficos e propriedades variam de uma fase para outra. A tabela 1 apresenta uma comparação entre ambas as fases.

Tabela 1 – Dados característicos das fases anatase e rutilo (adaptada de [16])

Propriedade	Anatase	Rutilo
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por célula Unitária(Z)	4	2
Parâmetro de Rede (nm)	a = 0,3785	a = 0,4594
	b = 0,3785	b = 0,4594
	c = 0,9514	c = 0,29589
Volume da célula unitária (nm³)	0,1363	0,0624
Densidade (kg/m³)	3894	4250
Cálculo indireto do <i>band gap</i>		
(eV)	3,23 - 3,59	3,02 - 3,24
(nm)	345,4 - 383,9	382,7 - 410,1
<i>Band gap</i> experimental		
(eV)	~ 3,2	~ 3,0
(nm)	~ 387	~ 413
Índice de refração	2,54 - 2,49	2,79 - 2,903

3.2 ELETROCROMISMO

Eletrocromismo é o nome dado à mudança de cor em um material que pode ser produzida, por exemplo, através da aplicação de um campo elétrico. Em 1973, este efeito foi observado pela primeira vez em filmes de WO_3 evaporados termicamente por Deb [18, 19 e 20]. Neste experimento, o filme foi crescido sobre quartzo, onde havia dois eletrodos de ouro nas bordas. Um campo elétrico intenso foi criado por uma diferença de potencial (ddp) sobre esses eletrodos e observou-se que os filmes mudavam de cor, passando de transparentes para azuis, com banda

eletrocromicos através da intercalação de Li^+ . Na ocasião, o espectro de transmissão ótica foi relatado com três picos de absorção: em 850 nm, 480 nm e 350 nm, que resultaram na cor verde escuro, mas esses espectros não coincidem com outros dados da literatura [18] nem com os dados a serem apresentados nesse trabalho (capítulo 6).

3.3 ELETROCROMISMO EM FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR *SPUTTERING* REATIVO

O efeito eletrocromico observado nos filmes finos depositados por *sputtering* reativo tem sido estudado durante os anos e, como se observa na literatura, a eficiência eletrocromica (η) e outras características podem variar muito, devido a forma e os parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes. Intende-se por eficiência eletrocromica a variação da transmitância observada segundo a intercalação ou deintercalação de cargas elétricas no material.

Alguns parâmetros durante a deposição influenciam de forma significativa o valor de η , como foi observado por Yoshimura et al [21]. Os autores notaram que η varia quando a pressão do gás de *sputtering* é aumentada e sua composição modificada, podendo chegar a valores próximos $29 \text{ cm}^2/\text{C}$. Outros autores [22-23] conseguiram produzir filmes finos de oxifluoreto de titânio com altos valores de η (próximos a $37 \text{ cm}^2/\text{C}$). Esse aumento na eficiência foi atribuído por eles à formação de filmes finos altamente porosos e eletroquimicamente estáveis.

Comparando os filmes produzidos por diversas técnicas diferentes, percebe-se que os valores de η são superiores para os filmes produzidos por *sputtering* reativo. Para exemplificar, os valores obtidos para *RF sputtering* foram de aproximadamente $9 \text{ cm}^2/\text{C}$, os valores obtidos para sol-gel variaram entre $4 \text{ cm}^2/\text{C}$ e $29 \text{ cm}^2/\text{C}$ e para deposição por banho químico variaram entre 8 e $26 \text{ cm}^2/\text{C}$ [24]. Todos os valores apresentados são para a intercalação de íons lítio.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 SPUTTERING REATIVO

Existem várias técnicas para a deposição de filmes finos e cada uma delas pode produzir filmes de diferentes materiais e com diferentes propriedades. Essas técnicas podem ser divididas em dois grupos básicos: as deposições por vapor físico (PVD) e as deposições por vapor químico (CVD), além de outras técnicas como sol-gel, eletrodeposição.

Na técnica PVD o material a ser depositado encontra-se na forma sólida e sua extração não envolve nenhuma reação química. Os processos envolvidos nessa técnica são realizados através de bombardeamento eletrônico (canhão de elétrons) ou iônico (Pulverização Catódica), ou Evaporação [25].

A pulverização catódica, tradução do termo inglês *sputtering*, é um processo de deposição a plasma, que consiste na incidência de íons sobre um material sólido com a finalidade de arrancar átomos do mesmo. Esses átomos são acelerados ao substrato onde são depositados.

A manutenção e criação do plasma pode ser explicada da seguinte forma: após a diferença de potencial (ddp) ser aplicada, alguns átomos ou moléculas do gás são ionizados, quer seja por raios cósmicos ou por fótons UV que incidem na câmara. Se a pressão do gás e a ddp são adequadas, os elétrons são acelerados até o anodo enquanto os íons são dirigidos até o catodo. Por vezes, os elétrons podem colidir com átomos neutros e, caso a colisão seja inelástica, dois processos podem ocorrer: a ionização, que geralmente é simples (no caso dos gases nobres) devido as energias dos elétrons envolvidos, ou a excitação dos átomos para estados que decaem rapidamente com emissão de fótons (o plasma gerado por este processo é conhecido com *glow discharge*). Os íons gerados são neutralizados antes de atingirem o catodo, a distâncias de aproximadamente o diâmetros atômico. Para neutralizar o íon incidente, um elétron é arrancado do catodo e neste processo parte de sua energia é transferida a um outro elétron do catodo (alvo), que também é arrancado e se dirige ao anodo. Este elétron arrancado por transferência de energia é chamado de *elétron secundário* e é o principal responsável pela manutenção do plasma [18].

No alvo, vários processos interessantes acontecem. Um deles já foi

mencionado, a ejeção de elétrons secundários. Outros que podem acontecer são:

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

Um sistema simples de deposição por *sputtering* é constituído basicamente por uma fonte de tensão contínua (dc), uma entrada para o gás inerte a ser ionizado, um sistema de vácuo que controle a velocidade de bombeamento e a injeção do gás, e um linha de água gelada para o resfriamento do alvo. Além disso o alvo é composto por um único material e o gás reativo influencia tanto na superfície do alvo quanto na superfície do substrato, causando o “envenenamento” do alvo, que pode gerar certo prejuízo [26-27].

No entanto, algumas modificações podem ser introduzidas, a fim de melhorar ou dar mais versatilidade ao sistema de deposição. Essas modificações foram essencialmente:

- Possibilidade de injeção controlada de outro gás. No caso dos filmes depositados para este trabalho, além do argônio utilizado para a ionização da câmara, também foi injetado oxigênio para que, reagindo com o titânio metálico do alvo, forma o óxido de titânio. Devido à esta modificação a técnica passou a se chamar *DC reactive sputtering*, já que o oxigênio é reativo com o titânio metálico.
- Colocação de um *magnetron* (ímãs) imediatamente abaixo do alvo. Como resultado da força de Lorentz os elétrons secundários são desviados da trajetória perpendicular em direção ao alvo e ficam “aprisionados” por mais tempo no plasma. Isso faz com que aumente a ionização e, conseqüentemente, a quantidade de choques contra o alvo, melhorando, dessa forma, a taxa de deposição. Esta modificação conferiu à técnica a introdução de mais um nome de especificação, passando a se chamar *DC reactive magnetron sputtering*.

A figura 2 representa um sistema de deposição por *sputtering* com as alterações comentadas, enquanto a figura 3 simula a posição do alvo e dos ímãs que formam o *magnetron*.

Figura 2 – Representação de um sistema de *sputtering* reativo com *magnetron* e tensão constante

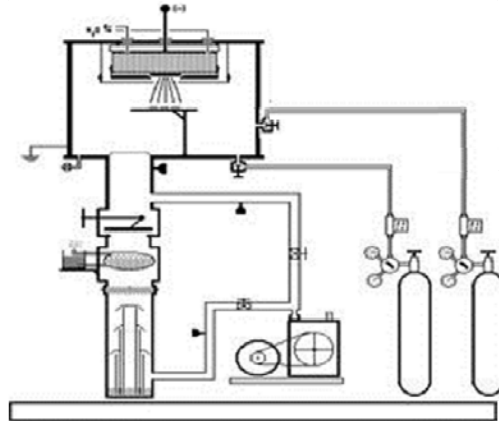
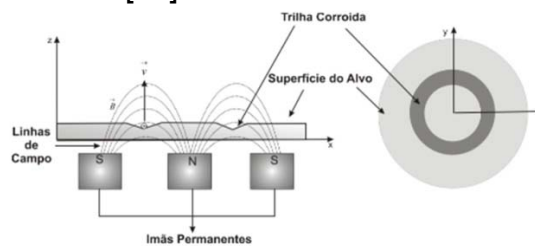


Figura 3 – Representação do alvo e dos ímãs do *magnetron* do sistema de deposição. \vec{B} é o campo magnético e \vec{v} é a velocidade do elétron na superfície do alvo [28]



4.2 MÉTODOS DE ANÁLISES DE FILMES FINOS

Após a fabricação dos filmes, torna-se interessante conhecer suas propriedades e quais as alterações eles podem sofrer quando são colocados sob algumas condições diferentes às de fabricação. Algumas dessas propriedades podem ser investigadas por técnicas como difração de raios X (DRX), que analisa a estrutura cristalina da amostra; eletroquímica que verifica o comportamento da amostra quando submetida à reações de interface com um eletrólito, no presente caso a inserção de íons de lítio em sua estrutura, e a transmissão ótica para determinar a energia de *gap* da amostra.

