



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LARISSA DA SILVA MARTINS AMORIN

**INFLUÊNCIA DA CICLAGEM ELETROQUÍMICA NAS  
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE ELETRODOS DE  
FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO AMORFO**

---

Londrina  
2016

LARISSA DA SILVA MARTINS AMORIN

**INFLUÊNCIA DA CICLAGEM ELETROQUÍMICA NAS  
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE ELETRODOS DE  
FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO AMORFO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Amorin, Larissa da Silva Martins.

Influência da ciclagem eletroquímica nas propriedades eletrocromicas de eletrodos de filmes finos de óxido de titânio amorfo / Larissa da Silva Martins Amorin. - Londrina, 2016.

178 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

Inclui bibliografia.


1. Eletrocromismo - Tese. 2. Ciclagem eletroquímica - Tese. 3. Óxido de titânio - Tese. 4. Filmes finos - Tese. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

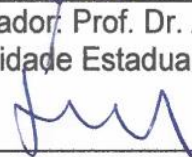
LARISSA DA SILVA MARTINS AMORIN

**INFLUÊNCIA DA CICLAGEM ELETROQUÍMICA NAS  
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE ELETRODOS DE  
FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO AMORFO**


Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Doutora em Física.

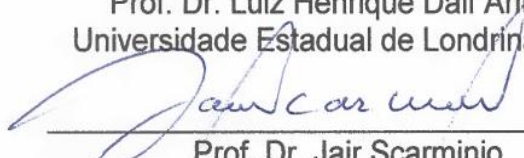
**BANCA EXAMINADORA**

  
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

  
Prof. Dr. Tércio Guilherme de Souza Cruz  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

  
Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva  
Universidade Tecnológica Federal do Brasil - UTFPR

  
Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antônia  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

  
Prof. Dr. Jair Scarminio  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 20 de Dezembro de 2016.

Dedico este trabalho a Deus,  
aos meus pais, Vicente e Dulcinéia,  
ao meu irmão, Gustavo e  
ao meu esposo, Luís Henrique.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida.

Aos meus pais, irmão e familiares por sempre terem me apoiado e encorajado, mesmo nos momentos de dificuldades com que passamos nesses últimos anos. Pelo entendimento da minha ausência para a realização deste trabalho. E, por sempre me mostrarem o valor do conhecimento, incentivando-me em ser a primeira em todos os familiares a almejar um título de doutorado. Por fim, pelo amor e carinho incondicional.

Ao meu esposo Luís Henrique, pela paciência, companherismo e pelo amor, contribuindo para a realização desse sonho. E, também, pela parceria na realização de diversas análises e auxílio nas interpretações de meus resultados.

Agradeço meu orientador, prof. Dr. Alexandre Urbano, não só pela constante orientação transmitindo os seus conhecimentos desde o meu mestrado, mas, principalmente, por sua dedicação e fundamental participação no desenvolvimento dessa tese de doutorado, sempre sugerindo grandes ideias. Contribuindo, assim, na construção de minha formação como pesquisadora. Agradeço, sobretudo, pela sua paciência, amizade e entendimento nos momentos difíceis que passei nesses anos.

Ao técnico Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, agradeço pelas sugestões, discussões, amizade e ajuda quando precisei em todos esses anos junto ao laboratório, sempre se colocando à disposição. E, principalmente, neste trabalho pela contribuição nas medidas de GITT.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Materiais (FILMAT) do Departamento de Física da UEL pela gratificante convivência, amizade e pelos momentos de descontração juntos.

Ao Laboratório Multiusuário do IFGW (LAMULT) da UNICAMP, por ter cedido suas instalações e equipamento para a realização das deposições e por ter disponibilizado o difratômetro para a realização das medidas de DRX.

Ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP pela colaboração com o meu trabalho através das medidas de IBA. Principalmente, ao prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks e MsC. Marcos Vinícius Moro e seus colaboradores pela realização de tais análises.

Ao Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC) da Central

Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da PROPPG/UEL por colocar a disposição e instrução no manuseio e aquisição dos espectros de FTIR.

E, finalmente, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudo de doutorado, tornando toda a pesquisa possível.

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimento, instala-se a dúvida.”

Johann Goethe

AMORIN, Larissa da Silva Martins. **Influência da ciclagem eletroquímica nas propriedades electrocrômicas de eletrodos de filmes finos de óxido de titânio amorfo**. 2016. 178. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

## RESUMO

Neste trabalho foram depositados filmes finos de óxido de titânio pela técnica *DC reactive magnetron sputtering* sob várias pressões parciais de oxigênio ( $P_{O_2}$ ), entre 0 e  $6 \times 10^{-4}$  mbar, buscando avaliar a composição elementar, propriedades ópticas e comportamento eletroquímico, antes e após intervalos de ciclagem. As amostras obtidas foram submetidas às caracterizações pelas técnicas de IBA, FTIR, DRX, espectroscopia óptica em UV-vis e ensaios opto-eletroquímicos, tais como: voltametria cíclica, cronopotenciometria-cronoamperometria em 632,8 nm, espectroeletroquímica, GITT e ciclagem eletroquímica. Para cada intervalo de 250 ciclos foram refeitos os ensaios opto-eletroquímicos, exceto GITT. Os resultados de IBA mostraram que as amostras são formadas basicamente de átomos de titânio e oxigênio, apresentando hidrogênio e carbono. Esses elementos também foram caracterizados por FTIR, mostrando estiramentos O-H e C-H. A partir desses resultados foi construído um modelo para se estimar a estequiometria dos filmes. Assim, foi possível concluir que a quantidade absoluta de hidrogênio está diretamente relacionada à pressão parcial de oxigênio. Desse modo, o aumento de  $P_{O_2}$  conduz a formação de um filme de óxido de titânio com uma estequiometria em torno de  $TiO_2$ . Os difratogramas de raios X mostraram que os filmes são amorfos. Um único pico foi observado para as amostras depositadas com  $P_{O_2}$  de 0 e  $1 \times 10^{-4}$  mbar, referentes ao  $TiO_{0,5}$  e  $TiO_{1,5}$ , condizente com o modelo proposto. Na caracterização óptica observou-se que as amostras apresentaram-se opacas quando depositadas com  $P_{O_2}$  de 0 a  $2 \times 10^{-4}$  mbar, enquanto que as amostras depositadas entre  $3$  e  $6 \times 10^{-4}$  mbar mostraram ser transparentes. O aspecto opaco das amostras depositadas com baixa  $P_{O_2}$  se deve à grande quantidade de hidrogênio na sua estrutura. Para as amostras transparentes o índice de refração foi de aproximadamente 2,2 e a energia de *gap* variou em torno de 3 eV. O coeficiente de difusão das amostras apresentaram valores condizentes com os encontrados na literatura. Com os resultados obtidos antes e após os experimentos da ciclagem percebeu-se que os filmes apresentaram propriedades electrocrômicas satisfatórias, mostrando que mesmo após 1000 ciclos, a eficiência electrocrômica possui valores próximos da literatura. De modo geral, o filme depositado em  $4 \times 10^{-4}$  mbar foi o que apresentou maior contraste óptico e a maior capacidade de carga. Observou-se, ainda, que o desempenho opto-eletroquímico dos filmes não mantém um padrão no decorrer da ciclagem eletroquímica, possivelmente devido ao fato do filme ser amorfo e possibilitar uma alteração na sua estrutura e na disponibilidade de sítios e/ou caminho de difusão de íons de lítio.

**Palavras-chave:** Eletrocromismo. Ciclagem eletroquímica. Óxido de titânio. Pulverização catódica reativa em corrente contínua. Filmes finos.

AMORIN, Larissa da Silva Martins. **Influence of electrochemical cycling on the electrochromic properties of thin films electrodes of amorphous titanium oxide**. 2016. 178. Thesis (Doctorate in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2016.

## ABSTRACT

In this work, titanium oxide thin films were deposited by DC reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures ( $P_{O_2}$ ), from 0 to  $6 \times 10^{-4}$  mbar, to evaluate elemental composition, optical properties and optoelectrochemical behavior, before and after of the electrochemical cycling intervals. The obtained samples were submitted to IBA, FTIR, XRD, UV-vis optical spectroscopy and optoelectrochemical tests, such as: cyclic voltammetry, chronopotentiometry-chronoamperometry at 632.8 nm, spectroelectrochemistry, GITT and electrochemical cycling. For each 250-cycle interval the optoelectrochemical experiments, except GITT, were redone. The IBA results showed that the samples are formed basically of titanium and oxygen atoms, presenting hydrogen and carbon. These elements were also characterized by FTIR, showing O-H and C-H stretches. From these results a model was constructed to estimate the films stoichiometry. Thus, it was possible to conclude that the hydrogen absolute amount is directly related to the oxygen partial pressure. The increase of  $P_{O_2}$  leads to the formation of a titanium oxide film with a stoichiometry around  $TiO_2$ . X-ray diffraction patterns have shown that the films are amorphous. A single peak was observed for samples deposited with  $P_{O_2}$  of 0 and  $1 \times 10^{-4}$  mbar, referring to  $TiO_{0.5}$  and  $TiO_{1.5}$ , consistent with the proposed model. The optical characterization showed the samples were opaque when the films are deposited with  $P_{O_2}$  from 0 to  $2 \times 10^{-4}$  mbar, while the samples deposited between 3 and  $6 \times 10^{-4}$  mbar were transparent. The opaque appearance of samples deposited with low  $P_{O_2}$  is due to the incorporated hydrogen into the film structure. For the transparent samples the refractive index was approximately 2.2 and the gap energy was near 3 eV. The samples diffusion coefficient presented values consistent with those found in the literature. With the results obtained before and after the cycling experiments it was observed that the films presented satisfactory electrochromic properties, showing that even after 1000 cycles, the electrochromic efficiency has values close to the literature. In general, the film deposited at  $4 \times 10^{-4}$  mbar showed the highest optical contrast and higher load capacity. It was also observed that the optoelectrochemical performance of the films does not maintain a pattern during the electrochemical cycling, possibly due to the fact that the film is amorphous and allows a change in its structure and the availability of sites and/or diffusion path of lithium ions.

**Key words:** Electrochromism. Electrochemical cycling. Titanium oxide. DC reactive sputtering. Thin films.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.1</b> – Número de artigos publicados por ano contendo a palavra “eletrochromic”, do ano 2000 até 2016 .....	18
<b>Figura 1.2</b> – Número de patentes registradas por ano com a palavra “electrochromic”, do ano 2000 até 2016 .....	19
<b>Figura 3.1</b> – Tabela periódica dos elementos. As caixas coloridas de verde e azul referem-se a metais de transição cujos óxidos possuem coloração catódica e anódica, respectivamente .....	26
<b>Figura 3.2</b> – Esquema básico de um dispositivo eletrocromico, indicando o transporte de íons positivos sob a ação de um campo elétrico.....	28
<b>Figura 3.3</b> – Célula unitária do dióxido de titânio nas fases (a) anatase e (b) rutilo. As esferas cinza representam os átomos de titânio e as esferas brancas representam os átomos de oxigênio .....	30
<b>Figura 3.4</b> – Diagrama de fase do sistema Ti – O.....	32
<b>Figura 3.5</b> – Gráfico esquemático mostrando a dependência da temperatura do substrato e da energia das partículas na formação das fases do óxido de titânio, em diferentes técnicas de deposição .....	33
<b>Figura 4.1</b> – Fluxograma do procedimento de limpeza dos substratos de vidro recoberto por ITO e vidro borossilicato.....	36
<b>Figura 4.2</b> – Esquema simplificado de um sistema de deposição por <i>sputtering</i> .....	37
<b>Figura 4.3</b> – Representação dos campos ao se colocar ímãs próximos ao alvo. (a) sistema <i>magnetron sputtering</i> e (b) trajetória dos elétrons em presença do campo magnético.....	39
<b>Figura 4.4</b> – Esquema das pressões na câmara de deposição .....	40
<b>Figura 4.5</b> – Ilustração de duas interfaces paralelas separando os meios: ar, filme fino e substrato. Estão indicados os índices de refração desses meios, sendo $n_0$ para o ar, $n_1$ o do filme e $n_2$ o do substrato... ..	42
<b>Figura 4.6</b> – Refletância e transmitância de dois filmes transparentes em função do comprimento de onda. Em (a), $n_1 > n_2$ , em (b) $n_1 < n_2$ .....	43
<b>Figura 4.7</b> – Transmitância de dois filmes com coeficientes de extinção diferentes e com as partes reais dos índices de refração iguais .....	44
<b>Figura 4.8</b> – Representação gráfica de <i>versus</i> , com a extrapolação $(\alpha h\nu)^{1/2}$ <i>versus</i> $h\nu$ para a obtenção da energia de <i>gap</i> ( $E_g$ ).....	49
<b>Figura 4.9</b> – Esquema da geometria da difração de raios X .....	51

<b>Figura 4.10</b> – Comparação entre as geometria Bragg-Brentano e Seemann-Bohlin.....	52
<b>Figura 4.11</b> – Esquema da calibração da intensidade de raios X sobre a amostra .....	52
<b>Figura 4.12</b> – Representação da interação de feixes de íons com a matéria e os principais sinais usados para a análise espectroscópica .....	54
<b>Figura 4.13</b> – Ilustração resumindo o retroespalhamento do feixe de íons pelos átomos da rede.....	55
<b>Figura 4.14</b> – Espectros de RBS mostrando amostras de diferentes espessuras.. .....	56
<b>Figura 4.15</b> – Ilustração resumindo a técnica ERDA .....	58
<b>Figura 4.16</b> – Esquema da cela eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletroquímica dos filmes .....	59
<b>Figura 4.17</b> – Figuras ilustrativas: a) potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em função do tempo, e b) resposta eletroquímica à voltametria.....	62
<b>Figura 4.18</b> – Esquema dos procedimentos experimentais utilizados no método GITT para medir o coeficiente de difusão. Sendo: (a) variação do potencial da cela à aplicação de um pulso de corrente seguido de relaxação, (b) curva de titulação e (c) transiente de potencial durante a aplicação do pulso de corrente .....	66
<b>Figura 5.1</b> – Taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio.....	71
<b>Figura 5.2</b> – Espectros de infravermelho dos filmes e do substrato.....	73
<b>Figura 5.3</b> – Razão H/Ti e razão O/Ti em função da pressão parcial de oxigênio, com os respectivos erros .....	76
<b>Figura 5.4</b> – Difractogramas de raios X dos filmes estudados e do substrato no qual estavam depositados .....	77
<b>Figura 5.5</b> – Fotografia dos filmes depositados com pressões parciais de oxigênio. ....	79
<b>Figura 5.6</b> – Espectros da transmitância (T) e refletância (R) dos filmes e do substrato de vidro. Sendo $\lambda$ o comprimento de onda .....	80
<b>Figura 5.7</b> – Índice de refração e coeficiente de extinção para os filmes depositados em diferentes pressões parciais de oxigênio. ....	82
<b>Figura 5.8</b> – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus $\text{Li} \text{Li}^+$ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 10 mV/s. As setas indicam a orientação da varredura catódica e anódica.....	87

<b>Figura 5.9</b> – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus $\text{Li} \text{Li}^+$ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 1 mV/s. As setas indicam a orientação da varredura catódica e anódica.....	89
<b>Figura 5.10</b> –Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus tempo do experimento, para os filmes estudados .....	94
<b>Figura 5.11</b> –Potencial da cela em função da capacidade de carga, para os filmes transparentes e semi-transparente. ....	96
<b>Figura 5.12</b> –Transmitância óptica em função do comprimento de onda, para os filmes transparentes e semi-transparente .....	98
<b>Figura 5.13</b> –Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda, para os filmes transparentes e semi-transparente .....	99
<b>Figura 5.14</b> –a) Potencial de cela eletroquímica e variação na transmitância em função do tempo; b) Potencial de transiente da cela versus raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{t}$ ), durante a alicação da corrente .....	101
<b>Figura 5.15</b> –Coeficiente de difusão (quadrados pretos) e potencial de equilíbrio (círculos vermelhos) em função da densidade de carga intercalada nos filmes .....	103
<b>Figura 5.16</b> – a) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (b) Capacidade de carga versus o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P3 .....	105
<b>Figura 5.17</b> –(a), (b), (c) e (d) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (e) Capacidade de carga versus o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P4 .....	107
<b>Figura 5.18</b> –(a), (b), (c) e (d) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (e) Densidade de carga versus o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P5 .....	109
<b>Figura 5.19</b> –(a) e (b) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (c) Capacidade de carga versus o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P6 .....	110

<b>Figura 5.20</b> –Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li+ para a amostra P4 antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 10 mV/s. ....	112
<b>Figura 5.21</b> –Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li+ para a amostra P4 antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 1 mV/s. ....	113
<b>Figura 5.22</b> –Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li+ para a amostra P5 antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 10 mV/s .....	114
<b>Figura 5.23</b> –Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li+ para a amostra P5 antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 1 mV/s .....	115
<b>Figura 5.24</b> –Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li+ para a amostra P6 antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 10 mV/s .....	116
<b>Figura 5.25</b> –Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li+ para a amostra P6 antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 1 mV/s .....	117
<b>Figura 5.26</b> –Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus tempo do experimento para a amostra P4, antes e após os intervalos de ciclagem .....	120
<b>Figura 5.27</b> –Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus tempo do experimento para a amostra P5, antes e após os intervalos de ciclagem .....	121
<b>Figura 5.28</b> –Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus tempo do experimento para a amostra P6, antes e após os intervalos de ciclagem .....	122
<b>Figura 5.29</b> –Potencial da cela em função da capacidade de carga para a amostra P4, antes e após a ciclagem.....	125

<b>Figura 5.30</b> –Potencial da cela em função da capacidade de carga para a amostra P5, antes e após a ciclagem.....	126
<b>Figura 5.31</b> –Potencial da cela em função da capacidade de carga para a amostra P6, antes e após a ciclagem.....	127
<b>Figura 5.32</b> –Transmitância óptica em função do comprimento de onda para a amostra P4, antes e após a ciclagem .....	128
<b>Figura 5.33</b> –Transmitância óptica em função do comprimento de onda para a amostra P5, antes e após a ciclagem .....	130
<b>Figura 5.34</b> –Transmitância óptica em função do comprimento de onda para a amostra P6, antes e após a ciclagem .....	131
<b>Figura 5.35</b> –Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda para a amostra P4, antes e após a ciclagem .....	132
<b>Figura 5.36</b> –Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda para a amostra P5, antes e após a ciclagem .....	133
<b>Figura 5.37</b> –Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda para a amostra P6, antes e após a ciclagem .....	134
<b>Figura A.1</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de 0 mbar .....	152
<b>Figura A.2</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $1,0 \times 10^{-4}$ mbar .....	153
<b>Figura A.3</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $2,0 \times 10^{-4}$ mbar .....	154
<b>Figura A.4</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $3,0 \times 10^{-4}$ mbar .....	155
<b>Figura A.5</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $4,0 \times 10^{-4}$ mbar .....	156
<b>Figura A.6</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $4,5 \times 10^{-4}$ mbar .....	157
<b>Figura A.7</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $5,0 \times 10^{-4}$ mbar .....	158
<b>Figura A.8</b> – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de $6,0 \times 10^{-4}$ mbar .....	159