4.2.1 Difração de Raios-x (DRX)

A difração de raios X é empregada para analisar a estrutura cristalina de materiais como, por exemplo, rochas, filmes e pós.

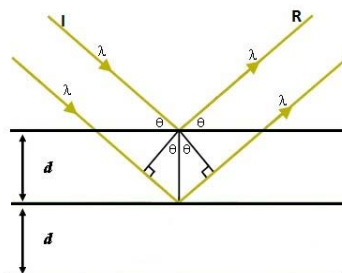
Esta técnica é constituída de um fenômeno de espalhamento dos raios X pelos elétrons dos átomos que compõem a amostra com posterior interferência ótica, que depende basicamente da distância entre os átomos que compõem os planos atômicos do material. Ao atingirem o material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, através do dito “espalhamento coerente”, onde não há perda de energia para os elétrons dos átomos. Após a colisão com os elétrons das amostras, os fótons de raios X mudam sua trajetória, mas sem alteração do comprimento de onda do raio incidente. Desta forma, cada elétron atua como um novo centro de emissão de raios X [29-31].

Caso os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira organizada, como em uma estrutura cristalina, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que o fenômeno de difração dos raios X é observado em vários ângulos de incidência do feixe, desde que a lei de Bragg (equação 2) seja satisfeita. Isto significa que o comprimento de onda λ do feixe incidente possui a mesma ordem de grandeza das distâncias entre os centros espalhadores d e a interferência entre os feixes espalhados é construtiva [30].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Na equação 2, n é a ordem de difração (número inteiro), θ o ângulo de incidência e de reflexão especular dos raios X (medidos entre o feixe incidente e os planos cristalinos) e d distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina (ou distância entre centros espalhadores, como citado anteriormente). A figura 4 representa as configurações necessárias para que a lei de Bragg seja respeitada.

Figura 4 – Ilustração da Lei de Bragg – Difração de raios X



Os ângulos θ dos raios X refletidos estão relacionados com as dimensões das células unitárias e as orientações dos planos interatômicos hkl específicos do material cristalino. Desta forma, se dois materiais possuem células unitárias com as mesmas dimensões, então eles apresentarão o mesmo padrão de reflexão de raios X. No entanto, o número de elétrons no átomo determinam as intensidades relativas das várias reflexões de um cristal, dentre outros fatores. Sendo assim, cada composto cristalino apresenta um padrão de difração característico próprio, que permite identificá-lo através de posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados [29-31].

4.2.2 Ensaios Eletroquímicos

A eletroquímica é uma ciência que consiste em um conjunto de técnicas onde ocorrem basicamente reações químicas em uma solução onde há trocas de elétrons entre um eletrodo e o eletrólito. Entre as técnicas de eletroquímica, duas serão citadas, elas são: voltametria cíclica (item 4.2.2.1) e cronoamperometria (item 4.2.2.2).

Após a realização destes experimentos, é possível calcular a eficiência eletrocromática dos filmes, cuja fundamentação teórica encontra-se no item 4.2.2.3.

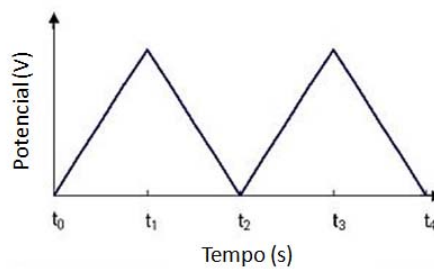
4.2.2.1 *Voltametria Cíclica*

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho (o filme de TiO_2 , neste trabalho) e a camada de solução eletrolítica adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial [32].

Desta forma, as informações sobre o material analisado por essa técnica são obtidas através da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial variável entre ele e um eletrodo auxiliar, ou contra eletrodo. O parâmetro ajustado é o potencial E , o parâmetro medido é a corrente resultante i , e o registro da corrente em função do potencial é

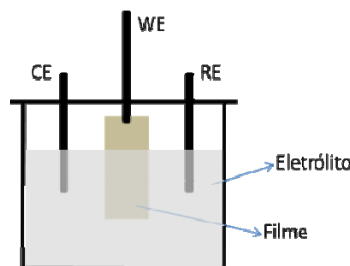
denominado voltamograma [32]. É importante salientar que a ddp é medida com relação a um terceiro eletrodo na cela eletroquímica, chamado de eletrodo de referência. [32-33]. O potencial é varrido desde um potencial inicial de nascimento da cela E_0 , até um potencial de menor valor E_1 retornando a um potencial mais elevado E_2 . A velocidade com que o potencial é variado determina a velocidade de varredura de uma voltametria ($v=dE/dt$ [mV/s]). A forma do potencial é uma função dente de serra (figura 5) [32].

Figura 5 – Gráfico do Potencial vs. tempo de uma voltametria cíclica típica.



As voltametrias cíclicas são obtidas utilizando-se uma cela convencional, como representada na figura 6, composta por um sistema de três eletrodos: um de trabalho (WE, do inglês *work electrode*), um de referência (RE, do inglês *reference electrode*) e um contra eletrodo (CE, do inglês *counterelectrode*), imersos em solução (eletrólito) mantida em condição estacionária.

Figura 6 – Esquematização de uma cela eletroquímica de três eletrodos.

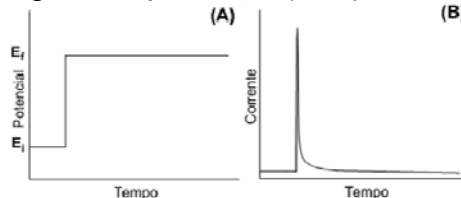


4.2.2.2 Cronoamperometria

Outra técnica eletroquímica muito utilizada para analisar reações de eletrodo e suas velocidades é a cronoamperometria. Este procedimento é baseado na aplicação de um potencial degrau, produzindo uma corrente que varia

exponencialmente com o tempo [33]. A figura 7 apresenta o comportamento gráfico desta técnica.

Figura 7 – Representação gráfica da técnica de amperometria: (A) aplicação de um degrau de potencial único; (B) resposta da corrente elétrica durante a aplicação do degrau de potencial (Adaptado de [33]).



Juntamente com as medidas de amperometria, foram realizadas medidas óticas, com o intuito de calcular o tempo de resposta de escurecimento e clareamento do filme durante a intercalação e deintercalação de cargas, respectivamente. Esses resultados também serão apresentados no capítulo 6.

Não existe na literatura um padrão a ser seguido para calcular o tempo de resposta [34-35], mas pelo fato de ter um comportamento exponencial, na maioria das vezes, usualmente calcula-se o tempo para resposta de 63% da variação de transmitância entre o modo mais claro (deintercalo) e o modo mais escuro (intercalado) [36].

4.2.2.3 Eficiência eletrocromica

Com os resultados obtidos nas medidas de eletroquímica, pode-se calcular a eficiência eletrocromica (η). Esta grandeza pode ser definida como a variação da densidade ótica (ΔDO) quando uma quantidade de carga (Q) é fornecida por unidade de área para determinado comprimento de onda (λ) [34].

A DO , também conhecida como absóvância A , pode ser calculada através da equação 3:

$$DO = A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

Sendo A a absorvância, I_0 a radiação incidente na amostra e I a radiação emergente da amostra. A equação 4 é conhecida como Lei de Lambert – Beer [37] pode ser escrita em termos do logaritmo da razão entre a transmitância do filme descolorido e o filme colorido [35, 37 e 38], ou seja, filme no estado oxidado e no estado reduzido respectivamente. Matematicamente[37]:

$$\Delta A = \log \frac{T_d}{T_c} \quad (4)$$

Na equação 4 T_d representa a transmitância do filme no estado oxidado (descolorido) e T_c é a transmitância do filme no estado reduzido (colorido).

Utilizando a equação 4 escreve-se a expressão matemática para η representada na equação 5 [38]:

$$\eta(Q) = \frac{\Delta A}{\Delta Q} \quad (5)$$

4.2.3 Medidas Óticas

Durante as medidas de eletroquímica, o comportamento ótico dos filmes foi avaliado *in-situ*. Tais informações encontram-se nos procedimentos experimentais. Outro procedimento ótico realizado foram as medidas de transmitância dos filmes, a fim de verificar sua energia de absorção ótica (*gap* ótico), visando encontrar informações sobre a fase em que o TiO₂ se encontra.

Sabe-se que átomos e moléculas interagem com a luz e quando uma onda eletromagnética encontra um material ela pode ser espalhada (sua direção de propagação muda, como no caso da reflexão), ou pode ser absorvida (sua energia é transferida à molécula) [39]. Alguns materiais, entretanto, interagem parcialmente com a luz possibilitando que a mesma o atravesse, produzindo uma luz transmitida.

A grandeza transmitância (T [%]) se baseia na intensidade de luz transmitida (I) proveniente um feixe que incide perpendicularmente na amostra com intensidade I_0 [28]. Como já citado, parte da luz incidente no filme é refletida, parte é transmitida e uma terceira parte é absorvida. A parte da luz que é absorvida pelo

material corresponde aos comprimentos de onda cuja energia tem valor igual ou superior ao *gap* da amostra. Para determinar o *gap* ótico das amostras foi utilizado o método de Tauc [28, 39–42]. Em 1966, J Tauc e seus colaboradores [43] apresentaram uma forma de determinação do *gap* ótico através de medidas de transmitância e refletância ótica.

Descreve-se a magnitude de absorção ótica em termos do coeficiente de absorção (α), é função do comprimento de onda da luz incidente [41]. Dois processos diferentes de absorção são conhecidos para a determinação de α , que são: transição direta ou transição indireta. A equação 6 representa a variação de α em função da energia do fóton incidente (hf) [41, 43]:

$$\alpha hf = (hf - E_g)^n \quad (6)$$

n varia de acordo com a transição eletrônica e assume os valores de 1/2, 3/2, 1, 2 e 3. Para o TiO_2 tem sido usado os valores de 1/2 e 2 para as fases diretas e indiretas, respectivamente [43, 44]. Fazendo as considerações necessárias, pode-se escrever a equação 6 como o método utilizado para a determinação do *gap* ótico através do método de Tauc[45].

O coeficiente de absorção α (representado matematicamente na equação 7) para uma amostra de espessura x , foi obtido neste trabalho através dos resultados de transmitância, considerando-se que a refletância é mínima e que não varia com a intercalação de íons no filme.

$$\alpha = -\frac{\ln T}{x} \quad (7)$$

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 LAVAGEM DOS SUBSTRATOS

Os substratos utilizados para deposição dos filmes (vidro e vidro+ITO) foram lavados inicialmente em água com detergente e enxaguados em água destilada, em seguida foram secados com jatos de ar comprimido e aquecidos com soprador térmico; posteriormente foram mergulhados em acetona e esta aquecida até seu ponto de ebulição; em seguida foram submetidos em ultrassom por 10 minutos, sendo então secados com soprador térmico. Na sequência, foram mergulhados em álcool isopropílico e novamente aquecidos, até o ponto de ebulição do álcool, sendo também submetidos a mais 10 minutos de ultrassom e secados como anteriormente descrito.

5.2 DEPOSIÇÃO

Filmes de TiO_x foram depositados em um sistema de *sputtering* BAE 250 do Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). No procedimento adotado, primeiro era feito vácuo até a pressão base (P_b) de 5×10^{-5} mbar, segundo se estabelecia uma pressão parcial de oxigênio (P_O) injetando-se na câmara de deposição a quantidade desejada de O_2 , e por fim a pressão do sistema era elevada até a pressão que se atingisse a pressão de trabalho (P_t) de $1,2 \times 10^{-2}$ mbar através da inserção de Ar. A pressão parcial de oxigênio variou desde 0 mbar até 9×10^{-4} mbar. Com o estabelecimento da pressão de trabalho o plasma era iniciado. A distância entre o alvo e o substrato foi de 10 cm e não foram realizadas modificações externas na temperatura dos substratos.

Na literatura existem vários registros [20, 42, 46–48] de filmes preparados seguindo a base do procedimento utilizado neste trabalho, com algumas alterações como, por exemplo, a razão de Ar/ O_2 , a potência de *sputtering* ou a temperatura do substrato, mas essencialmente, o método se repete.

Após cada processo, os filmes foram retirados da máquina e sua espessura foi medida através do perfilômetro Veeco Dektak 150. É importante lembrar que a potência de funcionamento no *magnetron* foi de 200 W e que apenas dois tipos diferentes de substratos foram utilizados: vidro comum e vidro com filme

de ITO. De cada deposição foi possível obter 6 amostras “gêmeas” através do corte dos substratos.

5.3 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras foram tratadas termicamente *ex-situem* atmosfera de argônio em um forno tubular da marca Maitec modelo FT – 1200 com controlador FE – 50RP da marca Flyever. A temperatura foi variada ao passo de 5°C/min desde a temperatura ambiente até atingir 400°C, temperatura na qual permaneceu por 8 horas, com a pretensão de alterar as condições cristalográficas dos filmes, mas não sua estequiometria.

5.4 DETERMINAÇÃO DO GAP ÓTICO POR MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA

Após o tratamento térmico, tanto as amostras *como depositadas* (CD) quanto as tratadas (Ar) foram submetidas a medidas de transmitância para determinar seu *gap* ótico.

Para as medidas de transmitância foi utilizado um espectrômetro da marca Perkin-Elmer modelo lambda 1050 WB, com fontes de tungstênio-halogênio e deutério, e detectores com comprimentos de onda variando de 175 nm 3300 nm. Essas medidas foram feitas na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) no campus de Bauru, mais especificamente no Laboratório Multiusuário de Caracterização Óptica.

Os resultados obtidos foram de espectros de transmitância feitos nos substratos sem filme e em seguida no substrato com filme. Primeiro o substrato era colocado perpendicularmente em frente à fonte luz e então a intensidade de radiação transmitida através da amostra era medida de forma a se obter o sinal de referência da luz, tido como 100% de transmitância. Em seguida, retirou-se o substrato e outra amostra contendo filme foi colocada na mesma posição que a anterior e então a transmitância era novamente medida. Analisando os dados de ambas as situações e utilizando-se das equações desenvolvidas no item 4.2.3, foi possível chegar aos valores do coeficiente de absorção.

5.5 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

Os filmes, tanto o *como depositado* quanto o tratado em Ar, foram submetidos a medidas de DRX para verificar a formação da fase anatase do TiO₂. O equipamento utilizado foi da marca Panalytical, modelo X'Pert PRO. Os programas utilizados para fazer a obtenção e a análise de dados foram X'Pert Data Collector e X'Pert High Score, respectivamente. O método utilizado foi o Theta-2-Theta, com radiação de cobre k alfa, e a variação de ângulo de incidência foi de 5° a 70°. As medidas de DRX realizadas nas amostras foram feitas na Universidade Estadual de Londrina, no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) pertencente ao Laboratório de Análises de Raios X (LARX).

5.6 ELETROCROMISMO

A investigação do eletrocromismo dos filmes foi realizada com auxílio de um potenciostato / galvanostato da Marca Voltalab10 Radiometer Analytical associado a um espectrofotômetro com sensibilidade espectral desde 200 nm até 900 nm, ou a um laser semiconductor vermelho (LMD1459/633/5 Imatronic), dependendo se a medida ótica era espectral ou monocromática.

O filme escolhido para a investigação do eletrocromismo foi o obtido na deposição 6, enquanto o eletrodo de referência e o contra eletrodo foram de lítio metálico. Como eletrólito foi utilizada uma solução de perclorato de lítio (LiClO₄) dissolvido em PC (carbonato de propileno) sob concentração de 1 M. A cela eletroquímica de três eletrodos utilizada é selada para evitar reações com a atmosfera. Tanto o preparo do eletrólito quanto a montagem da cela eletroquímica foram feitos em uma câmara seca MBRAUN, com menos do que 1ppm de água residual na sua atmosfera.

5.6.1 Voltametria Cíclica

Para medidas de voltametria cíclica, entre o WE e o CE foi aplicada uma tensão que variou a partir da tensão de circuito aberto (OCV, do inglês *open circuitvoltage*), até o potencial de "limite mínimo", ou seja, desde E₀ até E₁ retornando a E₀=E₂. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s tanto para

estabilização química dos filmes como para medidas de transmitância monocromática ($\lambda=632,2$ nm) in-situ, e de 0,1 mV/s para investigação fina dos potenciais de oxirredução e para a aquisição dos espectros óticos ($200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900$ nm).

5.6.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria iniciou-se com o potencial de “nascimento” do filme ($\sim 3,0$ V vs. Li) sendo mantido constante por cinco minutos. Após este tempo, aplicou-se o potencial de limite mínimo do filme (1,1 V vs. Li), onde também permaneceu por cinco minutos. Essas variações foram repetidas por 3 vezes. A estabilidade ótica do filme foi medida para a região do visível e com isso foi possível calcular o tempo de resposta de cada amostra para vários comprimentos de onda.

Todos esses procedimentos eletroquímicos foram repetidos na ordem em que se encontram citados tanto para a amostra CD quanto para a amostra tratada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.1.1 Filmes Depositados

Com as medidas de espessura, através da perfilometria, e com o tempo de cada deposição foi possível obter a taxa de deposição, como mostrado na tabela 2.