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Propriedades das fases anatase, rutilo, bruquita e amorfa do óxido de titânio .....	31
<b>Tabela 5.1</b> – Pressão parcial de O <sub>2</sub> , razão O <sub>2</sub> /Ar, espessura obtida pelos espectros de RBS e taxa de deposição .....	69
<b>Tabela 5.2</b> – Valores estimados das concentrações dos elementos encontrados nos filmes por IBA .....	75
<b>Tabela 5.3</b> – Energia de gap óptico dos filmes finos de óxido de titânio em função da pressão parcial de oxigênio .....	84
<b>Tabela 5.4</b> – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados (transparentes e semi-transparente) .....	92
<b>Tabela 5.5</b> – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das cargas e descargas cronopotenciométricas, para o filme estudados (transparentes e semi-transparente) .....	95
<b>Tabela 5.6</b> – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para óxidos de titânio depositados por várias técnicas .....	104
<b>Tabela 5.7</b> – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das voltametrias cíclicas para as amostras P4, P5 e P6, antes e após os intervalos de ciclagem.....	118
<b>Tabela 5.8</b> – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das cargas e descargas cronopotenciométricas para as amostras P4, P5 e P6, antes e após os intervalos de ciclagem.....	123

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>24</b>
3.1	ELETROCROMISMO .....	24
3.2	DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS .....	28
3.3	ÓXIDO DE TITÂNIO .....	30
3.3.1	Estruturas Cristalinas .....	30
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	35
4.1.1	Limpeza dos Substratos .....	35
4.1.2	Deposição dos Filmes .....	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	41
4.2.1	Espectroscopia Óptica em UV-Vis .....	42
4.2.1.1	Índice de refração ( $n$ ) e Coeficiente de extinção ( $\kappa$ ) .....	46
4.2.1.2	Energia de <i>gap</i> óptico ( $E_g$ ) .....	47
4.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) .....	49
4.2.3	Difração de Raios X (DRX) .....	50
4.2.4	Ion Beam Analysis (IBA) .....	53
4.2.4.1	Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	55
4.2.4.2	Espectrometria de retroespalhamento elástico (EBS) .....	57
4.2.4.3	Análise por detecção de recuo elástico (ERDA) .....	57
4.2.4.4	Emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE) .....	58
4.2.5	Caracterização Eletroquímica .....	59
4.2.5.1	Voltametria cíclica (VC) .....	61
4.2.5.2	Cronopotenciometria e Cronoamperometria em 632,8 nm .....	63

4.2.5.3	Espectroeletróquímica.....	64
4.2.5.4	Titulação galvanostática intermitente (GITT).....	65
4.2.5.5	Ciclagem eletroquímica.....	67
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>69</b>
5.1	DEPOSIÇÃO DOS FILMES .....	69
5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE <i>FOURIER</i> (FTIR).....	72
5.3	ION BEAM ANALYSIS (IBA).....	74
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	77
5.5	PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	78
5.5.1	Índice de Refração ( $n$ ) e Coeficiente de Extinção ( $\kappa$ ).....	82
5.5.2	Energia de <i>Gap</i> Óptico ( $E_g$ ).....	84
5.6	VOLTAMETRIA CÍCLICA (ANTES DA CICLAGEM) .....	85
5.7	CRONOPOTENCIOMETRIA - CRONOAMPEROMETRIA EM 632,8 NM (ANTES DA CICLAGEM).....	93
5.8	ESPECTROELETRÓQUÍMICA (ANTES DA CICLAGEM).....	97
5.9	COEFICIENTE DE DIFUSÃO.....	100
5.10	CICLAGEM ELETROQUÍMICA.....	105
5.11	VOLTAMETRIA CÍCLICA (APÓS A CICLAGEM).....	111
5.12	CRONOPOTENCIOMETRIA - CRONOAMPEROMETRIA EM 632,8 NM (APÓS A CICLAGEM).....	119
5.13	ESPECTROELETRÓQUÍMICA (APÓS A CICLAGEM).....	127
	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>135</b>
	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>138</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>
	<b>APÊNDICE</b>	
	APÊNDICE A – Ion Beam Analysis (IBA).....	151

**ANEXO**

ANEXO A – Artigo.....161

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo sobre a tecnologia de filmes finos desempenha um papel essencial para o desenvolvimento do meio comercial, industrial e acadêmico, devido às suas inúmeras aplicações nos setores de microeletrônicos, óptico, metalúrgico, energético e decorativo. A rápida evolução dessa tecnologia vem acompanhada da necessidade de se obter cada vez mais materiais com melhores desempenhos. Assim, a indústria de materiais tem buscado filmes finos que sejam produzidos, ao mesmo tempo, com fabricação rápida, alta eficiência e maior durabilidade.

Com o desenvolvimento de produtos com características cada vez mais aprimoradas, novas aplicações tomaram a frente no uso de filmes finos em dispositivos eletrocromáticos. Diversos trabalhos ainda estão sendo desenvolvidos nesta área, mostrando que a procura por dispositivos mais eficazes é de grande valia. A tecnologia do eletrocromismo pode ser aplicada no setor automobilístico, aeroespacial, militar, de diversão, entre outros que possibilitam grandes investimentos em alta tecnologia, sendo uma das suas principais aplicações as “janelas inteligentes” (GRANQVIST, 2012).

Um dos parâmetros que podemos comprovar o grande interesse em pesquisa científica com materiais eletrocromáticos está relacionado com o crescente número de artigos científicos publicados ao longo dos últimos anos. Utilizando a base de dados do *Web of Science* relacionou-se os números de publicações de artigos científicos com a palavra “electrochromic” nos últimos 16 anos, como mostrado na Figura 1.1. Nota-se que nos dois últimos anos o número de artigos publicados com este tema superou a marca de 500, em cada ano.

**Figura 1.1** – Número de artigos publicados por ano contendo a palavra “eletrochromic”, do ano 2000 até 2016.

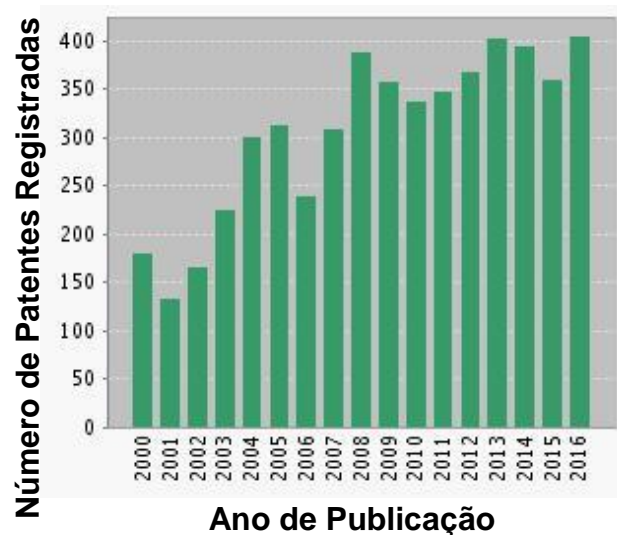


Fonte: Portal *Web of Science*.

Nota-se que há um crescente número de publicações com o passar dos anos. Esse aumento pode ser justificado pelo crescente interesse da comunidade científica e também de empresas de tecnologia na área. Em um estudo publicado recentemente (Electrochromic Glass and Devices Market by Material, Device, Application, and Geography – Global Forecast to 2020, 2015), mostra-se uma estimativa de crescimento do mercado de dispositivos eletrocromáticos de mais de 12% anuais, entre os anos de 2014 e 2020.

Também foi pesquisado o número de patentes registradas com a palavra “electrochromic”, como pode ser observado na Figura 1.2. Nota-se, também, um aumento com o passar dos anos. Sendo que o ano de 2016 já superou os anos anteriores.

**Figura 1.2** – Número de patentes registradas por ano com a palavra “electrochromic”, do ano 2000 até 2016.



**Fonte:** Portal *Web of Science*.

As companhias e organizações que se destacam na pesquisa, registros de patentes, desenvolvimento e comercialização envolvendo tecnologia eletrocromática são: ChromoGenics (Suécia), Saint Gobain Sekurit (França), E-Control-Glass (EUA), Gesimat (EUA), Gentex Corporation (EUA) e SAGE *Electrochromics* (EUA).

Dentre os materiais mais estudados em eletrocromismo, pode-se citar os filmes de óxidos de metais de transição, especialmente o óxido de titânio. O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material semicondutor que pode ser encontrado em três fases cristalinas: o rutilo (tetragonal), a anatase (tetragonal) e a bruquita (ortorrômbica) (DIEBOLD, 2003; REYES, 2008). A tecnologia de filmes finos permite ainda a deposição de materiais em estado não cristalinos (TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2014).

Esse óxido é promissor no desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos (GRANQVIST, 1995; GRANQVIST, 2012). Entre algumas aplicações do óxido de titânio em diversas áreas pode-se citar: revestimentos antirreflexo (RICHARDS, 2016), microbaterias (DONG et al., 2011), células solares (HAGFELDT et al., 1994; ROOSE et. al., 2015), fotocatalise (TAKEDA et al., 2001; ZEMAN, TAKABAYASHI, 2002; LUTTRELL et. al., 2014), janelas inteligentes (CINNSEALACH et al., 1999; LIN, 2006; LIU et. al., 2016) e sensores de gás (LIN et al., 1995; GARZELLA et al., 2000; ALEV et. al., 2015). Como as aplicações de filmes finos são inúmeras, há sempre a expectativa de que novos filmes possibilitem o surgimento de novas tecnologias ou que aperfeiçoem as existentes. Por isso, há necessidade de conhecer melhor suas propriedades e compreender os fenômenos que regem esses sistemas.

Sabe-se que a morfologia de crescimento, a estrutura cristalina e a estequiometria de filmes finos de óxido de titânio são fortemente dependentes das condições de deposição. Esses filmes podem ser preparados por uma ampla variedade de técnicas, produzindo, assim, materiais com diferentes propriedades. As técnicas que têm sido mais utilizadas são: deposição química de vapor assistida por plasma (YANG, WOLDEN, 2006), deposição química de vapor (SUN et al., 2008), sol-gel (WANG et al., 2002; GHAMSARI, BAHRAMIAN, 2008), *electron-beam* (HABIBI et al., 2007; YANG et al., 2008), *sputtering* (SUNG, KIM, 2007; TAVARES et al., 2007; DREESEN et al., 2009).

O *sputtering* é de grande relevância, pois ele possibilita o controle sobre os parâmetros de deposição. Os parâmetros que podem ser controlados são: temperatura do substrato, fluxo de gases, potência de deposição, distância alvo-substrato e tempo de deposição. Pela proposta deste trabalho, ao variar-se apenas a razão de gás oxigênio (gás reativo) e de gás argônio (gás inerte), mantendo todos os outros parâmetros de deposição constantes, espera-se identificar em qual pressão parcial de oxigênio encontra-se a transição de filme opaco para filme transparente, a diferença na composição elementar entre as amostras, na estrutura cristalográfica, nas propriedades ópticas e como os filmes transparentes reagem à inserção e extração de íons de lítio.

A influência dos parâmetros de deposição é ainda uma questão de debate. Recentemente, Sorar e colaboradores publicaram dois artigos, nos anos de 2013 e 2014 (SORAR et al., 2013, SORAR et al. 2014). Eles estudaram a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de TiO<sub>2</sub> depositados por *DC reactive magnetron sputtering* e observaram uma eficiência eletrocromica em torno de 25 cm<sup>2</sup>/C. Contudo, não foi realizado o estudo sobre a durabilidade desses filmes.

Khalifa depositou filmes de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase através da técnica de vapor químico e observou as propriedades eletrocromáticas desses filmes, porém não realizou um estudo mais detalhado sobre a ciclagem dessas amostras para serem aplicadas em dispositivos (KHALIFA, 2014).

Zhu *et. al.* estudou o efeito da ciclagem eletroquímica (100 ciclos) em filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por *sputtering*. O filme apresentou falhas mecânicas devido à intercalação de íons, criando a propagação de trincas. Contudo, nesse trabalho não houve o acompanhamento da variação óptica (ZHU *et. al.*, 2012).

Arvizu e colaboradores (ARVIZU *et. al.*, 2014) depositaram filmes mistos de óxido de W-Ti por *DC reactive magnetron sputtering* e realizou 600 ciclos nesses filmes através de voltametria cíclica. O resultado mostrou que a incorporação de Ti nos filmes de W estabiliza a performance da ciclagem eletroquímica e mantém o efeito eletrocromático estável.

Takamura e colaboradores estudaram a influência da variação da pressão de gás reativo ( $\text{O}_2$ ) na transmitância óptica de filmes finos de óxido de titânio depositados por *RF reactive sputtering* (TAKAMURA *et al.*, 2004). Meng e Santos investigaram os efeitos da pressão parcial de oxigênio sobre as propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados por *DC reactive magnetron sputtering* (MENG, SANTOS, 1993). Contudo, não investigaram as propriedades óptico-eletrocromáticas dos filmes. Em 2015, Reddy *et. al.* publicaram estudos sobre a dependência da pressão parcial de oxigênio e do tratamento térmico, nas propriedades ópticas e elétricas de filmes de  $\text{TiO}_{2-x}$  depositados por *RF magnetron sputtering* (REDDY *et al.*, 2015).

Triana, Granqvist e Niklasson estudaram as propriedades eletrocromáticas de  $\text{a-TiO}_{2-x}$  depositado por *DC magnetron sputtering*. Eles observaram que o comportamento eletrocromático depende da quantidade de oxigênio durante a deposição. O filme estequiométrico apresentou um melhor comportamento eletrocromático quando comparado com o filme que possui deficiência de oxigênio (TRIANA *et. al.*, 2014).

Jin *et. al.* mostraram que a deficiência de oxigênio e a incorporação de hidrogênio em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  cria estados locais entre a banda de condução e a banda de valência reduzindo a energia de excitação (JIN *et. al.*, 2014).

Aïnouche *et. al.* mostraram que a criação de estados de oxidação  $\text{Ti}^{+3}$ , devido à vacâncias de oxigênio ou incorporação de hidrogênio, são as responsáveis pela aproximação do *band gap*, aumentando a absorção óptica na região do visível (AÏNOUCHE *et.al.*, 2016).

Desta forma, tais estudos reforçam que esse assunto é de grande interesse para a comunidade científica e que ainda existem campos a serem explorados e estudados. Também é perceptível que o método *de sputtering* reativo têm sido amplamente utilizado no meio científico para a deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_x$ , havendo, até, alguns estudos sobre a influência dos parâmetros de deposição nesses filmes. Por outro lado, até o momento, não foram encontrados trabalhos variando-se a concentração de gás reativo durante a deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  amorfos que realize um estudo aprofundado sobre o eletrocromismo em conjunto com a ciclagem eletroquímica desses filmes, e também, a medida da quantidade absoluta de hidrogênio incorporado e a sua influência nas propriedades ópticas dos filmes\*. Um aspecto ainda pouco explorado na literatura científica é o acompanhamento óptico-eletroquímico durante um grande número de ciclos de intercalação/deintercalação de íons no filme.

Dentro desse contexto, esta tese de doutorado vem para preencher esta lacuna do conhecimento, enriquecendo a comunidade científica, industrial e futuramente o cotidiano das pessoas. Para tanto, foram depositados filmes de  $\text{TiO}_x$  pela técnica *DC reactive magnetron sputtering* sob várias pressões parciais de deposição, com alta pressão base na câmara de deposição. Essas amostras foram depositadas com a finalidade de estudar as suas propriedades optoeletroquímicas frente, principalmente, a múltiplos processos de intercalação e deintercalação de íons de lítio. E, ao mesmo tempo, procurando obter filmes com alto desempenho em relação aos encontrados na literatura. Esses eletrodos de intercalação podem ser utilizados como cátodos em dispositivos eletrocrômicos.

Para uma melhor compreensão dos estudos realizados, esta tese de doutorado está estruturada da seguinte maneira: além desta introdução, logo após são apresentados os objetivos, geral e específico. No Capítulo 3 será realizada uma breve introdução sobre os conceitos teóricos (fundamentação teórica) de relevância para o entendimento do estudo, como os fundamentos do eletrocromismo e das propriedades do óxido de titânio. O Capítulo 4 versa sobre os procedimentos experimentais adotados e aborda o método de obtenção das amostras, bem como uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas. O Capítulo 5 destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir das análises feitas. E, finalmente, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho, seguido de sugestões para trabalhos futuros. Ao final desta tese são apresentados o Apêndice e o Anexo.

---

\* Ver anexo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese de doutorado foi de depositar e analisar filmes finos de óxido de titânio depositados por *DC reactive magnetron sputtering* em diferentes pressões parciais de oxigênio, buscando determinar a composição elementar, propriedades ópticas e comportamento opto-eletroquímico, como capacidade de carga e eficiência eletrocromica, antes e após intervalos de ciclagem eletroquímica.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar e analisar filmes finos de óxido de titânio a partir de um alvo metálico e em alta pressão base, variando as pressões parciais de oxigênio de 0 até  $6 \times 10^{-4}$  mbar;
- Identificar em qual intervalo de pressão parcial de oxigênio ocorre a transição de um filme opaco para um filme transparente;
- Caracterizar os filmes finos de  $TiO_x$  como-depositados por meio de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível (UV-Vis), método de análise de materiais por feixe iônico (IBA) e difração de raios X (DRX);
- Medir as propriedades ópticas dos filmes obtidos, tais como o índice de refração, o coeficiente de extinção e a energia de *gap* óptico;
- Caracterizar os filmes transparentes e semitransparente pelas técnicas de voltametria cíclica, cargas e descargas cronopotenciométricas e espectroeletroquímica, analisando o efeito eletrocromico;
- Medir o coeficiente de difusão dos filmes pela técnica GITT, para os filmes transparentes e semitransparente;
- Ciclar eletroquimicamente as amostras transparentes e semitransparentes e realizar o acompanhamento do desempenho opto-eletroquímico antes e após intervalos de ciclos, com o objetivo de chegar até 1000 ciclos de carga e descarga de íons de lítio.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados alguns fundamentos teóricos que servirão de base para as análises e discussões realizadas ao longo deste trabalho. Será apresentada uma visão geral sobre eletrocromismo, dispositivos eletrocromicos e, finalmente, o óxido de titânio e suas propriedades.

#### 3.1 ELETROCROMISMO

O interesse em pesquisa e desenvolvimento de materiais que apresentam mudança controlável de coloração vem aumentando nos últimos anos, devido às suas potenciais aplicações. Esses materiais são conhecidos como materiais cromógenos. Eles possuem a capacidade de mudar suas propriedades ópticas quando sujeitos a alterações em suas propriedades físicas e químicas, em resposta a mudanças nas condições do meio. Os materiais podem ser opticamente ativados sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética, temperatura, pressão, deformação mecânica ou interação com o ambiente químico que os cerca. Isso origina os fenômenos conhecidos como eletrocromismo, fotocromismo, termocromismo, barocromismo, piezocromismo e gasocromismo, respectivamente (GRANQVIST, 1995; LAMPERT, 1990; OLIVEIRA, 2000; PATIL, 2000; GALVÃO, 2003; GRANQVIST et al., 2010). Dentre os diversos materiais cromógenos, o interesse deste trabalho foi atraído pelos materiais eletrocromicos, os quais se destacam pela possibilidade de sua aplicação em dispositivos eletrocromicos.