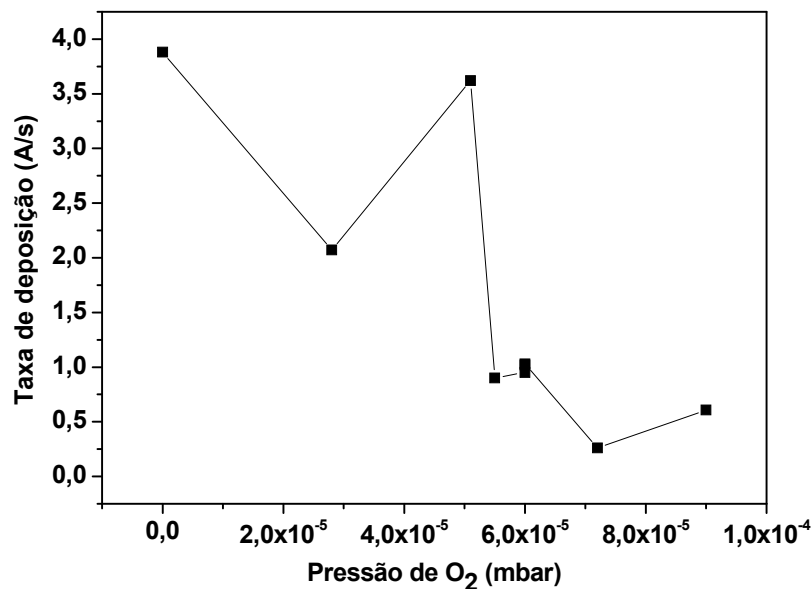
Tabela 2 – Dados sobre a pressão, tempo, espessura e taxa de deposição e cor dos filmes.

Substrato	PO ₂ (10 ⁻⁴ mbar)	Tempo de dep (s)	Espessura (Å)	Taxa de dep (Å/s)	Cor
Vidro	0	600	2328	3,88	Escuro
Vidro	2,8	600	2000	3,33	Azulado
Vidro	5,1	2280	8270	3,63	Azulado
Vidro	5,5	1200	1080	0,9	Azulado
Vidro	6	2100	2000	0,95	Transparente
ITO	6	3600	3731	1,04	Transparente
ITO	6	3060	3140	1,03	Transparente
Vidro	7,2	1500	398	0,27	Azulado
Vidro	9	660	400	0,61	Escuro
ITO/Ti*	0/6	3600/1260	5240	---	Escuro
* composta de três filmes: TiO _x sobre Ti metálico sobre ITO					

A taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio é mostrada na figura 8. Nota-se que em P_{O₂} = 0 mbar (filme metálico) a taxa de deposição, que é relativamente alta (3,88 Å/s), diminui quando oxigênio começa a ser injetado na câmara, chegando a aproximadamente 2,8 x 10⁻⁴ mbar, onde a taxa é de aproximadamente 3,33 Å/s. Ao inserir novamente oxigênio até aproximadamente 5,1 x 10⁻⁴ mbar, observa-se que a taxa de deposição volta a subir, mas a partir desta pressão de O₂ a taxa de deposição volta a diminuir até estabilizar em taxas da ordem de 0,5 Å/s. Não foi encontrada na literatura qualquer referência que relate ou explique a primeira queda na taxa de deposição, desde P_O = 0 mbar até

aproximadamente $2,8 \times 10^{-4}$ mbar. Esse fenômeno parece estar relacionado com a diminuição gradativa da quantidade de átomos de argônio quando da introdução de uma pressão parcial de oxigênio. Schiller et al. e Li et al. explicam o aumento da taxa de deposição desde $P_{O_2} = 2,8 \times 10^{-4}$ mbar até $5,1 \times 10^{-4}$ mbar e a posterior diminuição na taxa, de $P_{O_2} = 5,1 \times 10^{-4}$ mbar em diante a duas fase distintas no processo de deposição. Na primeira, que ocorre em baixas pressões parciais de oxigênio, o alvo é praticamente metálico durante o bombardeamento, sendo então pulverizado com alta eficiência devido à manutenção da intensidade de campo elétrico entre as placas, e o aumento de taxa se deve 1) à reação com oxigênio durante o voo dos átomos de titânio até o substrato ou 2) com a reação do filme de titânio com o oxigênio que impacta a sua superfície. Na segunda, e última fase, de diminuição da taxa, o alvo é oxidado pelo oxigênio disponível na câmara criando uma camada com alta rigidez dielétrica e diminuindo assim o campo elétrico entre as placas e a eficiência de *sputtering* (*yield*).

Figura 8 – Representação da taxa de deposição pela pressão parcial de O_2



Quanto às cores adquiridas pelos filmes, outros autores já encontraram resultados semelhantes. Zhao e seus colaboradores [41] encontraram filmes amarelos, Wang e colaboradores [46] encontraram filmes azuis, e ambos os grupos utilizaram-se da técnica de *sputtering*.

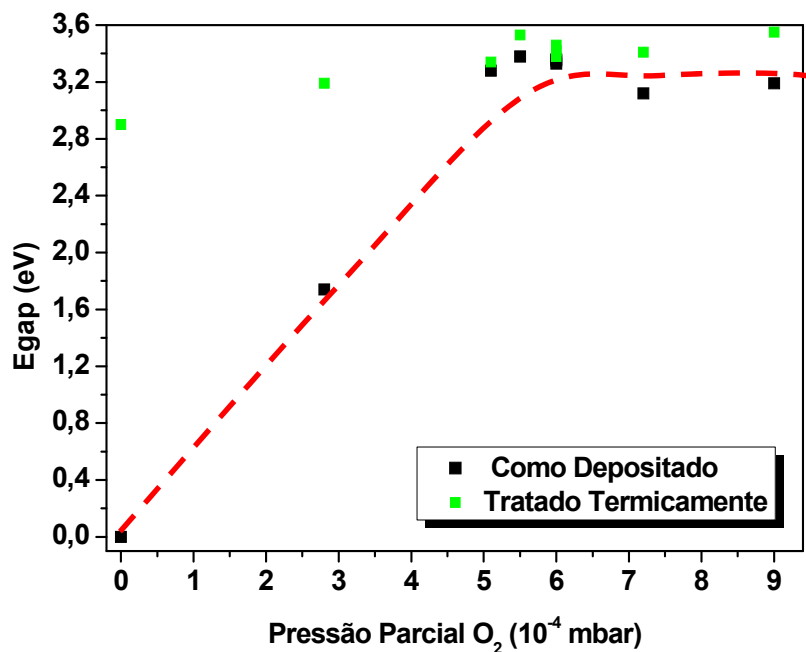
6.1.2 Caracterização Ótica

O *gap* ótico foi medido para todas as amostras depositadas nos estados como depositado (CD) e tratado termicamente (TT). A figura 9 apresenta os valores da energia de *gap* para todas as amostras.

Observa-se que para as amostras CD a energia de *gap* varia de forma crescente e aparentemente exponencialmente desde 0eV (filme de titânio metálico) até aproximadamente 3,38 eV. A variação gradual da energia de *gap* pode estar relacionada com a formação de um filme misto entre titânio metálico e fases de óxido de titânio substequiométricas.

Para as amostras TT a energia de *gap* encontra-se numa faixa mais estreita de valores ($3,0 \text{ eV} \leq E_g \leq 3,5 \text{ eV}$) para todos os filmes, inclusive o depositado com $P_{\text{O}} = 0 \text{ mbar}$. Apesar de o tratamento térmico ter sido realizado em argônio, a elevação da energia de *gap* pode estar relacionada com impurezas de oxigênio na atmosfera do forno que causariam a oxidação do filme, ou com uma reação entre os filmes e os substratos, que no caso das medidas óticas eram de vidro.

Figura 9 - Valor da energia de *gap* para os filmes como depositados (CD) e tratados termicamente (TT).



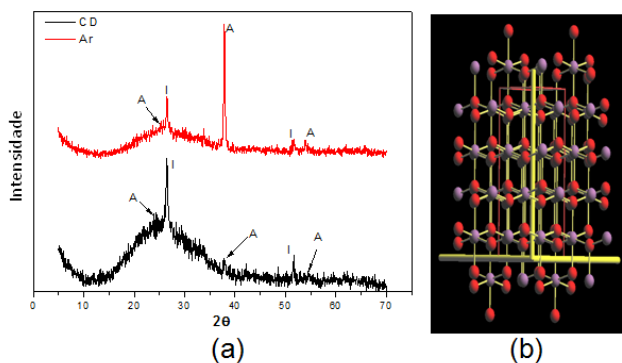
Analisando os gráficos da figura 9 pode-se perceber que o tratamento térmico não influenciou na energia de *gap* dos filmes, mantendo em $\sim 3,3 \text{ eV}$, o que se espera para a anatase [17, 28, 48].

6.1.3 Caracterização Estrutural

Na figura abaixo são mostrados os difratogramas das amostras CD e TT do filme depositado com P_O de $6,0 \times 10^{-4}$ mbar (esta amostra foi escolhida por ser a mais transparente). Observa-se em ambos os filmes picos do substrato de ITO e da fase anatase do TiO_2 , a qual apresenta picos nos ângulos aproximados em 25, 38, e 55 graus 2 teta.

Para o filme tratado observa-se um aumento desproporcional do pico localizado em torno de 38,0 graus, referente à fase anatase. Esse aumento de intensidade se deve à orientação preferencial do filme na direção cristalográfica (004). Este fenômeno é comum para filmes depositados em baixas taxas de deposição. A orientação preferencial na direção (004) parece razoável, uma vez que a simetria cristalina é tetragonal. Na figura 10 é mostrado o plano atômico referente a esta direção [7, 42, 46 e 49].

Figura 10 – (a) Difratogramas da fase anatase e na amostra CD (linha preta) e tratada em Ar (linha vermelha). As letras “A” representam picos de anatase enquanto as letras “I” representam os picos de ITO. (b) Estrutura cristalina da anatase



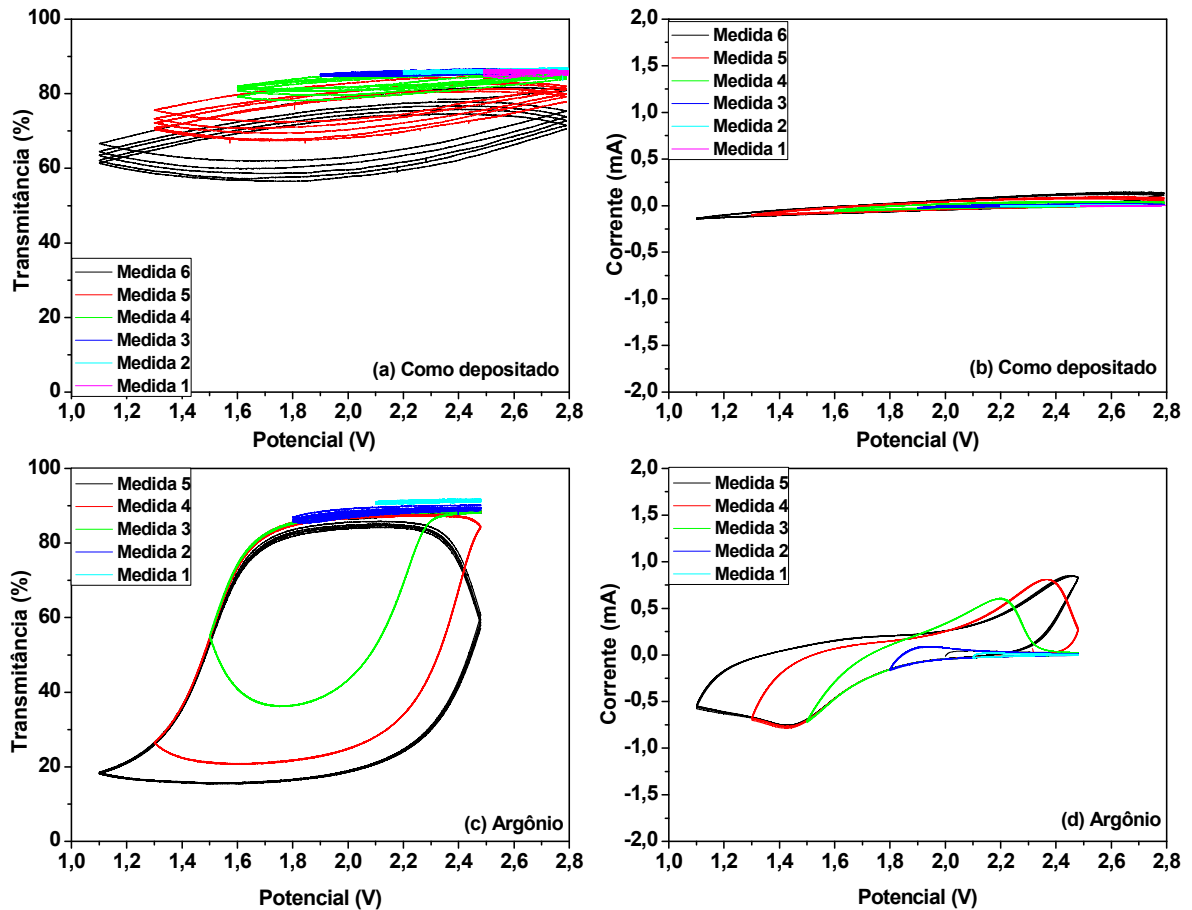
6.2 EFEITO ELETROCRÔMICO

6.2.1 Eletrocromismo em 632,8 nm

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas apenas para os filmes depositados em $P_O = 6,0 \times 10^{-4}$ mbar. Isso porque somente esses filmes foram depositados sobre um condutor transparente, no caso, o ITO.

O potencial da amostra “como depositada” de 2,79 V e para a amostra tratada termicamente (TT) foi de 2,48 V. Para determinar a janela de estabilidade eletroquímica uma amostra foi sacrificada com ciclos voltamétricos de 10 mV/s com aumento gradual da amplitude de potencial de 300 mV a partir do potencial de repouso até 0,0 V vs. lítio metálico (Li). O potencial de estabilidade eletroquímica, no qual a corrente e a transmitância ótica são reversíveis, foi de 1,10 V vs. Li. Esses dados não serão mostrados. Os ciclos voltamétricos em que o filme apresenta ciclos reversíveis estão na figura 11.

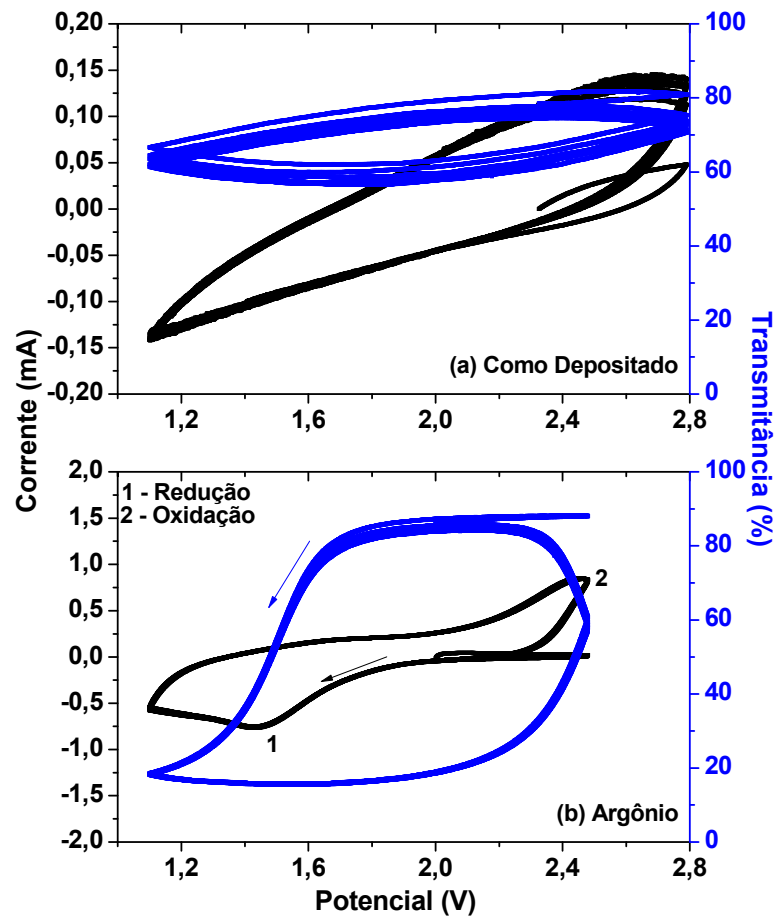
Figura 11 – Voltagramas à velocidade de varredura de 10 mV/s. (a) e (b): transmitância e corrente *versus* potencial, respectivamente para a amostra CD.(c) e (d) transmitância e corrente *versus* potencial, respectivamente, para amostra tratada em Ar.



Na figura 11, pode-se notar que o tratamento térmico mudou de forma significativa a resposta óptica e elétrica da amostra. Para o filme CD a transmitância tem sempre seu valor reduzido a cada medida e também a cada ciclo. Por outro lado, no filme tratado a variação de transmitância entre os ciclos de uma mesma medida é bastante pequena e sua reversibilidade óptica é notável. Para o caso dos gráficos correspondentes a corrente elétrica, nota-se que para a amostra tratada existe a formação de picos de oxidação e redução, o que não ocorre para a amostra CD, e que a corrente elétrica na amostra tratada é maior.

Na figura 12 estão apresentadas as medidas de maior variação de potencial para que uma análise mais precisa possa ser realizada.

Figura 12 – Voltagramas à velocidade de varredura de 10 mV/s. Transmitância e corrente *versus* potencial para (a) como depositada e (b) tratada em Ar



Analisando a figura 12, no que diz respeito à transmitância em 632,2 nm de comprimento de onda, a amostra *como depositada* tem pouca variação ($\Delta T \sim 15\%$), uma vez que para o estado oxidado a transmitância é de aproximadamente 80% e para o estado reduzido em torno de 65%. No que tange a corrente elétrica, não há presença de fases, tanto para o estado oxidado, quanto para o estado reduzido, como também a reversibilidade é pobre. A variação da corrente é de aproximadamente 0,3 mA, sendo próximo de 0,15 mA para o estado reduzido e em torno de -0,15 mA para o estado oxidado.