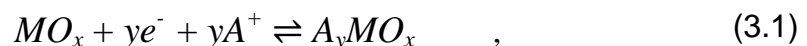
Uma das primeiras discussões envolvendo eletrocromismo foi realizada por Platt, na década de 60, e foi quem sugeriu o termo (PLATT, 1961). Ao estudar um campo elétrico induzido que provocava um aumento na densidade óptica, Frank e Keldysh (FRANZ, 1958), interpretaram a mudança causada na densidade óptica por um campo elétrico. O efeito Frank-Keldysh, assim conhecido até os dias atuais, se apoia em uma mudança na banda de absorção óptica causada por um campo elétrico, exigindo para isto, uma alta voltagem e usualmente resultando em uma pequena mudança na densidade óptica do material. Isso contrasta com os efeitos observados atualmente à baixa voltagem, os quais ocorrem quando elétrons e íons são inseridos simultaneamente no material, resultando em grandes mudanças na banda eletrônica e conseqüentemente na absorção óptica. Desta forma, o material eletrocromico deve apresentar uma condução mista, isto é, condução eletrônica e iônica, já que a eletroneutralidade do sistema deve ser preservada (OLIVEIRA et al., 2000).

Um dos primeiros trabalhos mostrando observações de mudança de coloração em um material com características electrocrômicas foi descrito por Brimm e seus colaboradores (BRIMM et al., 1951). Estudando o bronze de sódio-tungstênio ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ), descobriram que, quando este composto é usado como eletrodo em uma célula electroquímica, sua coloração se altera.

Somente em 1969 que um verdadeiro dispositivo electrocrômico foi desenvolvido por Deb (DEB, 1969). Ele descreveu o electrocromismo em filmes de  $\text{WO}_3$  evaporados termicamente. A mudança de coloração do material foi atribuída a criação de centros de cor, provavelmente devido a presença de elétrons em vacância de oxigênio (OLIVEIRA et al., 2000).

No ano de 1975, Crandall e Faughnan observaram o mesmo efeito para um filme de óxido de tungstênio imerso em ácido sulfúrico diluído (CRENDALL; FAUGHNAN, 1975), quando uma diferença de potencial foi aplicada entre o fio de índio preso no filme e o eletrodo na solução. Eles atribuíram a coloração como sendo devido à injeção de elétrons pelo contato do índio e o balanço de cargas à inserção de prótons da solução. Com isto, o conceito de reação electrocrômica, que se baseia na injeção simultânea de elétrons e íons monovalentes, foi introduzido (CRENDALL, FAUGHNAN, 1976).

Os materiais electrocrômicos mudam sua coloração diante da aplicação de um campo elétrico, em uma reação electroquímica que envolve a inserção simultânea de cátions ( $A^+$ ) do eletrólito e de elétrons ( $e^-$ ) do circuito externo da cela, na estrutura do material. A reação geral do efeito electrocrômico pode ser descrita da seguinte maneira:



onde  $M$  é o elemento metálico,  $y$  é a quantidade de elétrons que participam na reação e  $A^+$  o íon intercalante ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  etc.), proveniente do eletrólito (GRANQVIST, 1995). Para uma maior aplicabilidade tecnológica é desejável que essa reação seja reversível, tanto electroquimicamente quanto opticamente. Ou seja, que o estado original do material possa ser recomposto, se a polaridade da voltagem for invertida (GRANQVIST et al., 1997; LEE, DIBARTOLOMEO, 2002).

Quando íons e elétrons são inseridos no material electrocrômico pode-se aumentar ou diminuir a densidade óptica (absorvância) do material, proporcionalmente à carga inserida. Os materiais electrocrômicos podem ser classificados em: coloração

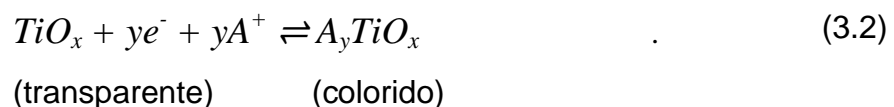
catódica e coloração anódica (GRANQVIST, 1995). Um material electrocrômico de coloração catódica é aquele que apresenta maior absorção óptica durante o processo de co-intercalação iônica e eletrônica. Enquanto que, um material de coloração anódica diminui a sua absorção óptica durante o mesmo processo, ou seja, durante a inserção de íons e elétrons na sua estrutura. Há, também, um caso de dupla coloração, catódica e anódica em um mesmo processo electroquímico, que ocorre com o óxido de vanádio (MARTINS, 2012). Os elementos que podem formar óxidos electrocrômicos estão destacados na tabela periódica (Figura 3.1), evidenciando os seus tipos de coloração.

**Figura 3.1** – Tabela periódica dos elementos. As caixas coloridas de verde e azul referem-se a metais de transição cujos óxidos possuem coloração catódica e anódica, respectivamente.

1																		2																	
1 H hydrogen 1.00784, 1.00813																		2 He helium 4.0026																	
3 Li lithium 6.941 (6.938, 6.997)		4 Be beryllium 9.0122																5 B boron 10.81 (10.806, 10.821)		6 C carbon 12.011 (12.009, 12.012)		7 N nitrogen 14.007 (14.006, 14.008)		8 O oxygen 15.999 (15.999, 16.000)		9 F fluorine 18.998 20.180		10 Ne neon							
11 Na sodium 22.990 (22.989, 22.997)		12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.307)																13 Al aluminum 26.982		14 Si silicon 28.086 (28.084, 28.088)		15 P phosphorus 30.974		16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)		17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.457)		18 Ar argon 39.948							
19 K potassium 39.098 40.078(4)		20 Ca calcium 40.078(4)		21 Sc scandium 44.956 47.867		22 Ti titanium 47.867 50.942		23 V vanadium 50.942 51.996		24 Cr chromium 51.996 54.938		25 Mn manganese 54.938 55.845(2)		26 Fe iron 55.845(2) 58.933		27 Co cobalt 58.933 58.933		28 Ni nickel 58.933 63.546(3)		29 Cu copper 63.546(3) 65.38(2)		30 Zn zinc 65.38(2)		31 Ga gallium 69.723		32 Ge germanium 72.630(8)		33 As arsenic 74.922		34 Se selenium 78.971(8)		35 Br bromine 79.904 (79.901, 79.907)		36 Kr krypton 83.798(2)	
37 Rb rubidium 85.468 87.62		38 Sr strontium 87.62 88.906		39 Y yttrium 88.906 91.224(2)		40 Zr zirconium 91.224(2) 92.906		41 Nb niobium 92.906 95.94		42 Mo molybdenum 95.94 101.07(2)		43 Tc technetium 101.07(2)		44 Ru ruthenium 101.07(2) 106.42		45 Rh rhodium 106.42 107.87		46 Pd palladium 107.87 112.41		47 Ag silver 107.87 114.82		48 Cd cadmium 112.41 118.71		49 In indium 114.82 118.71		50 Sn tin 118.71 121.76		51 Sb antimony 121.76 127.60(3)		52 Te tellurium 127.60(3) 126.90		53 I iodine 126.90 131.29		54 Xe xenon 131.29	
55 Cs caesium 132.91 137.33		56 Ba barium 137.33 178.49(2)		57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2) 180.26		73 Ta tantalum 180.26 183.84		74 W tungsten 183.84 186.21		75 Re rhenium 186.21 190.23(3)		76 Os osmium 190.23(3) 192.22		77 Ir iridium 192.22 195.08		78 Pt platinum 195.08 196.97		79 Au gold 196.97 200.59		80 Hg mercury 200.59 (200.59, 200.59)		81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.39)		82 Pb lead 207.2 208.98		83 Bi bismuth 208.98 212.01		84 Po polonium 212.01		85 At astatine 212.01		86 Rn radon 212.01	
87 Fr francium		88 Ra radium		89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium		105 Db dubnium		106 Sg seaborgium		107 Bh bohrium		108 Hs hassium		109 Mt meitnerium		110 Ds darmstadtium		111 Rg roentgenium		112 Cn copernicium		113 Nh nihonium		114 Fl flerovium		115 Mc moscovium		116 Lv livermorium		117 Ts tennessine		118 Og oganeson	
57 La lanthanum 138.91		58 Ce cerium 140.12		59 Pr praseodymium 140.91		60 Nd neodymium 144.24		61 Pm promethium		62 Sm samarium 150.36(2)		63 Eu europium 151.96		64 Gd gadolinium 157.25(3)		65 Tb terbium 158.93		66 Dy dysprosium 162.50		67 Ho holmium 164.93		68 Er erbium 167.26		69 Tm thulium 168.93		70 Yb ytterbium 173.05		71 Lu lutetium 174.97							
89 Ac actinium		90 Th thorium 232.04		91 Pa protactinium 231.04		92 U uranium 238.03		93 Np neptunium		94 Pu plutonium		95 Am americium		96 Cm curium		97 Bk berkelium		98 Cf californium		99 Es einsteinium		100 Fm fermium		101 Md mendelevium		102 No nobelium		103 Lr lawrencium							

Fonte: Adaptado de (IUPAC, 2016).

O óxido de titânio, que é o material foco desta tese de doutorado, é um material electrocrômico de coloração catódica. Seu processo de coloração e descoloração pode ser descrito pela seguinte equação:



Há diversos parâmetros utilizados para comparar diferentes materiais electrocrômicos, visando potenciais aplicações desse material. Alguns parâmetros

relevantes na escolha de um material eletrocromico, a depender de sua finalidade, são: eficiência eletrocromica, contraste óptico e ciclabilidade. Tais parâmetros são descritos a seguir.

A eficiência eletrocromica ( $\eta$ ) é a relação entre a variação da densidade óptica ( $\Delta OD$ ), ou variação da absorvância ( $\Delta A$ ), em função da variação da densidade de carga ( $\Delta \rho$ ), que pode ser uma carga inserida ou extraída durante os processos eletroquímicos por unidade de área ativa do filme. Ou seja, a quantidade de carga necessária para promover uma modulação óptica em um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ). A equação 3.3 descreve a eficiência eletrocromica.

$$\eta(\lambda) = \frac{dA}{d\rho} = \frac{\Delta A}{\Delta \rho}, \quad (3.3)$$

sendo  $A$  a absorvância óptica e  $\rho$  a densidade de carga. A unidade da eficiência eletrocromica é dada por  $\text{cm}^2/\text{C}$ .

Juntamente com a eficiência eletrocromica, outro fator que deve ser considerado para uma aplicação adequada em dispositivos de modulação óptica é o contraste óptico. A variação no contraste pode ser definida como a variação na transmitância óptica do filme. Dependendo da aplicação que se deseja utilizar com esse dispositivos é importante conciliar esses dois parâmetros, pois é possível encontrar materiais com alto valor de eficiência eletrocromica, porém com baixos valores de contraste obtido com pouca carga.

Ciclabilidade (ou durabilidade), também conhecida como tempo de vida, define o número de ciclos reversíveis de reação eletrocromica que o material suporta sem apresentar uma significativa degradação. Ou seja, é quando um material é submetido a vários ciclos de intercalação e deintercalação, apresentando variações na resposta eletrocromica. Para se ter um material com tempo de vida longo, ele deve ser estável ao máximo possível de ciclos eletroquímicos do dispositivo eletrocromico. Geralmente, a degradação do material está associada a processos eletroquímicos irreversíveis que ocorrem quando o material é submetido a potenciais mais elevados ou quando os íons são inseridos na estrutura do material irreversivelmente. O tempo de vida do material pode ser avaliado durante a aplicação de um grande número de ciclos, determinando-se a capacidade de armazenamento iônico em função do número de ciclos (CZANDERNA et al., 1999; LAMPERT et al., 1999).

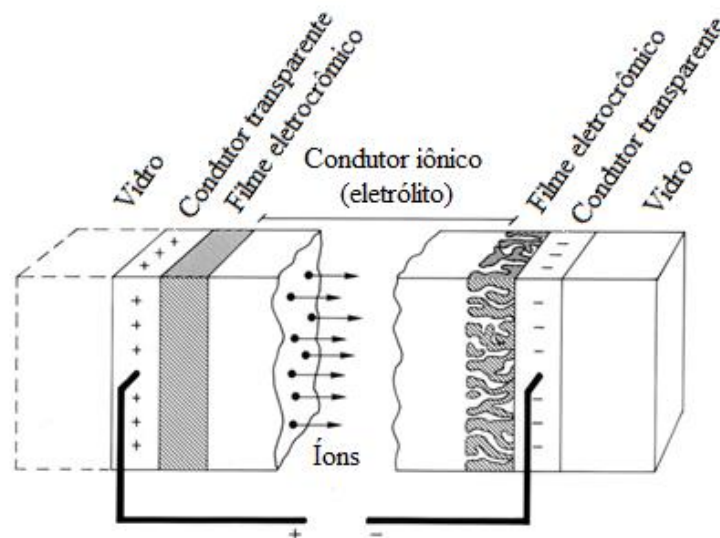
Como relatado anteriormente, as características que os materiais eletrocromicos devem apresentar dependem de sua aplicação, mas, geralmente, buscam-se materiais com alto contraste óptico, alta eficiência eletrocromica e capacidade de resistir aos múltiplos ciclos de coloração e descoloração. É difícil obter valores satisfatórios para todos esses parâmetros simultaneamente, mas continuamente são realizados estudos de novos materiais, componentes para dispositivos e novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos, buscando a otimização desses dispositivos.

### 3.2 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Os dispositivos eletrocromicos são sistemas opto-eletoquímicos, que mudam suas propriedades óptica quando uma diferença de potencial é aplicada. Estes dispositivos possuem inúmeras aplicações, tais como: janelas, tetos solares, espelhos retrovisores para veículos, *displays* e outros dispositivos eletro-ópticos (GRANQVIST et al., 1998; ROOSE, et. al., 2015; LIU et. al., 2016).

Os dispositivos eletrocromicos são tipicamente constituídos por cinco camadas, denominadas: substrato de vidro, condutor transparente (CT), filme eletrocromico (eletrodo de trabalho, ET), eletrólito ou condutor iônico (CI) e filme reservatório dos íons ou contra-eleto (CE). Um esquema de um dispositivo eletrocromico está apresentado na Figura 3.2.

**Figura 3.2** - Esquema básico de um dispositivo eletrocromico, indicando o transporte de íons positivos sob a ação de um campo elétrico.



**Fonte:** Adaptado de (GRANQVIST, 1995).

A montagem deste dispositivo é feita, geralmente, através da deposição dos filmes eletrocromicos, o ET e o CE, sobre substratos de vidro recobertos por um condutor eletrônico transparente. As duas partes são conectadas entre si por um eletrólito, que é um condutor iônico e eletronicamente isolante. O eletrólito é o responsável pelo transporte dos íons entre os eletrodos, e normalmente são líquidos, polímeros ou sólidos (GRANQVIST, 1995; GRANQVIST, 2000).

Desta forma, um dispositivo eletrocromico é essencialmente uma cela eletroquímica e o seu princípio de funcionamento é promover a movimentação de íons e elétrons com a aplicação de um potencial, através de filmes finos que mudam de cor via inserção rápida e reversível. Quando uma diferença de potencial é aplicada, os íons do contra-eletrodo se deslocam para o eletrólito, enquanto que íons do eletrólito intercalam no eletrodo de trabalho. Para manter a neutralidade de cargas, simultaneamente à intercalação, elétrons provenientes do circuito externo são inseridos na estrutura eletrônica, através do filme condutor eletrônico transparente, mudando as propriedades ópticas do dispositivo (GRANQVIST, 1995; MONK et al., 2007).

O CE é o eletrodo responsável pelo fornecimento de íons para o ET, podendo ser opticamente passivo ou atuar como um eletrodo eletrocromico secundário. O filme que forma o CE deve proporcionar o equilíbrio das cargas elétricas que se intercalam durante o processo optoeletroquímico. Sua capacidade de armazenamento de íons, seu coeficiente de difusão e sua estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquelas do ET para, assim, compensar as reações de inserção e extração de íons que ocorrem no filme eletrocromico (GRANQVIST et al., 1998).

Geralmente, em dispositivos eletrocromicos, os dois eletrodos são formados por materiais eletrocromicos complementares, ou seja, um eletrodo é um material de coloração anódica e o outro é um material de coloração catódica. Assim, no caso em que o eletrodo principal é composto por um material eletrocromico catódico, o material do contra-eletrodo deve ser um material eletrocromico anódico, para que ambos clareiem ou escureçam concomitantemente (GRANQVIST, 1995; MONK, MORTIMER, 1995; GRANQVIST et al., 1998).

### 3.3 ÓXIDO DE TITÂNIO

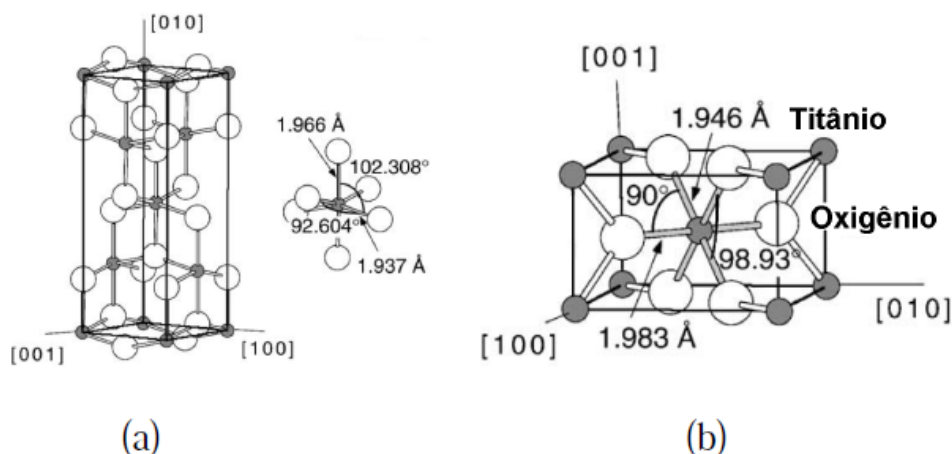
#### 3.3.1 Estruturas Cristalinas

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um semiconductor encontrado em várias estruturas cristalinas, sendo que as mais conhecidas são: rutilo, anatase e bruquita. A anatase e o rutilo possuem uma cristalografia tetragonal, enquanto que a bruquita possui uma estrutura ortorrômbica (DIEBOLD, 2003). A estrutura dessas fases pode ser representada em termos de octaedros. Essa configuração consiste em um átomo de titânio circundado por seis átomos de oxigênio. O que diferencia essas três fases são as distorções e disposições destes octaedros. Dentre essas três estruturas, as mais estudadas são a anatase e o rutilo, devido a sua maior estabilidade (WEST, 1986), por esse motivo será dado enfoque maior nessas duas fases.

As diferenças nessas fases cristalográficas dependem principalmente da distribuição e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio (CHEN, MAO, 2007). Conseqüentemente, suas propriedades físicas e químicas são diferentes, devido às diferenças nas células unitárias dessas estruturas, ou seja, no grau de empacotamento em cada caso. Na estrutura do rutilo, cada octaedro está em contato com dez octaedros vizinhos, enquanto que na estrutura da anatase cada octaedro está em contato com oito vizinhos.

A Figura 3.3 apresenta a configuração da célula unitária das fases anatase e rutilo, assim como uma esquematização de como os átomos de titânio e oxigênio estão distribuídos dentro da célula.

**Figura 3.3** – Célula unitária do dióxido de titânio nas fases (a) anatase e (b) rutilo. As esferas cinza representam os átomos de titânio e as esferas brancas representam os átomos de oxigênio.