Por outro lado, para a amostra tratada esses valores sofrem altas modificações. Para a transmitância em 632,2 nm de comprimento de onda, a variação passa a ser $\sim 70\%$, já que no estado oxidado a amostra transmite em torno de 90% e no estado reduzido $\sim 20\%$. Ao analisar o comportamento da corrente elétrica nota-se a formação de picos de fases, bem como a reversibilidade ao longo

dos ciclos. Para o estado oxidado, o valor da corrente elétrica está em $-0,8$ mA e para o estado reduzido este valor vai para próximo de $0,8$ mA.

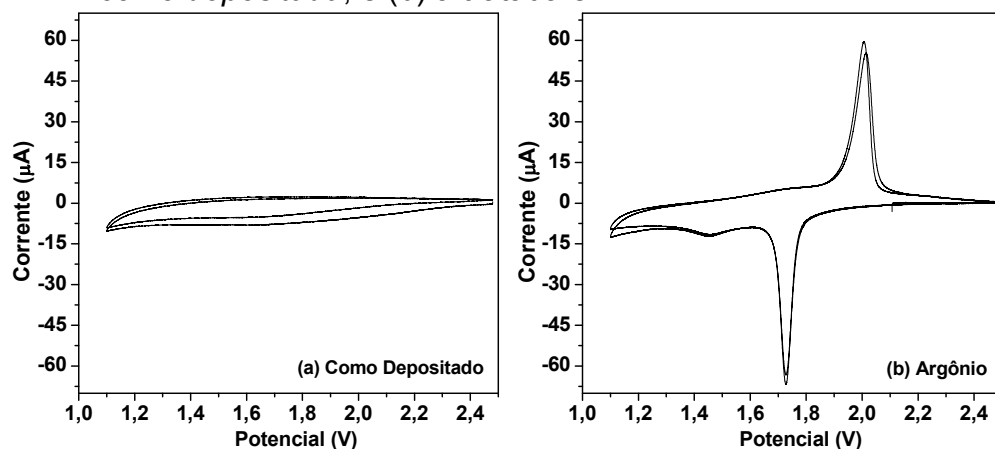
Em comparação com a literatura, o filme produzido neste trabalho tem melhor resultado em relação ao obtido por Shih-Yuan Lin [36] e colaboradores. No trabalho de Shih-Yuan Lin, os filmes foram preparados por técnica de deposição química e tratados posteriormente em atmosfera de O_2 com temperaturas que variaram de $200^\circ C$ a $500^\circ C$. Como resultado, a maior variação de transmitância obtida foi de $\sim 14\%$.

Por outro lado, Sorar. I, et al. [24], depositou filmes de TiO_2 por *sputtering* reativo e obteve resultados bastante semelhantes aos encontrados neste trabalho. A variação de transmitância é bastante próxima em ambos os trabalhos (tanto este quanto o de Sorar), mas os parâmetros utilizados para a deposição possuem leve variação.

Após a voltametria com taxa de varredura de 10 mV/s, outras voltametrias com velocidade de $0,1$ mV/s foram realizadas com a finalidade de aproximar a medida do equilíbrio cinético.

Essas medidas foram realizadas com apenas 2 ciclos, variando o potencial entre o potencial de OCV e o de limite mínimo. O intervalo de comprimentos de onda da luz utilizada para verificar o comportamento ótico frente à intercalação do íon lítio variou de 200 nm a 900 nm. Os resultados das medidas elétricas estão apresentados na figura 13.

Figura 13 – Voltagramas à velocidade de varredura em $0,1$ mV/s onde (a) é amostra como depositada, e (b) a tratada em Ar



É possível notar na figura 13 que o voltograma da amostra TT é bem comportado e apresenta picos de redução e oxidação bem definidos, característico

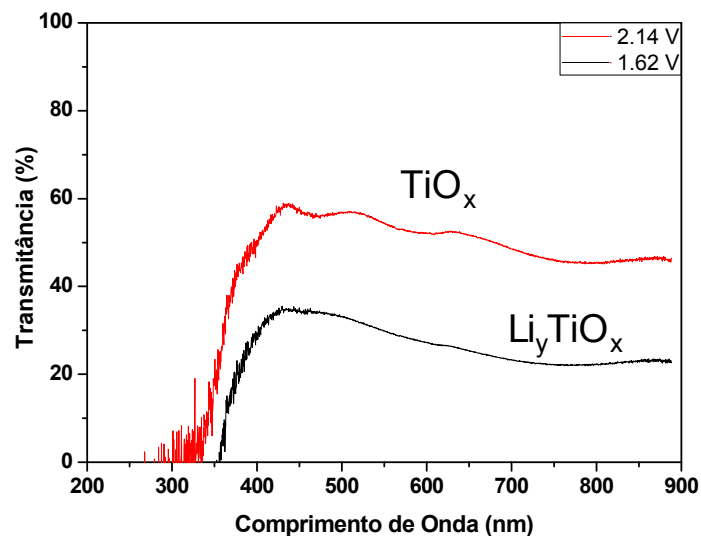
de material cristalino, enquanto a amostra CD mostra apenas a presença de picos de redução largos e pequeno valor de corrente elétrica, que é característico de amostras amorfas ou pouco cristalinas.

A diferença observada entre as duas amostras é explicada pelo fato de que o tratamento térmico reordena a estrutura atômica do material. Ao reordenar os átomos, torna o material mais cristalino, o que facilita a intercalação e a locomoção de cargas elétricas em seu interior.

6.2.2 Eletrocromismo Espectral

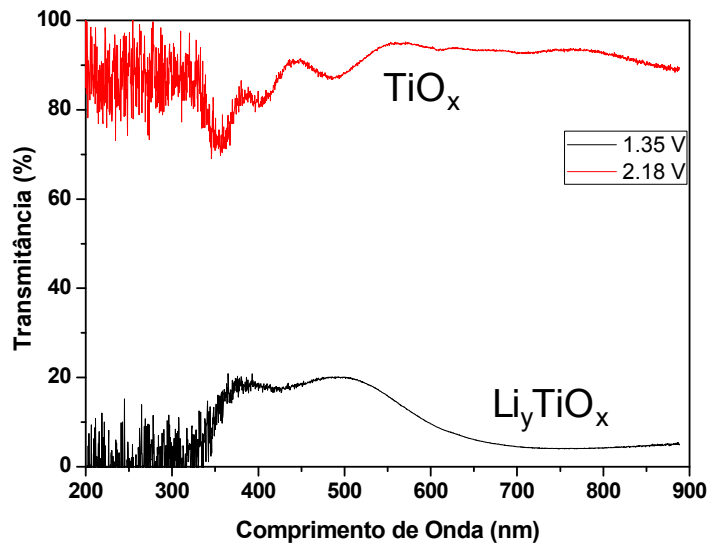
Nas figuras 14 e 15, gráficos de espectro-eletoquímica são apresentados para as amostras CD e TT, contendo informações sobre o comportamento da transmitância em dois estados, de-intercaladas (TiO_x) e intercaladas (Li_yTiO_x).

Figura 14 – Espectros para o filme CD. Velocidade de varredura 0,1 mV/s



Analisando a figura 14 percebe-se que a máxima variação de transmitância acontece para diferença de potencial de aproximadamente 0,52 V. Os dados apresentados tanto na figura 14 quanto na figura 15 referem-se apenas aos resultados para o potencial de maior e menor transmitância, mas vale lembrar que vários espectros foram medidos durante os dois ciclos.

Figura 15 – Espectros para o filme tratado. Velocidade de varredura 0,1 mV/s



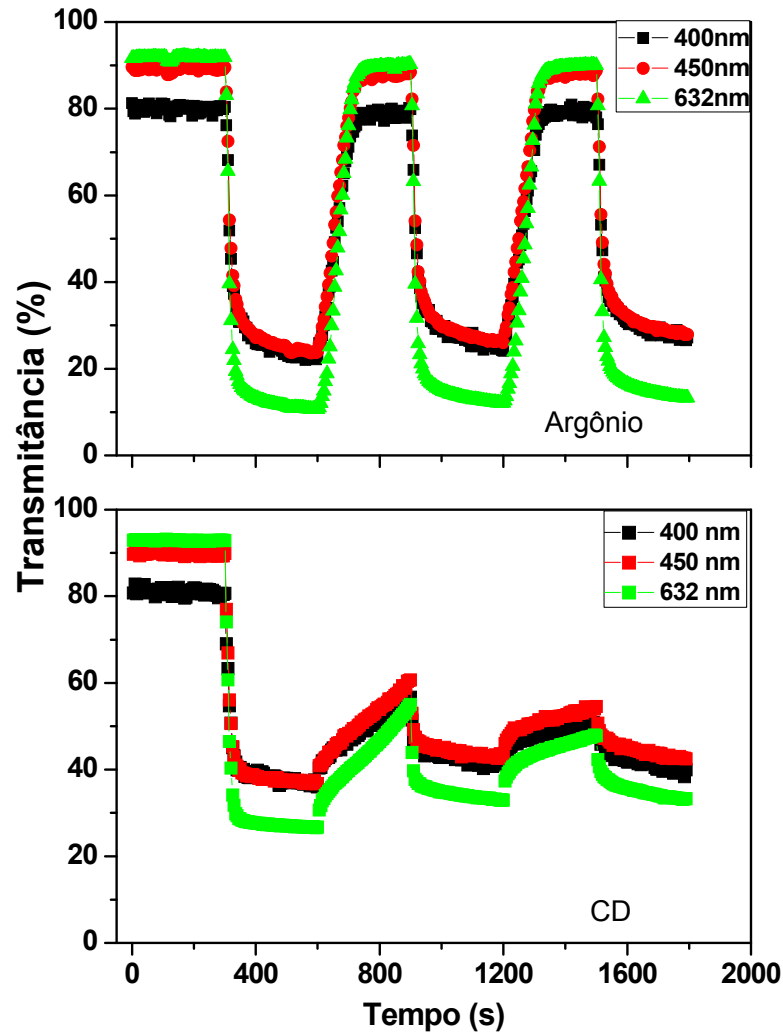
Analisando a figura 15 percebe-se que a máxima variação de transmitância acontece para diferença de potencial de aproximadamente 0,83 V. Entre 200 nm e 300 nm e entre 600 nm e 900 nm o filme tem sua transmitância variada em aproximadamente 90%. Entre 300 nm e 600 nm, que corresponde à faixa da luz visível, a variação de transmitância está em torno de 60%. Esses altos valores de variação de transmitância não foram observados na literatura.