**Fonte:** Adaptado de (DIEBOLD, 2003).

Em relação à estrutura dimensional da célula unitária (Figura 3.3), as distâncias entre os dois átomos de titânio nas direções cristalográficas [100] e [001] são iguais e possuem o valor de 4,587 Å para a estrutura rutilo e de 3,782 Å para anatase. Enquanto que, a distância entre os dois átomos de titânio na direção cristalográfica [010] é 2,953 Å e 9,502 Å, para a fase rutilo e anatase, respectivamente (DIEBOLD, 2003). Observa-se que os comprimentos das ligações nas estruturas anatase e rutilo são semelhantes. A fase anatase apresenta maior distorção nos ângulos das ligações, e como consequência, possui uma estrutura mais aberta, logo tem um maior volume molar e menor densidade (FAHMI et al., 1993).

A estrutura amorfa do óxido de titânio, que é o enfoque desta tese de doutorado, como todo sólido amorfo, é formada por arranjos atômicos aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance. Com isso, esse tipo de ordenamento cristalográfico também causa modificações nas propriedades físico-químicas do material, assim como as distorções atômicas da estrutura anatase e da estrutura rutilo. Estas diferenças resultam em diferentes densidades, volumes de célula unitária, energias de *gap* óptico e índices de refração. A Tabela 3.1 mostra a relação entre as fases cristalinas e amorfa e suas propriedades.

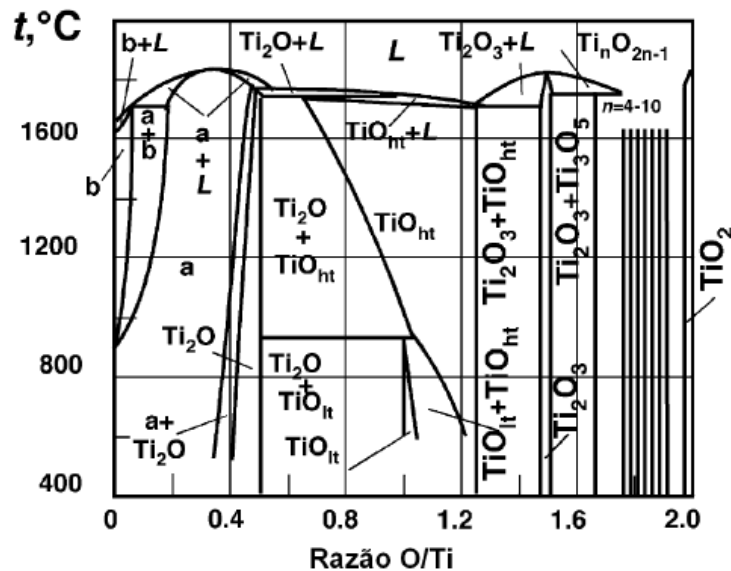
**Tabela 3.1** – Propriedades das fases anatase, rutilo, bruquita e amorfa do óxido de titânio.

<b>Propriedades</b>	<b>Anatase</b>	<b>Rutilo</b>	<b>Bruquita</b>	<b>Amorfo</b>
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica	-
Parâmetros de Rede (nm)	a=b=0,3785 c = 0,9514	a=b=0,4594 c = 2,959	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5145	-
Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )	0,1363	0,0624	0,2574	-
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,84	4,24	4,14	3,65
Energia de <i>Gap</i> (eV)	3,2	3,0	3,5	3,24
Índice de Refração	2,54-2,49	2,62-2,90	2,58	2,20-2,45

**Fonte:** Adaptado de (CRONEMEYER, 1952; DAUDE et al., 1977; TANG et al., 1994; DIEBOLD, 2003; ZYWITZKI et al., 2004; HERMAN et al., 2006; CORONADO et al., 2008).

Dependendo da quantidade de oxigênio que reage com os átomos de titânio pode-se gerar diferentes fases cristalinas. O  $\text{TiO}_2$  apresenta uma grande diversidade de estruturas que podem ser obtidas com algumas variações na formação de filmes de óxido de titânio por diferentes técnicas de deposição. A Figura 3.4 representa o diagrama de fase do sistema Ti-O. Nesta figura pode ser observado a formação das várias fases do óxido de titânio variando-se a temperatura e a razão O/Ti (DIEBOLD, 2003).

**Figura 3.4** – Diagrama de fase do sistema Ti – O.



**Fonte:** Adaptado de (SAMSONOV, 1992; DIEBOLD, 2003).

Pelo diagrama observa-se quais são as fases, como: titânio alfa (a-Ti), titânio beta (b-Ti), óxido de dititânio ( $\text{Ti}_2\text{O}$ ), óxidos de titânio em alta e baixa temperatura ( $\text{TiO}_{ht}$  e  $\text{TiO}_{lt}$ ), núcleos (que obedecem a fase  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , com  $n=2,3,\dots,10$ ), estruturas líquidas (L) e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). As estruturas estequiométricas anatase e rutilo são obtidas somente quando a razão O/Ti é maior que 1,95 (BALLY, 1999).

As fases do óxido de titânio dependem fortemente das condições termodinâmicas do processo de formação desse material, que são atribuídas a sua energia de formação (LINSEBIGLER, LU, YATES, 1995) ou também através da geração de espécies termodinamicamente mais favoráveis (GLASSFORD, CHELIKOWSKY, 1992). Em deposição de filmes, pela técnica de pulverização catódica, o tipo da fase, assim como a rugosidade e orientação cristalográfica torna-se completamente dependente do tipo das espécies que atingem o substrato (TOKU et al., 2007).

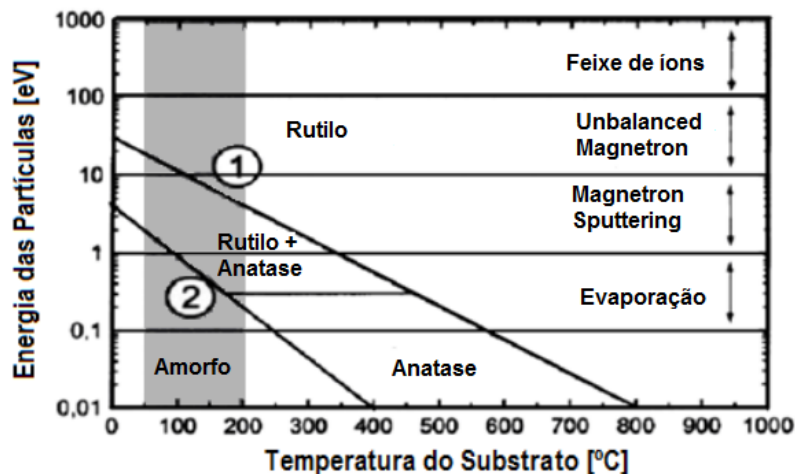
Quando filmes finos de  $\text{TiO}_2$  são depositados em temperaturas inferiores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  são tipicamente amorfos, acima desta temperatura uma fase cristalina é

formada. O óxido de titânio amorfo cristaliza-se na fase anatase em torno de 400 °C, em pressão atmosférica (EUFINGER et al., 2006). A obtenção da fase anatase logo de início ocorre por causa da maior facilidade de organização das estruturas octaédricas no processo de cristalização do material (ROTHSCHILDA, EDELMANA, KOMEMA, 2003; DIEBOLD, 2003). De acordo com alguns trabalhos a transformação da fase anatase em rutilo dá-se geralmente a 600 °C em ar, no entanto há relatos de que a temperatura de transição varia entre 400 e 1200 °C (KUMAR, 1995), dependendo da técnica utilizada, do tamanho de grão, da composição da atmosfera e da natureza e quantidade de impurezas presentes (BALLY, 1999; HANAOR, SORRELL, 2011).

A fase rutilo é termodinamicamente mais estável, sendo assim a transformação de anatase em rutilo é irreversível (BALLY, 1999). Rutilo é uma fase mais densa e “empacotada”. Ele não alcança outra fase se for exposto a maiores temperaturas, o que ocorre é apenas o aumento do grau de cristalização e o aumento no tamanho do cristalito. O rutilo pode existir abaixo de 1800 °C, temperatura acima da qual transforma essa estrutura em líquido (DIEBOLD, 2003).

Dependendo da técnica e dos parâmetros de deposição utilizados para a obtenção de filmes finos, pode-se encontrar formações estruturais diferenciadas para um mesmo material. No final do século XX, Löbl et al. desenvolveu um modelo que mostra a dependência da temperatura do substrato e da energia de incidência das partículas na formação da estrutura do óxido de titânio, em diferentes deposições (LÖBL, HUPPERTZ, MERGEL, 1994). A Figura 3.5 esquematiza tal modelo.

**Figura 3.5** – Gráfico esquemático mostrando a dependência da temperatura do substrato e da energia das partículas na formação das fases do óxido de titânio, em diferentes técnicas de deposição.



**Fonte:** Adaptado de (LÖBL, HUPPERTZ, MERGEL, 1994).

Analisando esse esquema (Figura 3.5) nota-se, como relatado anteriormente, que a técnica de deposição utilizada influencia significativamente na formação da estrutura do filme formado. No caso do *magnetron sputtering*, que é o método utilizado para a obtenção das amostras desse trabalho, pode ser observado que as fases rutilo e anatase podem ser formadas em uma faixa de temperatura de 50 a 200 °C e energia superior a 5 eV. Conforme se aumenta a energia da partícula ou a temperatura do substrato, verifica-se uma maior possibilidade em se obter uma fase rutilo, devido essa fase ser a mais estável termodinamicamente. Para temperaturas inferiores a 100 °C e energia inferiores a 2 eV, ocorre a formação da fase amorfa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos o método de deposição para a obtenção dos filmes estudados e os métodos de caracterização realizados nos mesmos. Para todas essas técnicas, também será apresentada, inicialmente, uma breve introdução a seu respeito, visto que estas já são bem estabelecidas no meio científico.

### 4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.1.1 Limpeza dos Substratos

Neste trabalho foram utilizados três tipos de substratos para a deposição dos filmes, visando diferentes técnicas de caracterização. Esses substratos foram: *wafers* de silício monocristalino de formato circular com diâmetro de 2,5 cm, lâminas de vidro borossilicato com 7,6 x 2,6 cm<sup>2</sup> e lâminas de vidro recoberto com um filme transparente e condutor elétrico de óxido de estanho dopado com índio (do inglês, *Indium-doped Tin Oxide* - ITO) com dimensões e 5,0 x 2,5 cm<sup>2</sup>. Todos os substratos foram limpos de modo a estarem ao máximo livres de gordura e poeira.

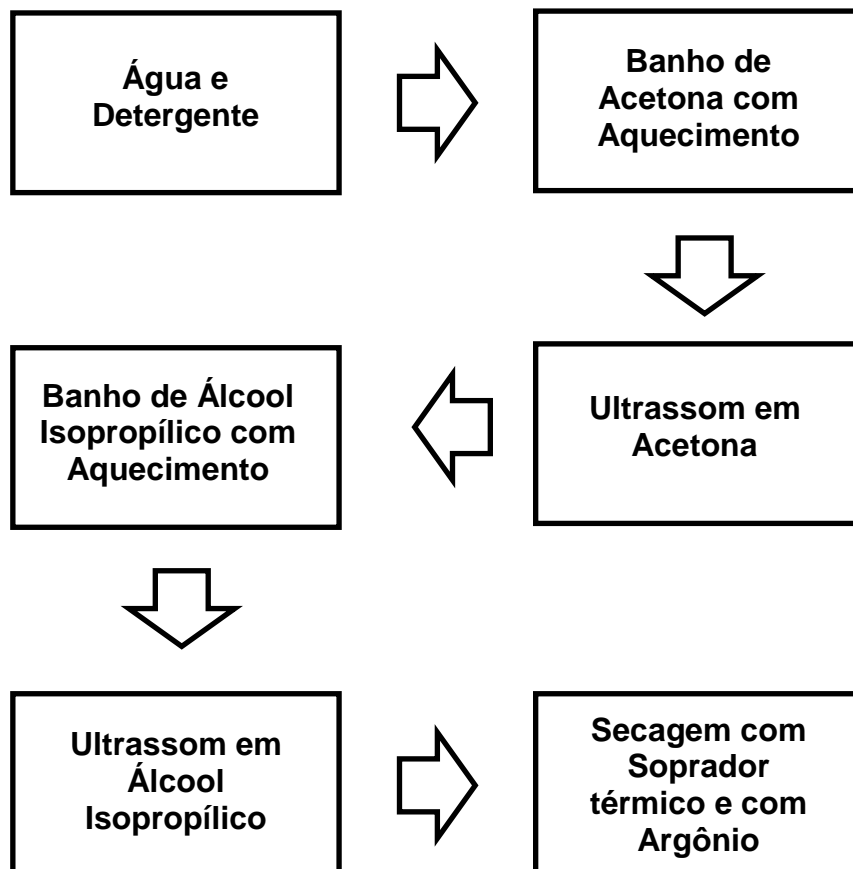
O procedimento de limpeza das lâminas de vidro recoberto por ITO e vidro borossilicato consistiu de várias etapas descritas a seguir: Inicialmente, preparou-se uma mistura de água destilada e detergente em um béquer, em seguida os substratos foram mergulhados nessa mistura e foram “esfregados” com os próprios dedos por toda a sua extensão. Esse procedimento foi repetido três vezes. Após essa etapa, os substratos foram postos em um porta-substrato dentro de outro béquer. Esse novo béquer foi preenchido com acetona PA até cobrir os substratos. Colocou-se o béquer na chapa quente e aqueceu-o até começar a borbulhar a acetona. Logo após esse procedimento levou-se o béquer com os substratos banhados em acetona para o banho de ultrassom por 30 min. Retirou-os do béquer e secou-os com o soprador térmico e com jatos de argônio.

Após a secagem, os substratos foram colocados novamente dentro de um terceiro béquer, o qual foi preenchido com álcool isopropílico até cobrir os substratos. Colocou-se o béquer na chapa quente e aqueceu-o até começar a borbulhar o álcool. Após esse procedimento, levou-se o béquer com os substratos para o banho de ultrassom por 30 min. Novamente, os substratos foram retirados do banho de ultrassom e secos com o soprador térmico e com jatos de argônio. Os substratos limpos foram enrolados

em uma folha de alumínio, limpada com álcool. Esses invólucros foram guardados dentro da dissecadora até o momento da deposição e antes das caracterizações.

Para um melhor entendimento o processo está resumido na forma de um fluxograma na Figura 4.1.

**Figura 4.1** – Fluxograma do procedimento de limpeza dos substratos de vidro recoberto por ITO e vidro borossilicato.



Fonte: A própria autora.

Os substratos de silício monocristalino foram previamente limpos com álcool isopropílico. E para a deposição eles foram cortados em quatro quadrantes iguais, para que coubessem no porta-substrato dentro da câmara de deposição.

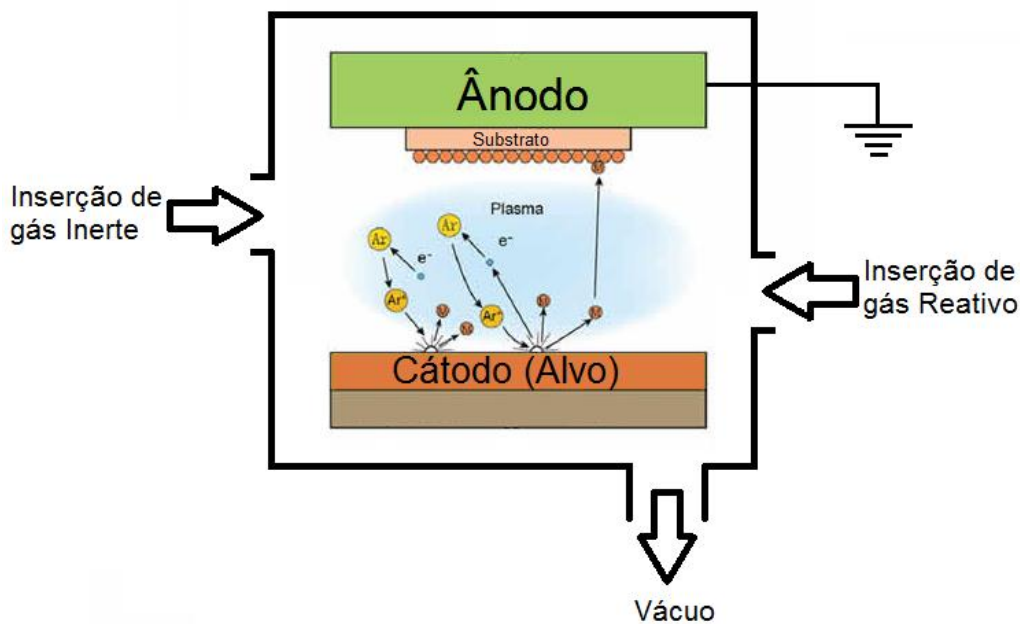
#### 4.1.2 Deposição dos Filmes

A técnica de pulverização catódica (do inglês, *sputtering*) foi utilizada para a deposição dos filmes finos estudados nesta tese de doutorado. O sinal elétrico aplicado entre o alvo e o porta-substrato foi de corrente contínua. O bombardeamento dos íons foi induzido por um campo magnético nas proximidades do alvo. Os filmes óxidos de titânio

foram depositados a partir de um alvo de titânio metálico em atmosfera oxidante, variando a pressão parcial de oxigênio a cada deposição; ou seja, pela técnica de pulverização catódica reativa (do inglês, *reactive sputtering*). Para um melhor entendimento, o método de deposição será brevemente explicado e, em seguida, serão apresentados os parâmetros que foram utilizados.

O procedimento de *sputtering* consiste no bombardeamento de um material (o alvo) por íons acelerados por um campo elétrico, criado pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos paralelos (o cátodo e o ânodo). O alvo, material a ser depositado, é colocado sobre um suporte ligado à fonte de voltagem negativa, o cátodo. Enquanto que, o substrato é colocado sobre um porta-amostra aterrado, o ânodo. Pela transferência de momento no choque entre os íons acelerados e o alvo, excitam-se os átomos do material que constitui o alvo. Se a energia transferida pelos íons incidentes for superior à energia de ligação do material, átomos, agregados de átomos ou moléculas do material da superfície do alvo são arrancados. As partículas pulverizadas são ejetadas em direções aleatórias, sendo depositadas na câmara de deposição e no substrato, na forma de filme fino (SMITH, 1995; OHRING, 2002). Uma ilustração resumida do processo de deposição por *sputtering* é mostrada na Figura 4.2.