Uma comparação entre as duas figuras (14 e 15) mostra que o tratamento térmico auxilia não só na resposta ótica, aumentando a variação de transmitância, bem como a transmitância máxima e a transmitância mínima; mas também o comportamento elétrico no filme.

6.3 CRONOAMPEROMETRIA

As medidas cronoamperométricas foram também realizadas apenas para as amostras depositadas em $P_O = 6,0 \times 10^{-4}$ mbar. A cronoamperometria foi realizada com o intuito de se obter o tempo de resposta de variação ótica das amostras CD e TT. Para realização dessas medidas aplicou-se o potencial de OCV por aproximadamente cinco minutos. Decorrido este tempo aplicou-se o potencial mínimo de 1,1 V (vs Li) por outros 5 minutos. Este processo foi repetido por três vezes. A figura 16 apresenta a resposta da transmitância, em três diferentes comprimentos de onda (400nm, 450 nm e 632 nm) *versus* tempo para os potenciais aplicados.

Figura 16 – Transmitância ótica obtida através da medida cronopotenciométrica para o filme TT e o filme CD.



Observa-se na figura 16 que o filme TT exibe maior variação de transmitância ótica do que o filme CD. Observa-se também que o filme tratado exibe excelente reversibilidade ótica, enquanto o filme CD a reversibilidade ótica é precária em apenas três ciclos.

O tempo de resposta para a amostra TT é de aproximadamente 70 s no clareamento e 10 s no escurecimento. Para a amostra CD o tempo de resposta é de aproximadamente 150 s no clareamento e 10 s no escurecimento.

6.4 EFICIÊNCIA ELETROCRÔMICA

Após todas as medidas eletroquímicas terem sido realizadas, foram montados os gráficos de absorção *versus* densidade de carga para obter a eficiência electrocrômica (assim como explicado no item 2.3.2.3). As figuras 17 e 18 mostram os resultados.

Figura 17 – Densidade ótica versus densidade de carga para o filme como depositado.

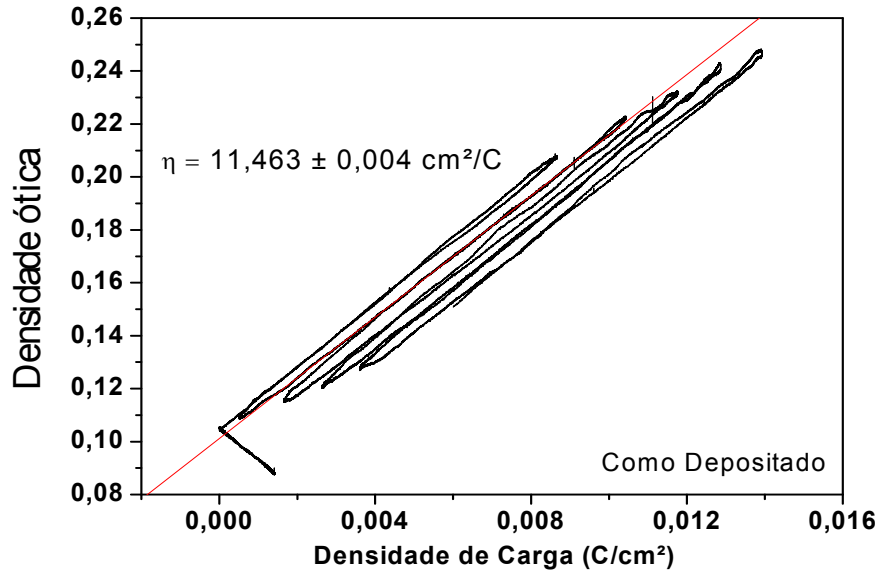
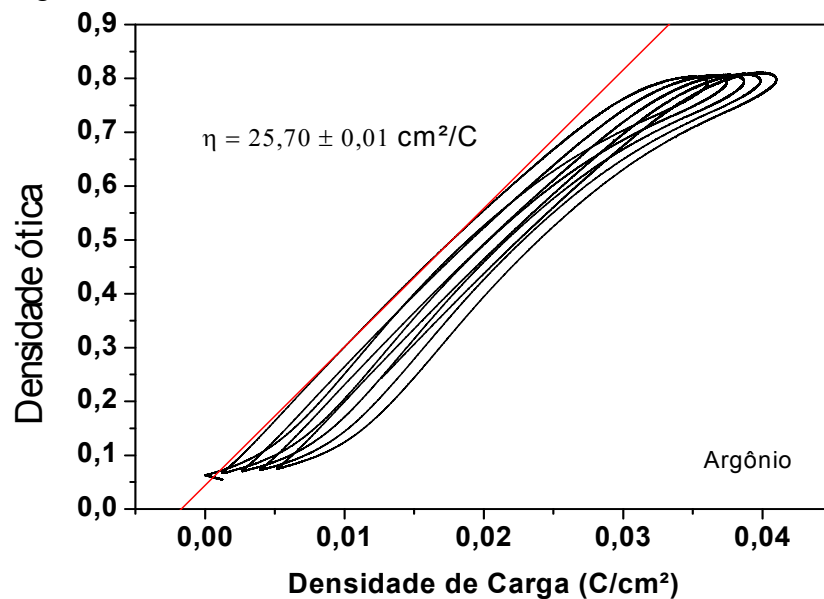


Figura 18 – Densidade ótica versus densidade de carga para o filme tratado em argônio.



Analisando as figuras 17 e 18 nota-se que o tratamento térmico auxiliou no que diz respeito a eficiência eletrocromica, que para o CD é de $\sim 12 \text{ cm}^2/\text{C}$ e para o tratado é $\sim 27 \text{ cm}^2/\text{C}$. Além de grande a diferença de valores entre CD e tratado, também é notória a reversibilidade para o filme tratado. Em comparação com a literatura [7], a eficiência do filme tratado é cerca de 3 vezes maior do que a obtida por Shih-Yuan Lin, mas é compatível com a eficiência alcançada por Sorar [24].

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades eletrocromáticas dos filmes depositados pelo método de *sputtering* reativo. Os filmes foram depositados a partir de alvo metálico de titânio sob tensão de 400 V e corrente de 500 mA, resultando numa potência de 200 W, e pressão total de $1,2 \times 10^{-2}$ mbar. A pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) foi variada desde 0 mbar até $9,0 \times 10^{-4}$ mbar. Os filmes que se apresentaram transparentes foram os depositados sob P_{O_2} de $6,0 \times 10^{-4}$ mbar. Ensaio eletroquímico foram realizados apenas nas deposições a esta pressão parcial porque o substrato empregado nas mesmas foi adequado à realização dos ensaios.

A taxa de deposição dos filmes depende da pressão parcial de oxigênio, variando de forma que não se consegue ajustá-la a uma função matemática simples. O padrão observado para a curva da taxa de deposição versus a pressão parcial de oxigênio foi dividido em três etapas. Na primeira e na segunda etapa considera-se que o alvo permaneça metálico e por isso essas fases levam o nome de fase metálica. Na primeira etapa (não reportada na literatura) ocorre uma diminuição da taxa de deposição desde $P_{O_2} = 0$ mbar até $P_{O_2} = 2,8 \times 10^{-4}$ mbar. Esse efeito pode estar relacionado à diminuição da quantidade de íons argônio (Ar^+) (devido à inserção de oxigênio) que bombardeiam o alvo. Na segunda etapa, de $P_{O_2} = 2,8 \times 10^{-4}$ mbar até $P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$ mbar, a taxa de deposição aumenta e, uma vez que o alvo permanece metálico, a explicação poder estar no fato de que o titânio pulverizado reage com a atmosfera de oxigênio no voo até o substrato ou ainda que o filme em crescimento reage com as moléculas de oxigênio que impactam sua superfície. Na terceira etapa, intitulada fase óxido, o alvo é oxidado pelo oxigênio diminuindo a taxa de pulverização, mas, por outro lado, privilegiando a formação de um filme estequiométrico.