**Figura 4.2** – Esquema simplificado de um sistema de deposição por *sputtering*.

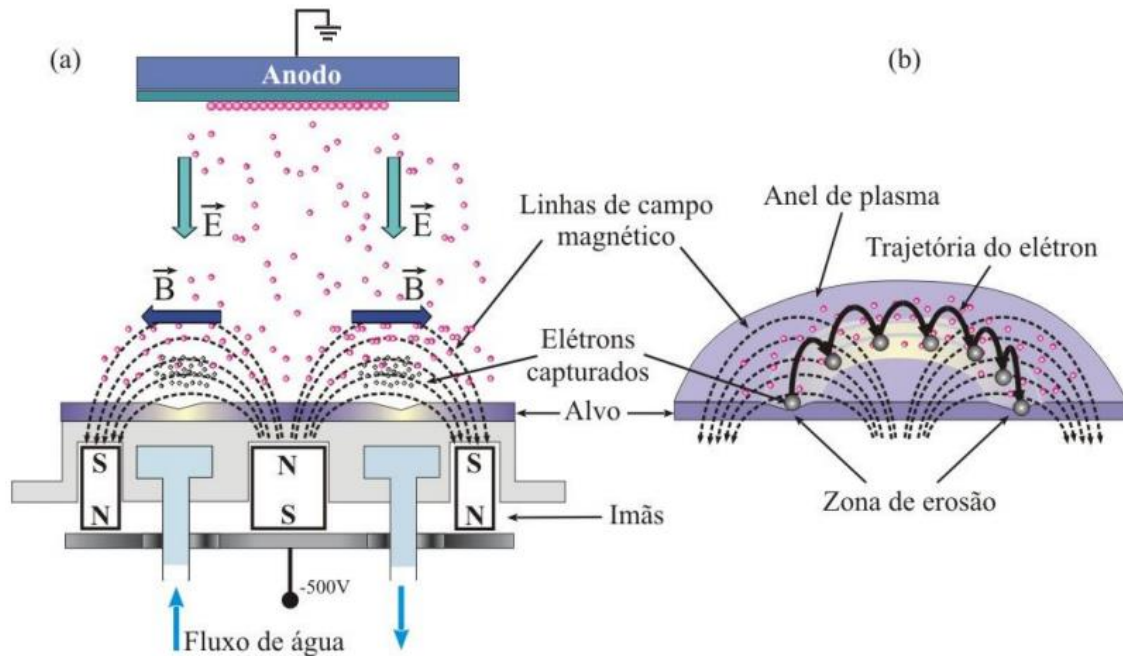


**Fonte:** Adaptado de (Magnetron Sputtering Technology, 2016).

O processo é realizado no interior de uma câmara em vácuo, na qual é admitido um gás inerte, normalmente argônio (Ar). Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, mantém-se o gás sob a ação de um campo elétrico. Então, surge uma pequena corrente elétrica, devido à presença de um pequeno número de elétrons e íons livres produzidos por radiação de fundo (cósmica, ultravioleta) (CRUZ, 1998 ; ROTH, 1995). Em uma voltagem apropriada, a probabilidade de colisões entre as cargas livres e os átomos do gás aumenta. Quando um elétron livre é submetido ao campo elétrico ele sofre uma aceleração em direção ao ânodo, durante a sua trajetória esse elétron pode colidir-se com um átomo neutro do gás de argônio presente no interior da câmara e, se possuir energia suficiente, arrancar um elétron do átomo, ionizando os átomos do gás e formando íons argônio ( $Ar^+$ ). O elétron resultante do impacto gera mais íons e mais elétrons, criando assim uma reação em cadeia, gerando um efeito cascata de colisões. Esse processo desencadeado gera o plasma. A manutenção (auto-sustentação) do plasma ocorre, pois o choque dos íons com o alvo faz com que sejam ejetados elétrons secundários, os quais ionizam mais átomos neutros do gás, cujos íons, ao serem acelerados em direção ao alvo e colidirem com o mesmo, arrancam mais elétrons secundários (CRUZ, 1998; SMITH, 1995; OHRING, 2002).

A presença de um ímã colocado abaixo do alvo induz um campo magnético, o qual causa a curvatura na trajetória dos elétrons emitidos do alvo (os elétrons secundários) em uma órbita semicircular, seguindo trajetórias helicoidais, devido ao surgimento da força de Lorentz. A técnica, então, é denominada de *magnetron sputtering*. A Figura 4.3 (a) e (b) apresenta uma ilustração desse efeito. A partícula carregada estará, então, sujeita a ação do campo magnético dos ímãs e ao campo elétrico dos eletrodos. Devido à geometria dos campos elétrico e magnético, os elétrons que são ejetados do alvo espiralam em torno das linhas de campo magnético, percorrendo um caminho fechado, conforme ilustração da Figura 4.3 (b). Então, o campo magnético atua como uma armadilha para os elétrons próximos à superfície do alvo. Esse efeito faz com que os elétrons secundários fiquem “aprisionados” por mais tempo no plasma em uma região próxima à superfície do cátodo. Assim, o plasma é confinado nesta região de tal maneira que o movimento dos elétrons aprisionados forma um caminho fechado, havendo a formação de uma trilha de erosão no alvo. Isso faz com que aumente a densidade de ionização do gás e, conseqüentemente, a quantidade de choques contra o alvo. Portanto, a taxa de erosão do alvo aumenta; aumentando significativamente o rendimento do *sputtering*, melhorando, dessa forma, a taxa de deposição do filme sobre o substrato.

**Figura 4.3** – Representação dos campos ao se colocar ímãs próximos ao alvo. (a) sistema *magnetron sputtering* e (b) trajetória dos elétrons em presença do campo magnético.



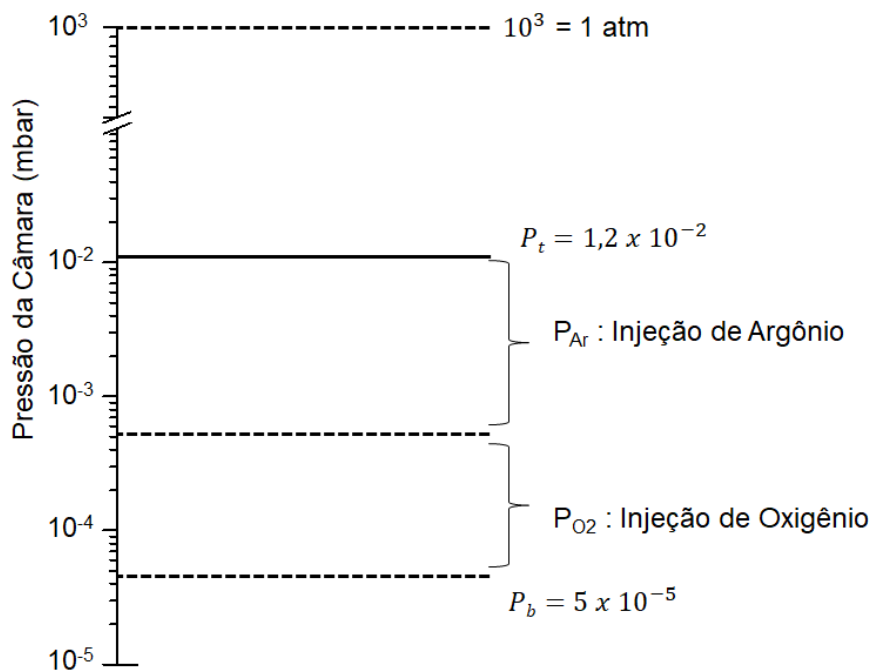
**Fonte:** Adaptado de (CADILLO, 2007).

No caso da pulverização catódica reativa (do inglês, *reactive sputtering*), além do gás inerte, também é introduzido na câmara de deposição um gás que reage com o material do alvo. Um gás comumente utilizado é o oxigênio ( $O_2$ ), com o qual, por exemplo, é possível depositar óxido de titânio, a partir de um alvo de titânio metálico (Ti). Tal gás pode causar o “envenenamento” do alvo. Desta forma, a deposição reativa pode ser caracterizada segundo o estado de oxidação do alvo durante o processo. Em uma situação ideal, todo o oxigênio inserido na câmara reagiria com as espécies de Ti, seja na fase vapor ou na fase condensada sobre o substrato. No entanto, parte do gás reativo reage com outras superfícies disponíveis, inclusive a superfície do próprio alvo. Em pequenas quantidades, as espécies de oxigênio que chegam até a superfície do alvo e são quimicamente adsorvidas, são facilmente arrancadas durante o processo de *sputtering*. Portanto, em deposições realizadas com quantidades relativamente pequenas de gás oxigênio, o alvo ainda encontra-se em um estado denominado de modo metálico. A partir de um valor crítico, a quantidade de oxigênio torna-se grande o suficiente para produzir uma camada de compostos de óxidos metálicos sobre a superfície do alvo. A formação dessas camadas dificulta a pulverização, pois esta camada é um material

dielétrico. Esse dielétrico faz com que diminua o campo elétrico efetivo entre os eletrodos, diminuindo a incidência de íons sobre o alvo. A partir de um dado ponto, quando quase toda a superfície do alvo encontra-se recoberta pelo material composto de óxidos, o alvo é dito “envenenado” e neste modo, tem-se redução drástica da taxa de deposição. A partir deste ponto, a deposição reativa é realizada com o alvo em modo óxido (TAKAMURA, ABE, SASAKI, 2004; SPROUL, CHRISTIE, CARTER, 2005).

Os filmes finos estudados neste trabalho foram depositados em um sistema de *sputtering* Balzers BAE 250, no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), composto por um *magnetron* e alimentado por uma fonte de corrente contínua. No procedimento adotado, primeiramente era realizado vácuo na câmara de deposição até uma pressão de  $5 \times 10^{-5}$  mbar, denominada de pressão base ( $P_b$ ), a pressão de limpeza da câmara. Depois, a fim de obter filmes óxidos (deposições reativas) estabelecia-se uma pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) injetando-se na câmara de deposição a quantidade desejada de  $O_2$ . No caso, a pressão parcial de oxigênio variou desde 0 mbar até  $6 \times 10^{-4}$  mbar. Por fim, a pressão do sistema era elevada até uma pressão denominada de pressão trabalho ( $P_t$ ) de  $1,2 \times 10^{-2}$  mbar através da inserção de argônio (Ar) na câmara, que era a pressão em que se realizavam as deposições. Com o estabelecimento da pressão de trabalho o plasma era iniciado. Os gases de oxigênio e argônio possuíam pureza de 99,99 %. A descrição da deposição está resumida em um esquema na Figura 4.4.

**Figura 4.4** – Esquema das pressões na câmara de deposição.



**Fonte:** A própria autora.

O sistema possui ainda um obturador (*shutter*), localizado entre o alvo e os substratos, que é utilizado quando se deseja fazer um pré-bombardeamento (*pré-sputtering*) na superfície do alvo sem que seja depositado qualquer elemento no substrato. Para a deposição de filmes metálicos, o *pré-sputtering* tem o intuito de realizar uma limpeza na superfície do alvo, para garantir que este não esteja oxidado já no início do processo de deposição. Na deposição de filmes de óxidos metálicos o *pré-sputtering* funciona como um agente envenenador, permitindo a formação de uma camada de óxido sobre o alvo a fim de se depositar um filme a partir de um alvo saturado. Esse processo foi realizado antes de cada deposição, durante um tempo de 15 minutos.

O alvo utilizado foi um disco de titânio metálico (com 99,99 % de pureza), com 5 cm de diâmetro. O cátodo foi refrigerado à água. Os substratos foram fixados no porta-amostra a uma distância de 10 cm do alvo. Não foram realizadas modificações externas na temperatura do substrato. A geração do campo elétrico entre os eletrodos (alvo e porta-substrato) foi através de uma fonte de alta tensão (5 kV). O sistema operou em uma potência de 200 W.

Os diferentes substratos foram colocados simultaneamente no porta-substrato, a fim de garantir a mesma condição de deposição. Após as deposições dos filmes, os substratos de vidro recoberto por ITO foram cortados em dimensões convenientes, de 1 x 1 cm<sup>2</sup>, para a realização das caracterizações realizadas nos filmes.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

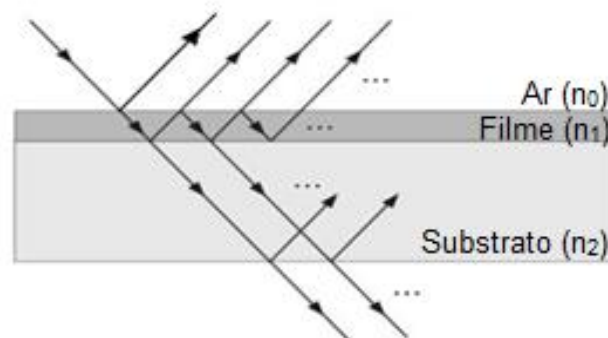
A fim de avaliar a influência dos parâmetros de deposição, os filmes depositados foram caracterizados para obtenção de uma variedade de informações em diversos âmbitos, tais como as suas propriedades ópticas, estruturais, eletrocromáticas, entre outras. Para tanto, foram utilizados os seguintes métodos: espectroscopia óptica em UV-Vis, DRX, FTIR, RBS, EBS, ERDA, PIXE, voltametria cíclica, cronopotenciometria - cronoamperometria, espectroeletroquímica, GITT e ciclagem eletroquímica. As metodologias realizadas para a caracterização dos filmes serão descritas nos sub-itens a seguir, sendo, inicialmente e brevemente, abordados os seus conteúdos - visto que, como descrito anteriormente, estes já são bem estabelecidos no meio científico.

### 4.2.1 Espectroscopia Óptica em UV-Vis

Quando um feixe de radiação policromático, que cobre uma determinada região do espectro eletromagnético, incide sobre um material parte pode ser refletida, parte transmitida e outra parte pode ser absorvida. A espectroscopia óptica consiste em observar o espectro de transmitância, refletância ou absorvância dos filmes, resultantes da incidência desse feixe, normalmente em um range entre o ultravioleta e o infravermelho próximo. Essa técnica permite obter o índice de refração, coeficiente de absorção e energia de *gap* óptico da amostra a ser analisada.

Considerando um sistema formado por duas interfaces paralelas (Figura 4.5) separando três meios: ar, filme fino e substrato; e supondo que o substrato seja espesso e liso. Quando uma onda eletromagnética incide em um filme fino depositado sobre esse substrato ocorre um efeito de reflexões múltiplas nas interfaces ar-filme e filme-substrato, causando um padrão de interferência. As reflexões da interface substrato-ar são desprezadas, em razão do substrato ser espesso (considerando o substrato como sendo infinito). O efeito dos feixes refletidos origina máximos e mínimos no espectro de transmitância e refletância. Desta forma, o efeito das franjas de interferência está relacionado com as reflexões múltiplas que ocorrem nas interfaces do filme (CISNEROS, 2001).

**Figura 4.5** – Ilustração de duas interfaces paralelas separando os meios: ar, filme fino e substrato. Estão indicados os índices de refração desses meios, sendo  $n_0$  para o ar,  $n_1$  o do filme e  $n_2$  o do substrato.



**Fonte:** Adaptado de (TONIATO, 2013).

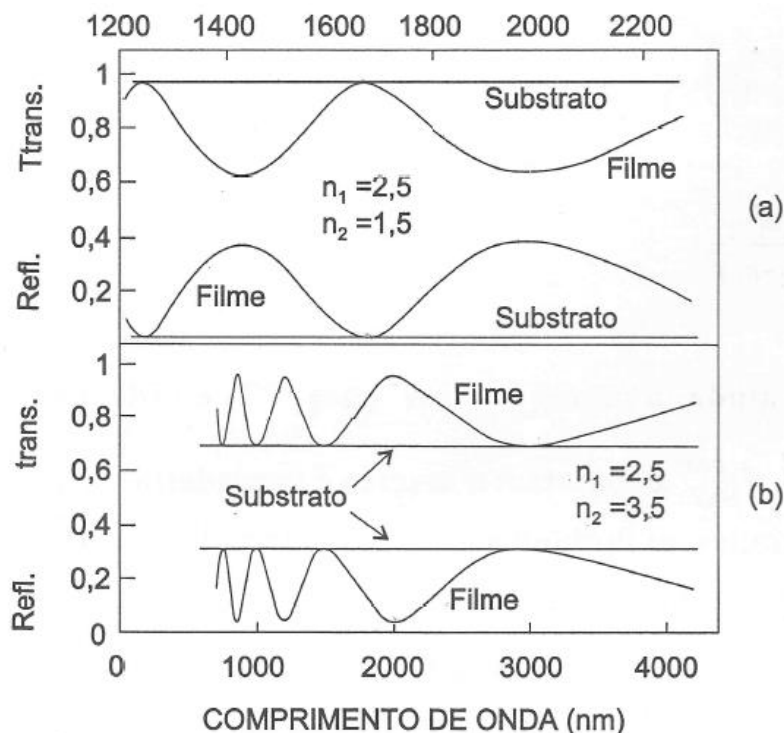
Para filmes transparentes sob incidência normal, a conservação da energia impõe a condição de que a energia da onda incidente deve ser igual à soma das

energias das ondas refletida e transmitida; isto é (CISNEROS, 2001):

$$R + T = 1. \quad (4.1)$$

A superposição das ondas sequencialmente refletidas nas interfaces do filme gera a interferência das ondas parciais e o aparecimento das franjas de interferência. Nos filmes transparentes e pouco absorvedores, esse fenômeno é observado na forma de modulação da refletância e da transmitância em função do comprimento de onda. A Figura 4.6 mostra típicos espectros de refletância e de transmitância de um filme e do substrato, sob incidência normal. As curvas (a) e (b) da figura correspondem a duas combinações diferentes de índices de refração. Em (a), o índice de refração do filme,  $n_1$ , é maior que o do substrato,  $n_2$ . O caso contrário está ilustrado em (b). Nos dois casos, o índice de refração do ar será  $n_0 = 1$  (CISNEROS, 2001).

**Figura 4.6** – Refletância e transmitância de dois filmes transparentes em função do comprimento de onda. Em (a),  $n_1 > n_2$ , e em (b)  $n_1 < n_2$ .



**Fonte:** (CISNEROS, 2001).

A condição dada pela equação 4.1 implica a coincidência dos máximos da refletância com os mínimos da transmitância. Para o cálculo das transmitâncias e das

refletâncias há expressões dependentes do índice de refração do filme, do substrato e do ar, conforme mostrado nas equações 4.2 e 4.3 (CISNEROS, 2001):

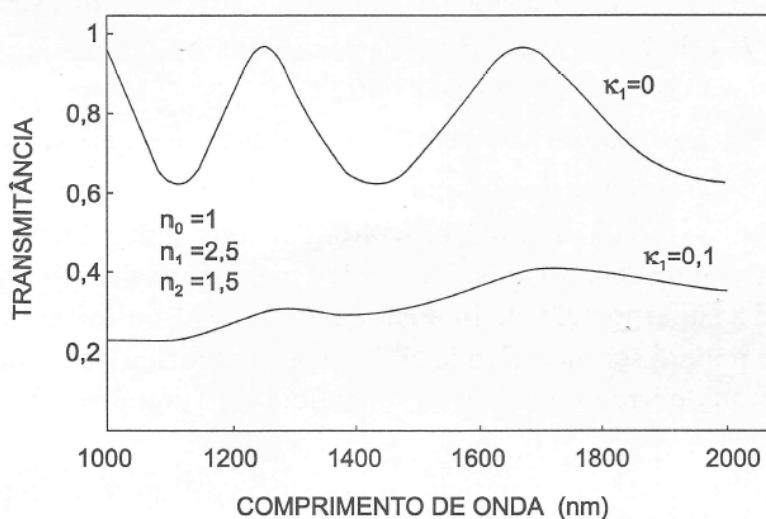
$$R(\lambda) = \left( \frac{n_0 n_2 - n_1^2}{n_0 n_2 + n_1^2} \right)^2, \quad (4.2)$$

$$T(\lambda) = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0 n_2 + n_1^2)^2}, \quad (4.3)$$

sendo  $R(\lambda)$  e  $T(\lambda)$ , respectivamente, a refletância e a transmitância do filme; enquanto que  $n_0$ ,  $n_1$  e  $n_2$  os índices de refração do ar, do filme e do substrato, respectivamente.

Para os filmes absorventes, nos sucessivos feixes refletidos, a amplitude da onda é atenuada em relação ao filme transparente. No limite de grande absorção, a modulação causada pela interface desaparece, a refletância do filme se reduz à refletância da primeira interface e a transmitância tende a zero. A Figura 4.7, mostra a transmitância de filmes finos com os mesmos valores de índice de refração real e espessura do filme usado na Figura 4.6 (a), mas com dois valores diferentes do coeficiente de extinção,  $\kappa$ . As curvas dessa figura ilustram como a absorção afeta o padrão de interferência no espectro de transmissão de um filme. Nota-se, claramente, a diminuição da intensidade das franjas de interferência no filme com absorção (CISNEROS, 2001).

**Figura 4.7** – Transmitância de dois filmes com coeficientes de extinção diferentes e com as partes reais dos índices de refração iguais.



Fonte: (CISNEROS, 2001).

Para o caso de filme absorvedores, na equação da conservação da energia, aparece um termo denominado absorptância ( $A$ ), que é o quociente entre a energia absorvida e a energia incidente; temos, assim, a conservação da energia expressa pela equação:

$$R + T + A = 1. \quad (4.4)$$

Conforme Cisneros, a palavra absorptância não deve ser confundida com absorvância ( $A_{abv}$ ), usada em espectrofotometria para designar uma grandeza relacionada com a transmitância, pela equação (CISNEROS, 2001):

$$A_{abv} = -\log T. \quad (4.5)$$

Quando as franjas de interferência, em um sistema de interface dupla, mostram-se totalmente apagadas, as intensidades refletida e transmitida podem ser calculadas mediante a superposição das intensidades dos feixes parciais. O fenômeno de superposição dos feixes parciais, nesse caso, é denominado reflexão múltipla incoerente. A transmitância e a refletância de um filme transparente grosso de índice de refração  $n$ , submersa no ar ( $n_0 = 1$ ), apresenta os seguintes valores:

$$T(\lambda) = \frac{2n}{1+n^2}, \quad (4.6)$$

$$R(\lambda) = \frac{(1-n)^2}{1+n^2}. \quad (4.7)$$

Nota-se, nas equações 4.6 e 4.7, que a variação de  $R$  e  $T$ , em função do comprimento de onda, é produzida unicamente pela dispersão do índice de refração do filme transparente grosso, sendo essas representadas por curvas monotônicas com pequenas variações, sem nenhuma franja de interferência (CISNEROS, 2001).

Para a realização das medidas de espectroscopia óptica utilizou-se como fonte de luz uma lâmpada de filamento de tungstênio. Os espectros de transmitância e refletância óptica foram obtidos no intervalo entre 350 e 900 nm, através de um

espectrofotômetro UV-Vis da marca Ocean Optics, modelo USB 2000. As medidas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Materiais (FILMAT) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

As amostras utilizadas para a realização das medidas foram substratos de vidro recobertos pelos filmes depositados conforme descrito no item 4.1.2. Ou seja, um sistema formado por duas interfaces que separam três meios, e supondo que o substrato seja espesso e liso. A calibração das medidas de transmitância óptica foi realizada da seguinte forma: foi considerado como estado claro (100%) a luz incidindo diretamente sobre o detector, já como estado escuro (0%) a interrupção da luz. Enquanto que, para a calibração das medidas de refletância o estado claro (100%) foi um espelho polido e o estado escuro (0%) era quando o feixe não refletia sobre nenhuma superfície.

Através desta técnica foi possível obter o índice de refração dos filmes, os seus coeficientes de extinção e a energia de *gap* óptico. Tais características serão explicitadas nos sub-itens seguintes.

#### 4.2.1.1 Índice de refração ( $n$ ) e Coeficiente de extinção ( $\kappa$ )

O índice de refração,  $n$ , e o coeficiente de extinção,  $\kappa$ , de um material, que juntos são chamados de constantes ópticas<sup>†</sup>, são os parâmetros que determinam a interação entre a luz e o material em uma interface descontínua. Eles são, respectivamente, as partes real e imaginária do índice de refração complexo ( $N$ ) dado por:

$$N = n + i\kappa. \quad (4.8)$$

Nesta tese de doutorado, o índice de refração do filme foi determinado através da equação (4.2), para os filmes transparente, e a equação (4.7), para os filmes opacos. Considerando o índice de refração do ar,  $n_0 = 1$ , e o índice de refração do substrato,  $n_2 = 1,47$ , o qual caracteriza o vidro de borossilicato. Para os filmes transparentes, o índice de refração foi calculado a partir do topo da curva do espectro de refletância mais próximo de 550 nm de comprimento de onda. Para os filmes opacos, o índice de refração foi determinado na curva do espectro de refletância para um comprimento de onda de 550 nm.

---

<sup>†</sup> É frequente referir-se ao índice de refração e coeficiente de extinção como constantes ópticas, entretanto é importante notar que eles não são constantes, mas sim funções do comprimento de onda (PAZIM, 2011).

O coeficiente de extinção, também conhecido como coeficiente de atenuação, está relacionado com o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) da seguinte maneira:

$$\kappa = \frac{\alpha_{(\lambda)} \lambda}{4\pi}, \quad (4.9)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente (SWANEPOEL, 1984; MURPHY, 2007; PAZIM, 2011). Para materiais transparentes  $\kappa = 0$ , para materiais absorvedores, quando a onda é absorvida pelo meio,  $\kappa \neq 0$ . O coeficiente de absorção, obtido a partir do espectro de transmitância e refletância dos filmes é dado pela seguinte equação (LINDGREN et al., 2003; CESARIA; CARICATO; MARTINO, 2012):

$$\alpha_{filme}(\lambda) = \frac{1}{x_{filme}} \ln \left( \frac{1 - R_{filme}(\lambda)}{T_{filme}(\lambda)} \right), \quad (4.10)$$

sendo  $\alpha_{filme}$  o coeficiente de absorção,  $x_{filme}$  a espessura do filme,  $R_{filme}(\lambda)$  a refletância espectral e  $T_{filme}(\lambda)$  a transmitância espectral dos filmes (SWANEPOEL, 1984; ABDEL-AZIZ et al., 2006). A espessura dos filmes aqui estudados foi determinada por RBS.

#### 4.2.1.2 Energia de *gap* óptico ( $E_g$ )

A radiação eletromagnética que é absorvida por um material corresponde ao comprimento de onda cuja energia tem valor igual ou superior a energia de *gap* óptico ( $E_g$ ) da amostra.

O método de Tauc é amplamente utilizado para a determinação do *band gap* de semicondutores, a partir do espectro de absorção óptica do material. Em 1966, J. Tauc e seus colaboradores (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) apresentaram uma forma de determinação do *gap* óptico através de medidas de transmitância e refletância óptica.

A variação do coeficiente de absorção,  $\alpha$ , em função da energia do fóton incidente é dada pela expressão:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^r, \quad (4.11)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes (sendo  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação eletromagnética) e  $E_g$  é a energia referente ao *band gap* óptico do material. O índice  $r$  está relacionado ao tipo de transição eletrônica que ocorre no material, e assume valores de 1/2, 1, 3/2, 2 e 3. O óxido de titânio é considerado um semiconductor com transição indireta e o valor adotado para  $r$  foi 2 (REDDY et al., 2002; ASANUMA et al., 2004). Desta forma, a equação 4.11 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = (h\nu - E_g). \quad (4.12)$$

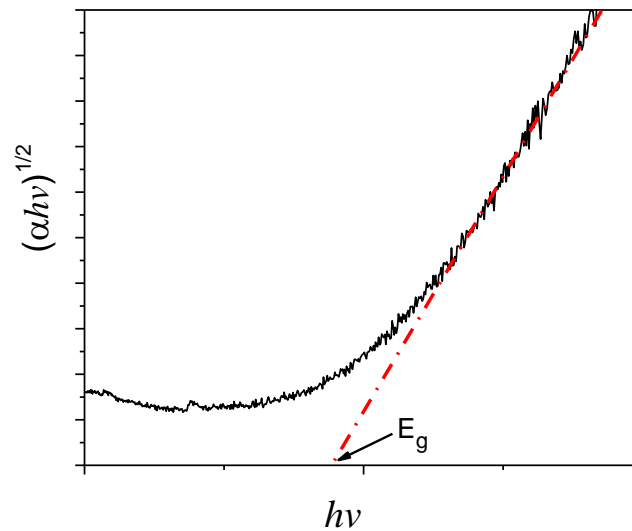
O primeiro passo para a determinação do  $E_g$  é calcular os coeficientes de absorção, através da equação 4.10, para os filmes opacos e da equação 4.13 para os filmes transparentes:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{x_{filme}} \ln \left( \frac{1}{T_{filme}(\lambda)} \right), \quad (4.13)$$

sendo  $x_{filme}$  a espessura do filme finos,  $T_{filme}$  a transmitância óptica dos filmes (TAUC, GRIGOROVICI, VANCU, 1966).

Após o cálculo dos coeficientes de absorção para cada comprimento de onda, plota-se a curva de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  (para transições indiretas) em função de  $h\nu$ , conforme a representação gráfica da Figura 4.8. Na curva, é identificada uma região linear, que ao ser extrapolada até o ponto em que corta o eixo das abscissas (isto é, quando  $\alpha h\nu = 0$ ), possibilita a determinação da energia de *band gap* ( $E_g$ ) correspondente ao filme fino estudado.

**Figura 4.8** – Representação gráfica de  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $hv$ , com a extrapolação linear para a obtenção da energia de *gap* ( $E_g$ ).



**Fonte:** A própria autora.

Deve-se ressaltar que o método de Tauc possui uma limitação em relação as amostras opacas, que apresentam valores de transmitância bem pequenos. Para estas amostras não é possível obter curvas bem definidas para a determinação do *band gap* do filme. Por este motivo, os valores de  $E_g$  das amostras opacas desta tese foram determinados pelo valor do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) corrigido com os valores de refletância.

#### 4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR)

Os átomos que constituem as moléculas estão em constante movimento de rotação e vibração. Cada um desses modos corresponde a uma energia característica das moléculas. Quando os átomos estão sujeitos a interação com uma radiação externa, com uma determinada quantidade de energia, ela pode ser absorvida e os átomos podem ser promovidos a um nível energético excitado. Tais transições só ocorrem para quantidades específicas de energia, correspondente à diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado. Com a incidência de radiação na faixa do infravermelho do espectro eletromagnético observa-se absorção devido a transição nos níveis vibracionais (FIORINI, TATSCH, 2000; STUART, 2004).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) é o estudo da interação da radiação, na região do infravermelho do espectro eletromagnético, com a matéria. Tal técnica consiste na análise das bandas de absorção de energia da radiação incidente, na região do infravermelho, da amostra a ser estudada. Como os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração – que variam de acordo com a estrutura, composição e modo de vibração – é possível identificar os compostos conhecendo as bandas de absorção da amostra. Desta forma, o FTIR é um método de caracterização física para análises qualitativas e identificação de grupos químicos presentes na amostra (CHIA, RICKETTS, 1984; FIORINI, TATSCH, 2000; STUART, 2004).

As medidas de FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina (UEL), com o auxílio de um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21. Os espectros foram obtidos correspondentemente à faixa espectral entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . O *software* de aquisição de dados efetuava a média de 32 medidas para o cálculo da transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos por transmissão.

As análises foram feitas em substrato de vidro recoberto somente pelo filme depositado. A análise do substrato foi definida como medida de referência (*background*). A cada medida, para cada filme, era feita previamente uma nova referência, de forma que pudesse ser subtraída (normalizada) do espectro do substrato com filme, resultando apenas no espectro do filme. Para a obtenção do espectro do substrato foi utilizado como referência somente o feixe incidindo sobre o detector. O FTIR foi realizado com o intuito de se obter apenas informações qualitativas sobre os filmes.

#### 4.2.3 Difração de Raios X (DRX)

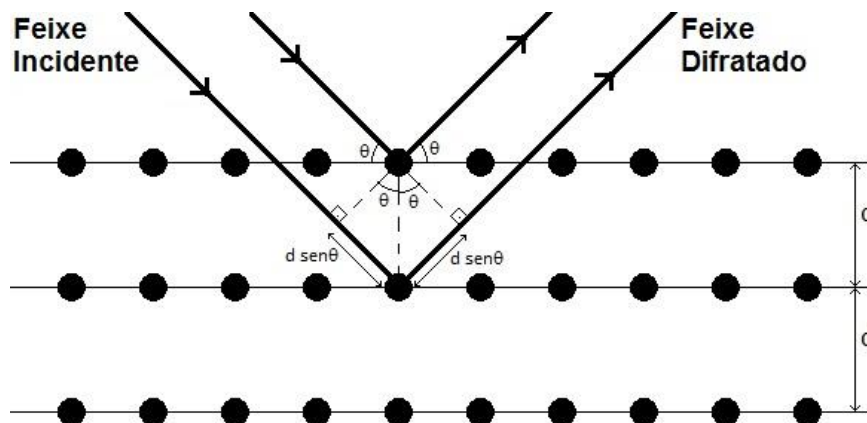
A difração de raios X é utilizada para o estudo da estrutura cristalina de materiais. Tal técnica de análise é não destrutiva. O método, esquematizado na Figura 4.9, ocorre da seguinte maneira: um feixe colimado e monocromático de raios X incide sobre planos atômicos de uma amostra com um ângulo  $\theta$  e é difratado, no mesmo ângulo  $\theta$ , pelos átomos dos planos cristalinos da amostra. Após a colisão, os fótons de raios X mudam a sua trajetória, mas mantêm a fase e a energia do fóton incidente. Quando as diferenças de caminhos ópticos percorridos pelos feixes difratados forem múltiplos inteiros do comprimento de onda dos raios X incidente, são observadas interferências construtivas

entre os feixes difratados. A equação 4.14 descreve tal fenômeno. Essa expressão é conhecida como Lei de Bragg (KITTEL, 1978).

$$2d\sin\theta = n\lambda , \quad (4.14)$$

onde  $d$  é a distância entre dois planos atômicos paralelos,  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios X,  $n$  é a ordem de difração (número inteiro) e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidente.

**Figura 4.9** – Esquema da geometria da difração de raios X.

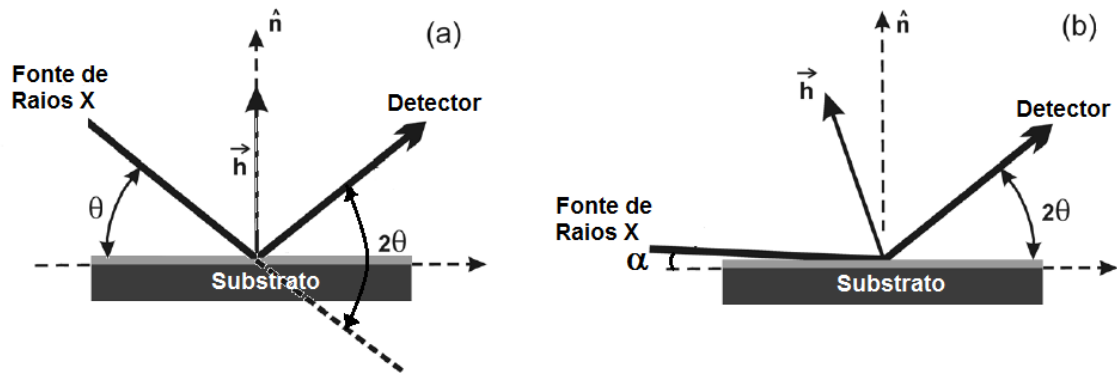


**Fonte:** Adaptado de (KITTEL, 1978).

Na difração de raios X o método mais empregado é a geometria Bragg-Brentano, Figura 4.10 (a), conhecido como  $\theta$ - $2\theta$ . Nessa configuração, à medida que se varia o ângulo de incidência do feixe de raios X na amostra, simultaneamente varia-se o ângulo do detector. Assim, apenas os planos cristalográficos que estão paralelos à superfície contribuem para o difratograma. Dessa forma, o vetor normal aos planos de difração ( $\vec{h}$ ) é sempre paralelo ao vetor normal da superfície da amostra ( $\hat{n}$ ). Para a realização de difração de raios X em filmes finos é adequado utilizar a geometria Seemann-Bohlin, Figura 4.10 (b), conhecida como difração em ângulo rasante (do inglês, *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* - GIXRD), pois permite o controle da profundidade da penetração do feixe de raios X na amostra, reduzindo a interação dos fótons de raios X com o substrato. Essa técnica consiste na incidência de um feixe de raios X na amostra a ser analisada com um ângulo de incidência fixo ( $\alpha$ ) com valores pequenos (menor que  $5^\circ$ ), penetrando poucas camadas atômicas e difratando os raios X incidentes, enquanto que o

detector varia na faixa angular a ser analisada ( $2\theta$ ). Nesta geometria, diferente da geometria  $\theta$ - $2\theta$ , o vetor normal aos planos de difração ( $\vec{h}$ ) nem sempre é paralelo ao vetor normal da superfície da amostra ( $\hat{n}$ ) (CULLITY, 1978; GLATTER, KRATKY, 1982).

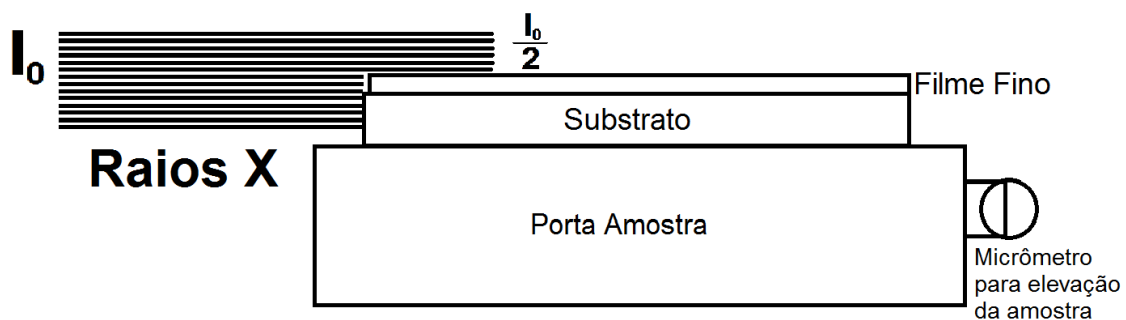
**Figura 4.10** – Comparação entre as geometrias Bragg-Brentano e Seemann-Bohlin.



**Fonte:** Adaptado de (SIGNORE et al., 2010).

Antes de realizar as medidas o equipamento foi calibrado da seguinte maneira: a fonte de raios X foi alinhado com o detector em  $2\theta = 0^\circ$  e a altura da amostra é regulada até que sua superfície bloqueie 50% da intensidade do feixe incidente, conforme a Figura 4.11. Para manter a integridade do detector é inserida uma fenda antes do mesmo, a qual é retirada após a calibração. Após atingir o valor de intensidade de 50 % do feixe incidente de raios X a fonte é colocada no ângulo rasante  $\alpha$ . E então, inicia-se a medida das amostras. Essa atenuação do feixe de raios X é importante pois propicia uma atenuação na intensidade de radiação incidente na amostra, tornando o sinal no difratograma mais intenso. Também garante uma menor interferência do substrato na medida.