Os filmes crescidos à $P_{O_2} = 6,0 \times 10^{-4}$ mbar são transparentes e exibiram excelentes características eletrocromáticas quando submetidos *ex-situ* à tratamento térmico em atmosfera inerte de argônio a 400° C por 8 horas. Isso provavelmente ocorre devido ao fato de que a temperatura reordena a estrutura atômica sem que a estequiometria do filme seja modificada, já que a atmosfera é inerte.

A transmitância espectral destes filmes sem lítio e com lítio, eletroquimicamente intercalados, mostrou alta variação crômica desde 200 nm até 900 nm. As regiões de energia correspondentes a radiação ultravioleta e à radiação infravermelho apresentaram variação cromática de aproximadamente 90%, enquanto para a faixa de energia da luz visível a variação foi de aproximadamente 70%. A eficiência obtida foi de $25,7 \text{ cm}^2/\text{C}$, similar ao melhor material eletrocromico, sabidamente o WO_3 . Esses valores tornam o TiO_2 depositado por esta técnica e tratado em atmosfera inerte um dos melhores candidatos à aplicação em dispositivos moduladores de luz (eletrocromicos).

Os objetivos para este trabalho foram atingidos, mas trabalhos futuros serão realizados. Um novo lote de filmes já foi providenciado, esses novos filmes passarão pelas mesmas medidas que foram realizadas neste trabalho, além de outras medidas como, por exemplo, verificar o comportamento dos filmes quando tratados em atmosfera não inerte, tratamentos térmicos com menores tempos, analisar imagens de microscopia para avaliar a o comportamento morfológico dos filmes enquanto *como depositados*, tratados em gás inerte e em gás reativo, entre outras técnicas de investigação.

REFERÊNCIAS

- [1] D. P. Macwan, Pragnesh N. Dave; **A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications.** J Mater Sci (2011) 46:3669–3686
- [2] C. G. Granqvist et al **Advances in chromogenic materials and devices.** Thin Solid Films 518 (2010) 3046 – 3053
- [3] E. G. Tuesta, A. Gutarra **Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titânio.** REVCUNI 8 (2) 2004
- [4] C. M. Wang, S. Y. Lin; **Electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films.** J Solid State Electrochem (2006) 10: 255–259
- [5] P. R. Somania, S. Radhakrishnanb; **Electrochromic materials and devices: present and future.** Materials Chemistry and Physics (2003) 77: 117-133
- [6] Domingues, S. H. **Estudo dos materiais eletrocrômicos: poli(3-octiltiofeno) e óxido de tungstênio.** 2007. 89f. Dissertação (mestrado em Química) – Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, 2007.
- [7] Lin, S. Y et al. **Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO₂ thin films.** J Solid State Electrochem (2008) 12:1481–1486.
- [8] Hanzl, E. R. **Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes.** 2009. 90f. Dissertação (mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009.
- [9] Henderson, M. A. **A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis.** Surface Science Reports, 2011.
- [10] Huang, C.H; Tsao, C.C; Hsu, C.Y. **Study on the photocatalytic activities of TiO₂ films prepared by reactive RF sputtering** Ceramics International 37 (2011) 2781–2788.
- [11] Yamagishi, M et al **Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering.** Thin Solid Films 442 (2003) 227–231.
- [12] Fujishima, A; Zhang. X. **Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches.** C. R. Chimie9 (2006) 750–760.
- [13] Agnaldo, J. S et al. **Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, p. 77 -84, (2006).
- [14] Neto, C. V. B. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa.** 2006. 50f. Dissertação (mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
- [15] http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html (acessado em fev/2013).

- [16] Hanaor, D. A. H; Sorrell, C. C. **Review of the anatase to rutile phase transformation.** (2011) J MaterSci 46:855–874.
- [17] Stroppa, D. G. et al. **Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos.** Quim.Nova, Vol. 31, No. 7, 1706-1709, 2008.
- [18] Cantão, M. P. **Eletro-inserção de Li⁺ em filmes de óxido de titânio: relação entre eletrocromismo e propriedades fisicoquímicas do material.** 1993. 140f. Tese (doutorado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas. Dezembro 1993.
- [19] Özer, N. **Reproducibility of the coloration processes in TiO₂ films.** Thin Solid Films, 214 (1992) 1 I-24.
- [20] Granqvist, C. G. **Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices.** Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 2032–2039
- [21] Yoshimura. K, Miki. T, Tanemura. S, **TiO₂ electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering** Journal of Vacuum Science and Technology A 15 (1997) 2673–2676.
- [22] Azens. A et al. **Electrochromism in oxyfluoride thin films.** Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering 2255 (1994) 435–442.
- [23] Gutarra.A, et al. **Electrochromism of sputtered fluorinated titanium oxide thin films.** Applied Physics Letters 64 (1994) 1604–1606.
- [24] Sorar. I, et al. **Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO₂ thin films: Role of deposition parameters.** Solar Energy Materials & Solar Cells 115 (2013) 172–180
- [25] SURYANARAYANAN, R. **The co-evaporation technique – a potential tool for basic applied research.** Thin Solid Films.50, p. 349-355, 1978.
- [26] Safi, I. **Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review.** Surface and Coatings Technology 127 2000 203 – 219.
- [27] Duarte, D. A et al **Deposition of SiO_x Thin Film on Y-TZP by Reactive Magnetron Sputtering: Influence of Plasma Parameters on the Adhesion Properties Between Y-TZP and Resin Cement for Application in Dental Prothesis.** Materials Research.2011; 14(2): 212-216.
- [28] Pereira, A. L. J. **Otimização do processo de deposição de filmes TiO₂:Mn usando RF magnetron sputtering .** 144f. Tese (Programa de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Bauru, 2012.
- [29] Antoniassi, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trambetas, PA.** 2010. 129f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Minas e de Petróleo) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2010.

- [30] L. Bleicher; J. M. Sasaki. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. 2000. 21f. Apostila. Universidade Federal do Ceará.
- [31] S.W. Lovesey et al. **Electronic properties of crystalline materials observed in X-ray diffraction**. *Physics Reports* 411 (2005) 233–289
- [32] Pacheco, W. F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. 2004. 111f. Dissertação (mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2013
- [33] Quintino, M. S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch analysis (BIA) para aplicações analíticas**. 2003. 117f. Tese (doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 2003.
- [34] Vidotti, M; Torresi, R; Torresi, S. I. C. **Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, electrocromismo e baterias secundárias**. *Quím. Nova*, Vol. 33, No. 10, 2176-2186, 2010.
- [35] Correia, N. F. O. **Produção e caracterização de dispositivos electrocrômicos em substratos à base de celulose**. 2008. 110f. Dissertação (mestrado em engenharia de materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova Lisboa. Lisboa, 2008.
- [36] Ferreira, J. **Sensor de pH baseado em filmes de polímero conjugado e Sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado**. 2009. 196f. Tese (doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.
- [37] Costa, R. G. F. **Dispositivos electrocrômicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido**. 2006. 112f. Dissertação (mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.
- [38] Rezende, A. R. **Eletroinserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato**. 2009. 77f. Dissertação (mestrado em Ciências – Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2009.
- [39] Filho, L. S. G. **Caracterização e estudos cinéticos de albumina tratada com espécies reativas derivadas de óxidos de nitrogênio: espectroscopia de absorção e fluorescência**. 84f. Dissertação (mestrado em Física) – Centro Técnico e Científico, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2005.
- [40] Lakowicz, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**, Plenum Press, 1983.
- [41] Giroto, E. M. **Propriedades electrocrômicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmin**. 164f. Tese

(doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

- [42] Zhao, B. X; Zhou, J. C; Rong, L.Y. **Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films deposited at different oxygen flow rates.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010) 1429 – 1433.
- [43] Nascimento, U. M **Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnéticos (Fe₃O₄/TiO₂) na degradação de um Poluente-Modelo: Aid Blue 9.** 118f. Tese (doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2013
- [44] Serpone, N., Lawless, D., Khairutdinov, R, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor? **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, pp. 16646-16654, (1995).
- [45] Tauc.J et al **Optical Properties and Electronic Structure of Ge.** Phys.Stat.Sol.15, 627 (1966).
- [46] Wang, C. M; Lin, S. Y. **Electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films.** J Solid State Electrochem (2006) 10: 255–259.
- [47] Lansåker, P. C et al. **TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin films:** Novel metal-based transparent conductors for electrochromic devices. Thin Solid Films 518 (2009) 1225–1229.
- [48] Maghanga, C. M et al. **Transparent and conducting TiO₂:Nb films made by sputter deposition:** Application to spectrally selective solar reflectors. Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 75–79.
- [49] Singh, P.Kaur,D. **Room temperature growth of nanocrystalline anatase TiO₂ thin films by dc magnetron sputtering,** Physica B 405 (2010) 1258–1266