**Figura 4.11** – Esquema da calibração da intensidade de raios X sobre a amostra.



**Fonte:** A própria autora.

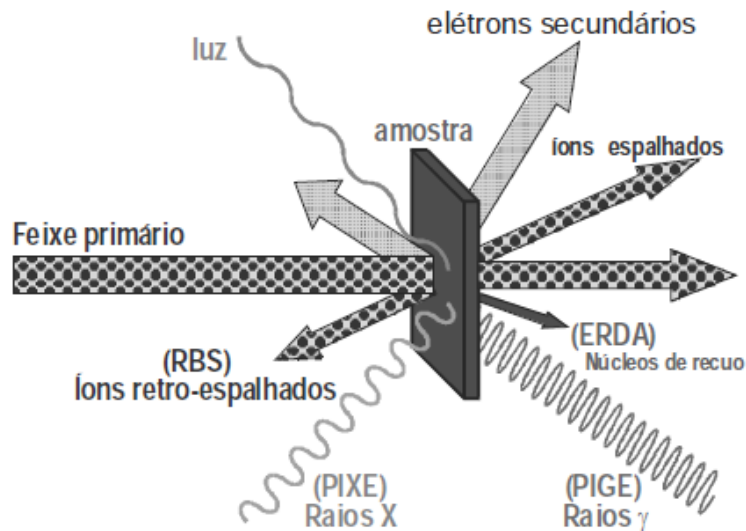
A técnica de difração de raios X foi utilizada a fim de identificar possíveis estruturas cristalinas nos filmes. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LAMULT) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) na UNICAMP em um difratômetro de raios X Bruker modelo D8 Advance, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). O método utilizado para a obtenção dos difratogramas foi o ângulo rasante. O porta amostra foi o *Compact Eulerian Cradle*, mais adequado ao estudo de filmes finos. O difratômetro foi operado sob tensão e corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente. O ângulo de incidência foi de  $3^\circ$ . O intervalo de varredura  $2\theta$  usado foi de  $20^\circ$  a  $60^\circ$ , com passo angular de  $0,005^\circ$  e tempo de contagem de 1s por ponto. Esse intervalo do ângulo de espalhamento foi escolhido visto que nesta região estão os picos mais intensos do óxido de titânio. As fendas utilizadas para esse experimento foram a *Divergence Slit* de  $1^\circ$ , a *Specimen Length* de 10 mm e a *Receiving Slit* de 0,10 mm. As medidas das amostras foram realizadas nos filmes depositados sobre substratos de vidro recobertos com ITO, para utilizar o ITO como referência nos difratogramas.

#### 4.2.4 Ion Beam Analysis (IBA)

O método de análise de materiais por feixe iônico (do inglês, *Ion Beam Analysis* - IBA) compreende um conjunto de técnicas nuclear-espectroscópicas, como o retroespalhamento Rutherford (RBS), retroespalhamento elástico (EBS), emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE), emissão de raios gama induzidos por partículas (PIGE), recuo frontal (ERDA), análise por reações nucleares (NRA), entre outras (TABACNIKS, 2005).

Neste método feixes de íons ( $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$  ...) monoenergéticos são acelerados e incidem na amostra a ser analisada. Os íons do feixe incidente ao interagir com os átomos e os núcleos da amostra podem induzir a emissão de elétrons orbitais ou de radiação característica, raios X ou mesmo luz visível, como no método PIXE; ou de íons do feixe retroespalhados, como no RBS (TABACNIKS, 2005). A Figura 4.12 resume a representação da interação de feixes iônicos com uma amostra e os principais métodos de análise.

**Figura 4.12** – Representação da interação de feixes de íons com a matéria e os principais sinais usados para a análise espectroscópica.



**Fonte:** (TABACNIKS, 2005).

Dentre as técnicas do IBA serão utilizadas neste trabalho o RBS, o EBS, o ERDA e o PIXE. Por isso, somente elas serão brevemente explicadas, já que tais técnicas não são o objeto principal de estudo deste trabalho. Mais detalhes sobre elas podem ser encontrados em bibliografias específicas (CHU, MAYER, NICOLET, 1978; JOHANSSON, CAMPBELL, MALMQVIST, 1995; TESMER, NASTASI, 1995; TABACNIKS, 2005).

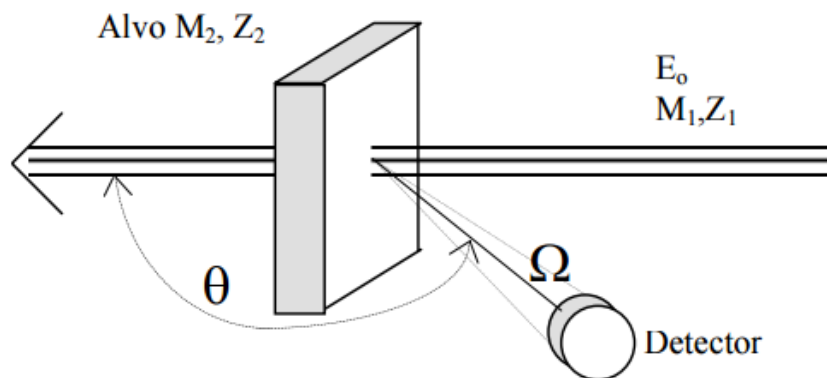
Os filmes depositados sobre substrato (*wafer*) de silício foram enviados para o Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). As medidas foram realizadas em um acelerador tipo Pelletron-Tandem, modelo 5SDH, construído pela *National Electrostatic Corporation* (NEC) – EUA.

Todas as técnicas foram empregadas e analisadas de maneira autoconsistente usando o software MultiSIMNRA. A autoconsistência consiste em encontrar um resultado final que seja compatível com todas as técnicas, simultaneamente. Este tipo de análise vem sendo desenvolvida e empregada pela comunidade internacional de *Ion Beam Analysis* e foi implantada no LAMFI em colaboração com o Dr. M. Mayer, do Instituto Max Planck na Alemanha, autor do software de análise SIMNRA (MAYER, 1997). O método foi utilizado com o intuito de investigar a quantificação elementar dos filmes, se há presença de elementos-traço (impureza) e obter a espessura dos filmes.

#### 4.2.4.1 Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS)

A espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (do inglês *Rutherford Backscattering Spectroscopy* - RBS) é um método de análise no qual se mede o retroespalhamento de um feixe monoenergético e colimado de partículas alfa ( ${}^4\text{He}^{++}$ ) incidente sobre o material que se deseja analisar. Uma parte destas partículas atravessa a amostra, enquanto que uma pequena parte se choca com o núcleo dos átomos da amostra e são retroespalhadas em diferentes ângulos. Um detector, localizado em um ângulo traseiro em relação ao feixe incidente, coleta essas partículas e emite sinal elétrico proporcional a energia do íon, permitindo gerar um espectro de contagem destes íons em função da energia, que terão uma correspondência com o que é denominado de número de canal. A Figura 4.13 resume o retroespalhamento do feixe de íons pelos átomos da rede. O ângulo  $\theta$  é o ângulo entre o feixe e o detector (também chamado de ângulo de espalhamento), e o ângulo  $\Omega$  é o ângulo sólido de detecção (TABACNIKS, 2005).

**Figura 4.13** – Ilustração resumindo o retroespalhamento do feixe de íons pelos átomos da rede.



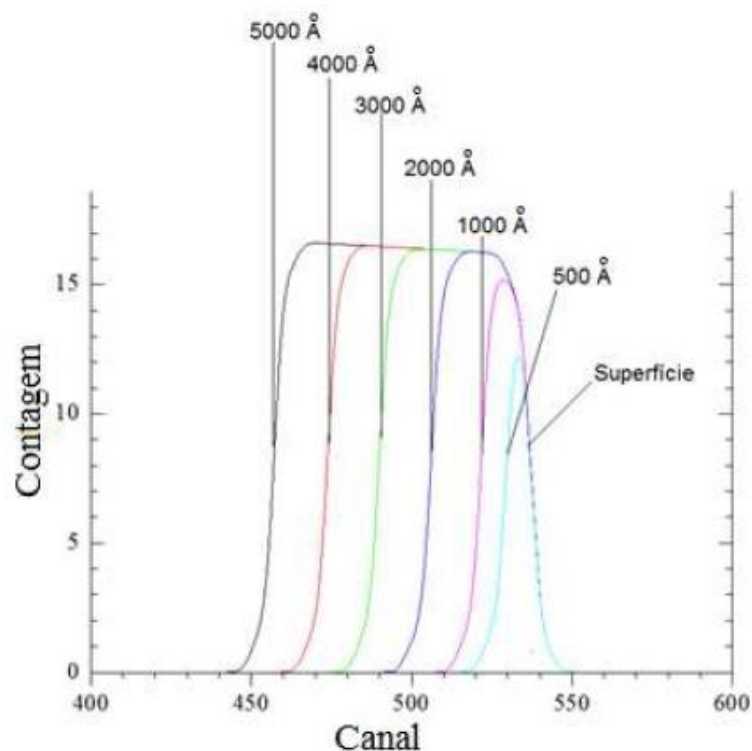
**Fonte:** (TABACNIKS, 2005).

A interação entre as partículas do feixe e os átomos constituintes da amostra é interpretada como uma colisão elástica de esferas rígidas (CHU, MAYER, NICOLET, 1978). No processo de colisão, a energia é transferida da partícula incidente (íon acelerado) para o átomo estacionário (amostra). A taxa de redução de energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Isto permite identificar qual a massa dos átomos do alvo e portanto qual elemento químico correspondente. Em um espectro RBS, o sinal de energia corresponde a um elemento químico bem definido, presente no material a ser analisado (TABACNIKS, 2005).

O íon incidente perde energia continuamente ao longo de seu percurso no interior da amostra. Uma partícula espalhada na superfície da amostra tem uma energia maior do que uma partícula espalhada a uma distância  $x$  em seu interior. Portanto, a perda de energia no percurso é diretamente proporcional a distância percorrida no interior da amostra. Desta maneira, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão (TABACNIKS, 2005).

A largura do pico no espectro RBS caracteriza a espessura da amostra, sendo que a energia mais alta representa onde começa o filme (superfície) e a energia mais baixa é a interface filme-substrato. A Figura 4.14 ilustra espectros de RBS apresentando vários picos de diferentes larguras e a representação da espessura correspondente.

**Figura 4.14** – Espectros de RBS mostrando amostras de diferentes espessuras.



**Fonte:** (Tabacniks, 2005).

Desta forma, a técnica RBS permite obter informações sobre a composição elementar e o perfil de concentração atômica elementar em profundidade de um material.

Na análise de RBS um feixe de íons de hélio,  ${}^4\text{He}^+$ , com energia de 2,2 MeV, incidiu sobre os filmes. Na câmara de análise RBS existem dois detectores de silício posicionados à  $170^\circ$  (detetor G) e  $120^\circ$  (detetor S), que são os ângulos de retroespalhamento. Os ângulos sólidos foram iguais a 1,464 msr e 0,764 msr, respectivamente para os detectores G e S. O RBS foi utilizado com o intuito de quantificar o titânio e o oxigênio e determinar a espessura dos filmes.

#### 4.2.4.2 Espectrometria de retroespalhamento elástico (EBS)

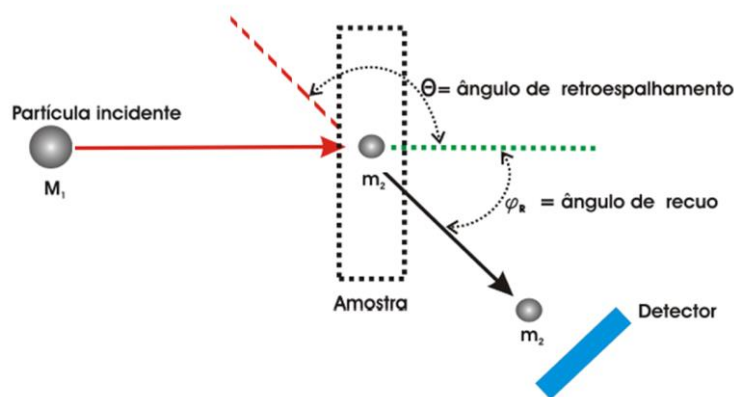
Na espectrometria de retroespalhamento elástico (do inglês, *Elastic Backscattering Spectrometry* - EBS), partículas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra e são espalhadas elasticamente e coletadas por um detector. Na colisão elástica, parte da energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. Esse método é adequado para quantificar elementos quando a seção de choque não-Rutherford é maior do que a seção de choque Rutherford (TABACNIKS, 2005).

No EBS, um feixe de  $\text{He}^+$  incidiu sobre as amostras com energia de 4,5 MeV. O detetor estava localizado em um ângulo ( $\theta$ ) de  $170^\circ$ . O ângulo sólido foi de 1,464 msr. O EBS teve o objetivo de quantificar com uma melhor precisão o oxigênio e algum outro contaminante que por ventura tenha nos filmes.

#### 4.2.4.3 Análise por detecção de recuo elástico (ERDA)

Na análise por detecção de recuo elástico (do inglês, *Elastic Recoil Detection Analysis* - ERDA), conhecida como espectrometria de recuo frontal, medem-se partículas espalhadas na direção frontal. Ela é uma análise por feixe iônico, a qual resulta em quantificações de elementos leves (por exemplo, H, Be, Li, B, C). Nessa geometria, o detector pode ser alcançado pelas partículas do feixe incidente espalhadas pelo alvo e também pelos átomos de recuo do próprio alvo. Na literatura (TABACNIKS, 2005), adota-se a letra grega  $\theta$  para denotar o ângulo de espalhamento de partículas do feixe e a letra grega  $\phi$  para o ângulo de recuo dos núcleos da amostra. A Figura 4.15 ilustra um resumo da técnica ERDA.

**Figura 4.15** – Ilustração resumindo a técnica ERDA.



**Fonte:** Adaptado de (SILVA, 2006).

A medida de ERDA foi realizada com o objetivo de quantificar elementos leves que possam estar contidos no filme. O feixe utilizado foi de  $\text{He}^+$  com energia igual a  $E_0 = 2,2 \text{ MeV}$ . O detector em ângulo dianteiro foi posicionado em  $20^\circ$  (detetor S). As medidas foram feitas na mesma câmara de espalhamento RBS e EBS.

#### 4.2.4.4 Emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE)

No método PIXE (do inglês *Particle Induced X-Ray Emission*) induz-se a emissão de raios X característicos da amostra a ser analisada, irradiando-a com um feixe de íons. A partir dos espectros PIXE é possível identificar e quantificar os elementos constituintes da amostra, porém a absorção de raios X na janela do detetor de silício limita o método para elementos com  $Z > 10$  (TABACNIKS, 1998; TABACNIKS, 2005).

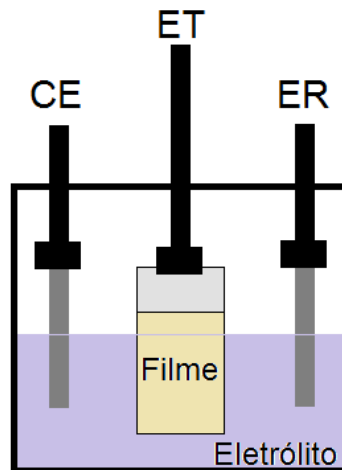
Seu princípio físico se baseia na excitação dos níveis eletrônicos do átomo por um feixe iônico. Um feixe de partículas carregadas acelerado, usualmente prótons, é focalizado por um sistema óptico até alcançar a amostra a ser analisada. Os prótons excitam os átomos da amostra arrancando elétrons dos níveis mais internos e raios X característicos são emitidos durante o processo de desexcitação (TABACNIKS, 1998; SANTOS, 2013).

A análise PIXE foi realizada apenas para verificar a presença de impurezas nos filmes. As medidas foram feitas na mesma câmara de espalhamento do RBS. O detetor utilizado foi o detetor de raios X. O feixe de hélio,  $\text{He}^+$ , incidente possuía energia igual a  $2,2 \text{ MeV}$ .

#### 4.2.5 Caracterização Eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica dos filmes foi utilizada uma cela eletroquímica de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER) e um contra eletrodo (CE), imersos em solução (eletrólito) mantida em condição estacionária, conforme o esquema da Figura 4.16. Nesse trabalho, foi utilizado como ER e CE fios de lítio metálico, como ET o filme a ser analisado e o eletrólito foi perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) dissolvido em carbonato de propileno (PC) na concentração de 1,0 M (molar).

**Figura 4.16** – Esquema da cela eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletroquímica dos filmes.



**Fonte:** A própria autora.

A preparação do eletrólito e a montagem da cela eletroquímica foram realizadas dentro de uma *dry-box* (MBRAUM UNIlab) em atmosfera de argônio puro, com controle de umidade. A cela era fechada no interior da *dry-box* e, após um período de repouso (de aproximadamente 24 horas) para estabilização do potencial eletroquímico, era retirada para a realização dos experimentos na bancada.

Quase todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Voltalab, modelo PGZ100, marca Radiometer Analytical. Somente a ciclagem dos filmes foi realizada em um potenciostato/galvanostato, modelo BT200/MSTAT8000, marca Arbin Instruments. Para a ciclagem a cela eletroquímica era mantida dentro da *dry-box*.

As medidas ópticas foram realizadas *in situ* em 632,8 nm, por meio de um laser semiconductor vermelho (LMD1459/633/5, Imatronic), e na região espectral de 350 a 900 nm, por meio de um espectrofotômetro de fibra óptica (Ocean Optics, PC 2000).

A transmitância óptica,  $T$ , dos filmes em 632,8 nm foi calculada através da equação 4.15.

$$T = \frac{V_T - V_{T_{escuro}}}{V_{T_{claro}} - V_{T_{escuro}}}, \quad (4.15)$$

onde  $V_T$  é a tensão medida no detector (fotodiodo de Si), após o sinal do laser passar pelo ET na cela,  $V_{T_{escuro}}$  é a tensão no escuro (feixe interrompido) e  $V_{T_{claro}}$  é a tensão do feixe passando pela cela e pelo eletrólito.

A caracterização eletroquímica foi realizada somente nos filmes transparentes e semi-transparente, pois buscava-se estudar a variação electrocrômica nas amostras, lembrando que o óxido de titânio é um material electrocrômico de coloração catódica, conforme item 3.1. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Materiais (FILMAT) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Como o sinal eletroquímico depende das condições experimentais, então, na busca de condições mais favoráveis para a análise, os filmes aqui estudados seguiram a seguinte ordem experimental:

- estabilização eletroquímica através de voltametrias cíclicas;
- voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 10 mV/s;
- voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 1 mV/s;
- cronopotenciometria - cronoamperometria, com medidas ópticas realizadas *in situ* em 632,8 nm;
- cronopotenciometria - cronoamperometria, com medidas ópticas realizadas *in situ* no intervalo entre 350 a 900 nm;
- titulação galvanostática intermitente (GITT);
- ciclagem eletroquímica;

A cada 250 ciclos do experimento da ciclagem, o filme era submetido novamente à análise de voltametria e de cronopotenciometria seguida de cronoamperometria, tanto para o comprimento de onda de 632,8 nm quanto para o

intervalo entre 350 a 900 nm. Até completar 1000 ciclos. Os ensaios eletroquímicos serão detalhados, na sequência, nos itens a seguir.

#### 4.2.5.1 Voltametria cíclica (VC)

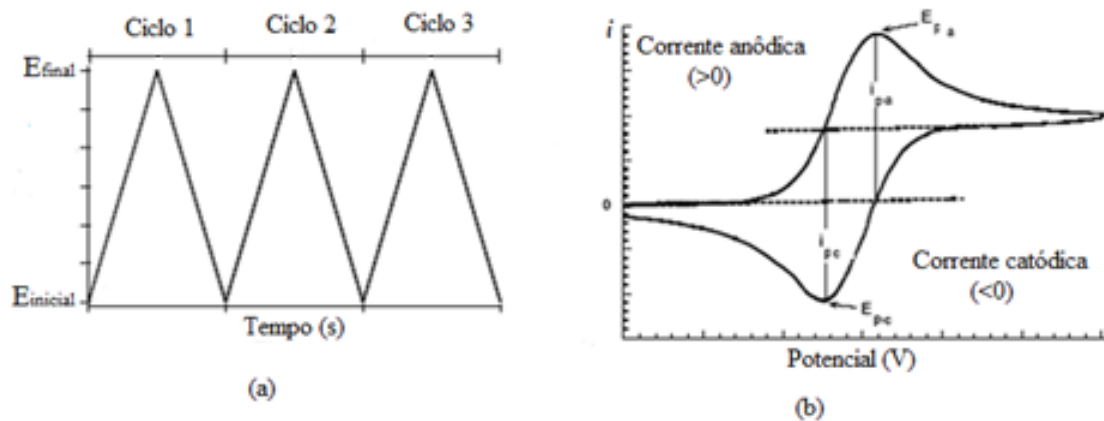
A voltametria é uma técnica eletroquímica que fornece informações sobre o comportamento das reações de oxirredução de um sistema, em um intervalo de potenciais. Tal técnica se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução (eletrólito) adjacente a essa superfície.

O método consiste, basicamente, da aplicação de um potencial externo, ao eletrodo de trabalho, que varia linearmente com o tempo. A resposta obtida é um registro de corrente em função do potencial aplicado, sendo que o potencial é repetido ciclicamente entre dois valores determinados previamente. Tal gráfico é comumente denominado de voltamograma cíclico (Figura 4.17 (b)). A corrente necessária para sustentar a reação provém do contra eletrodo. Enquanto que, a função do eletrodo de referência é permitir o monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho (TICIANELLI, GONZALEZ, 2005).

Na voltametria cíclica, o potencial é variado a partir de um potencial inicial de nascimento da cela ( $E_i$ ), até um potencial final ( $E_f$ ) e, então, retorna ao potencial inicial, repetindo, assim, ciclicamente entre dois valores de potencial previamente determinados. A forma do gráfico do potencial em função do tempo é denominado de dente de serra (Figura 4.17 (a)).

No perfil voltamétrico (gráfico da corrente *versus* o potencial), os processos de oxidação e de redução que ocorrem no eletrodo de trabalho são representados pela corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) e pela corrente de pico catódica ( $i_{pc}$ ). A Figura 4.17 (b) mostra, também, os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e de pico catódico ( $E_{pc}$ ).

**Figura 4.17** – Figuras ilustrativas: a) potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em função do tempo, e b) resposta eletroquímica à voltametria.



**Fonte:** Adaptado de (TICIANELLI, GONZALEZ, 2005).

A velocidade com que o potencial é variado determina a velocidade de varredura de uma voltametria. Como a velocidade do experimento é uma variável que pode ser alterada, esta técnica pode ser aplicada a estudos tanto de reações lentas quanto a estudos de reações rápidas. A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e do intervalo de potencial estudado. Desta forma, com o aumento da velocidade de varredura há menos tempo para se alcançar o equilíbrio na superfície do eletrodo e, assim, reações que parecem reversíveis a baixas velocidades podem ser quase-reversíveis a altas velocidades (TICIANELLI, GONZALEZ, 2005).

A transferência de carga e conseqüentemente os processos de oxidação e redução ocorrem na interface eletrodo-eletrólito gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes: corrente faradaica e corrente capacitiva. A corrente faradaica é relativa a reações de oxirredução das espécies eletroativas presentes no eletrodo. A corrente capacitiva é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo-eletrólito (BRETT, BRETT, 1993).

O comportamento eletroquímico dos filmes de óxidos transparentes e semi-transparente, depositados sobre substrato de vidro recoberto por um condutor transparente (ITO), foram analisados por meios da voltametria cíclica, através de uma cela eletroquímica de três eletrodos (Figura 4.16). Antes de qualquer caracterização eletroquímica, os filmes foram submetidos a varreduras de potenciais, pela técnica de voltametria cíclica, com a função de ativá-los e estabilizá-los eletroquimicamente, frente ao processo de intercalação e deintercalação iônica. Para tanto, para cada filme foram realizadas varreduras à taxa de 10 mV/s, com o potencial variando progressivamente a partir de um potencial de circuito aberto inicial (OCV, do inglês *open circuit voltage*), até o potencial de "limite mínimo" (no caso, 1,35 V), retornando ao potencial inicial (OCV),

sendo cada varredura composta de 5 ciclos. Assim, o intervalo de potencial utilizado na voltametria cíclica foi de OCV até 1,35 V *versus* Li|Li<sup>+</sup>. A variação do potencial foi determinada visto o conhecimento prévio (ROSTIROLLA, 2013) de que medidas para potenciais abaixo de 1,35 V indicaram que o filme não suporta a densidade de carga inserida, ocorrendo, assim, um processo irreversível, provocado provavelmente pela inserção de Li<sup>+</sup> no ITO.

As velocidades de varredura do potencial foram de 10 mV/s, durante 5 ciclos, e de 1 mV/s, durante 3 ciclos, nesta ordem. As medidas de voltametria foram acompanhadas de medidas de transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8$  nm), a fim de acompanhar as alterações ópticas provocadas nos filmes pelo efeito eletrocromico.

#### 4.2.5.2 Cronopotenciometria e Cronoamperometria em 632,8 nm

O método adotado para intercalação de íons de lítio no filme foi o cronopotenciométrico e para deintercalação foi o cronopotenciométrico seguido do cronoamperométrico. Esses são métodos eletroquímicos, normalmente utilizados em análise de baterias.

A técnica de cronopotenciometria consiste na aplicação constante de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, medindo-se a correspondente variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, em função do tempo. O intuito de se utilizar esta técnica é que, além de indicar a reversibilidade ou não das reações de oxirredução nos eletrodos, ela permite medir a capacidade de carga intercalada e deintercalada no filme, e possíveis transições de fases que ocorrem no material. Quando associada às medidas ópticas, essa técnica, permite medir a eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda, seja ele fixo ou espectral.

A cronoamperometria consiste no registro da corrente elétrica gerada pela oxidação ou redução de espécies devido a aplicação de um potencial elétrico constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, em função do tempo.

Neste trabalho, estas técnicas foram realizadas da seguinte maneira: primeiramente, foi realizada uma voltametria linear para conduzir o potencial até o “potencial limite” (que no caso, foi de 1,35 V). Assim, o potencial foi levado lentamente de OCV até 1,35V, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Após isso, o filme foi deintercalado, através de uma cronopotenciometria, variando o potencial de 1,35 V até OCV, com uma corrente de +10  $\mu$ A. Em seguida, foi realizada uma cronoamperometria,

para garantir que o filme estivesse no potencial desejado; ou seja, no potencial OCV. Assim, o eletrodo de trabalho passa a manter este valor de potencial constante até que a corrente decaia para valores menores que  $1\ \mu\text{A}$ . A intercalação foi realizada através da técnica de cronopotenciometria, assim, o potencial foi variado de OCV até  $1,35\ \text{V}$ , com uma corrente constante de  $-5\ \mu\text{A}$ . Foram realizadas sucessivas intercalações e deintercalações (descarga e carga, respectivamente) no eletrodo, para tanto a corrente de carga foi sempre de  $+10\ \mu\text{A}$ , já as descargas realizadas foram com correntes de  $-5$ ,  $-10$ ,  $-15\ \mu\text{A}$ , nesta ordem. O eletrodo foi descarregado em diferentes correntes, para se analisar possíveis modificações na amostra a partir de diferentes cinéticas eletroquímicas. Tal processo foi realizado com o acompanhamento da variação *in situ* da transmitância ( $\lambda = 632,2\ \text{nm}$ ), com a finalidade de acompanhar as alterações ópticas provocadas nos filmes pelo efeito eletrocromico.

Esses experimentos foram realizados a fim de se obter a capacidade de carga dos filmes finos de óxido de titânio, e com a medida *in situ* da transmitância óptica é possível quantificar a eficiência eletrocromica desses filmes, além de visualizar possíveis mudanças de fases na estrutura desse material.

#### 4.2.5.3 Espectroeletroquímica

A associação de experimentos eletroquímicos com a espectroscopia óptica permite o acompanhamento das variações espectrais decorrentes dos diferentes estados de oxidação dos filmes. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de luz na superfície do filme a ser estudado, que está dentro da cela eletroquímica. Mede-se a variação na transmitância dos filmes produzida pela absorção da luz por centros de absorção óptica criados com a intercalação de íons no material.

Foi adaptada ao espectrofotômetro uma cela eletroquímica de três eletrodos (Figura 4.16). Esta cela foi ligada a um potenciostato/galvanostato, controlado por um microcomputador. O experimento eletroquímico utilizado foi o mesmo descrito no item 4.2.5.2, a única diferença é que na espectroeletroquímica a variação na transmitância foi acompanhada por um espectrofotômetro, no range de comprimento de onda de  $350$  a  $900\ \text{nm}$ , ao invés de se manter um comprimento de onda fixo em  $632,8\ \text{nm}$ .

A finalidade destas medidas foi de estudar o comportamento espectroeletroquímico e determinar a eficiência eletrocromica dos filmes de  $\text{TiO}_x$  depositados em diferentes concentrações de oxigênio frente aos comprimentos de onda

na região do ultravioleta ao infravermelho próximo do espectro eletromagnético, conforme ocorria a inserção e a extração de  $\text{Li}^+$ . Para a calibração experimental o estado claro (100%) foi determinado com sendo a luz atravessando a cela eletroquímica e o eletrólito. Enquanto que, o estado escuro (0%) foi a interrupção da luz.

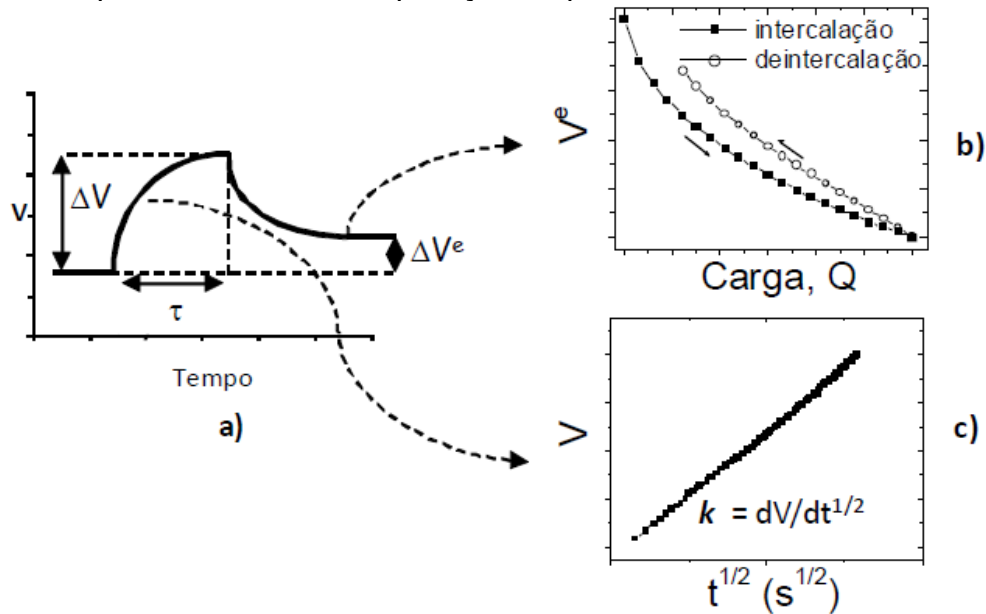
#### 4.2.5.4 Titulação galvanostática intermitente (GITT)

A técnica de titulação galvanostática intermitente (do inglês, *Galvanostatic Intermittent Tiration Technique* - GITT) foi apresentada inicialmente por Weppner e Huggins em 1977 (WEPPNER, HUGGINS, 1977), investigando a difusão em eletrodos de  $\text{Li}_3\text{Sb}$  e  $\text{Li}_3\text{Bi}$ . Esta técnica consiste na combinação de medidas em transientes de potenciais e no equilíbrio (estado estacionário), resultantes da aplicação de pulsos de corrente na cela eletroquímica, intercalando ou deintercalando pequenas quantidade de carga iônica e eletrônica, possibilitando a obtenção de propriedades cinéticas e termodinâmicas das amostras estudadas. Desta forma, tal técnica é utilizada para a determinação do coeficiente de difusão de espécies eletroquimicamente ativas, no seu movimento pelo interior dos eletrodos de intercalação (SILVA, 2006; SILVA, 2011).

O método GITT consiste na inserção sucessiva de incrementos de carga no interior do eletrodo, pela aplicação de curtos pulsos de corrente elétrica ( $I$ ), durante um tempo  $\tau$ , seguido de um longo tempo de relaxação com o eletrodo em circuito aberto, quando ocorrerá a difusão das cargas para o seu interior (WEPPNER, HUGGINS, 1977; SILVA, 2011).

Na Figura 4.18 pode-se observar o esquema dos procedimentos experimentais utilizados na aplicação da técnica GITT para o cálculo do coeficiente de difusão realizado nesta tese de doutorado, baseado nos estudos de Silva (SILVA, 2006; SILVA, 2011). A Figura 4.18 (a) mostra a forma da resposta do eletrodo pela aplicação de um pulso de corrente na cela, inicialmente em equilíbrio, seguido de um longo tempo em circuito aberto. Durante o pulso há um transiente no potencial do eletrodo de trabalho, resultando em uma variação total  $\Delta V$ . Em circuito aberto, o potencial do eletrodo relaxa até um novo potencial de equilíbrio, resultando em uma variação  $\Delta V^e$  entre os potenciais de equilíbrio, antes e depois da aplicação do pulso. O gráfico da curva experimental  $V$  versus  $\sqrt{t}$  durante o transiente de potencial, Figura 4.18 (c), resulta em uma reta com inclinação  $k$ , que pode variar para cada pulso de corrente.

**Figura 4.18** – Esquema dos procedimentos experimentais utilizados no método GITT para medir o coeficiente de difusão. Sendo: (a) variação do potencial da cela à aplicação de um pulso de corrente seguido de relaxação, (b) curva de titulação e (c) transiente de potencial durante a aplicação do pulso de corrente.



**Fonte:** (SILVA, 2006).

Uma resposta típica de uma curva de titulação  $V^e$  versus  $Q$ , construída pela aplicação de sucessivos pulsos de corrente, é mostrada pela Figura 4.18 (b). De cada pulso é obtido o potencial  $V^e$  ao fim da relaxação e a carga  $Q$  acumulada no interior do filme, resultante das sucessivas intercalações.

Após a obtenção das curvas experimentais das Figuras 4.18 (b) e (c), o coeficiente de difusão ( $D$ ) pode ser determinado pela equação 4.16 (SILVA, 2011).

$$D = \frac{4I^2L^2}{\pi} \left[ \frac{\frac{dV^e}{dQ}}{\frac{dV}{d\sqrt{t}}} \right]^2, \quad t \ll \frac{L^2}{D} \quad (4.16)$$

onde  $I$  é a corrente aplicada durante o pulso,  $L$  é a espessura do filme,  $V^e$  o potencial de equilíbrio da cela em circuito aberto,  $Q$  a carga acumulada inserida no filme pelos pulsos de corrente,  $V(t)$  o potencial da cela no tempo  $t$  de aplicação do pulso. O numerador da equação 4.16 é obtido pela derivada de um ajuste matemático da curva experimental  $V^e$  versus  $Q$ , já o denominador é obtido através da inclinação da reta da curva  $V$  versus  $\sqrt{t}$

(SILVA, 2011).

Durante a aplicação da técnica GITT, procurou-se manter os limites, inferior e superior, da variação  $\Delta V$  dos transientes de potencial (Figura 4.18 (a)), dentro do intervalo dos potenciais anódico e catódico utilizados nas voltametrias cíclicas; ou seja, entre OCV e 1,35V, com o objetivo de não alterar a estrutura do óxido, devido a intercalações mais profundas.

No filme foram aplicados 50 pulsos de corrente de intercalação e 20 pulsos de deintercalação, durante 10 s ( $\tau$ ). Após a aplicação de cada pulso, o circuito da cela era mantido aberto por 1800 s. Durante tal experimento houve o acompanhamento da variação na transmitância ( $\lambda = 632,8$  nm).

A técnica GITT foi realizada a fim de determinar o coeficiente de difusão, obtendo, assim, uma maior compreensão sobre a cinética das reações de intercalação e deintercalação de íons de lítio nos filmes objetos de estudo.

#### 4.2.5.5 Ciclagem eletroquímica

A avaliação de sucessivas intercalações e deintercalações do filme foi realizada através das técnicas de cronopotenciometria seguida de cronoamperometria. No caso da ciclagem da amostra, tanto o processo de carga quanto o de descarga foram realizados com uma corrente de  $\pm 10$   $\mu\text{A}$  (o sinal positivo refere-se à carga, a deintercalação, e o negativo à descarga, a intercalação).

O experimento foi realizado da seguinte maneira: primeiramente, o filme foi submetido a um potencial de circuito aberto para garantir sua integridade. Posteriormente foi feita uma cronopotenciometria, com uma corrente de -10  $\mu\text{A}$ , para conduzir o potencial até o “potencial limite” (que no caso, foi de 1,35 V) e uma cronoamperometria, para garantir que o filme estivesse no potencial desejado. Após isso, o filme foi deintercalado, através de uma cronopotenciometria, variando o potencial de 1,35 V até OCV, com uma corrente de +10  $\mu\text{A}$ . Em seguida, foi realizada uma cronoamperometria, para garantir que o filme estivesse no potencial desejado; ou seja, no potencial OCV. Assim, o eletrodo de trabalho passa a manter este valor de potencial constante até que a corrente decaia para valores menores que 1  $\mu\text{A}$ . A intercalação foi realizada através da técnica de cronopotenciometria, assim, o potencial foi variado de OCV até 1,35 V, com uma corrente constante de -10  $\mu\text{A}$ . Foram realizadas sucessivas intercalações e deintercalações (descarga e carga, respectivamente) no eletrodo.

Para tanto, a cela eletroquímica foi colocada no interior da *dry-box*, a qual possui ligação com o multipotenciostato Arbin Instruments. Foi definido um intervalo de ciclagem, no qual o filme foi ciclado durante 250 ciclos. No entanto, durante tal experimento não foi possível o acompanhamento da variação na transmitância óptica, pois não há equipamento para que isso possa ser realizado no interior da *dry-box*. Assim, após cada intervalo de 250 ciclos a cela eletroquímica era retirada de dentro da *dry-box* e colocada na bancada experimental para a análise da variação óptica, conforme descrito na sequência experimental no item 4.2.5. A ciclagem foi realizada com o objetivo de atingir ao todo 1000 ciclos.

A ciclabilidade é uma característica importante para a utilização comercial de filmes finos eletrocromáticos (dispositivos eletrocromáticos). Desta forma, os filmes foram ciclados com o objetivo de avaliar o seu comportamento frente a sucessivas inserções e extrações de íons de lítio na sua estrutura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as caracterizações dos filmes finos aqui estudados. Tais resultados estão distribuídos didaticamente para que se tenha um entendimento mais claro sobre as características das amostras. Primeiramente, serão abordados os aspectos gerais da deposição das amostras. Em seguida, será analisada a técnica FTIR. Após, é apresentada uma breve discussão em torno das análises de RBS, EBS, ERDA e PIXE. Complementarmente, serão discutidos os resultados de DRX e sua associação com as técnicas anteriormente discutidas. Posteriormente, serão analisadas as propriedades ópticas dos filmes correlacionando-as com os as diferentes pressões parciais de oxigênio realizadas na deposição. Por fim, para todas as amostras transparentes e semi-transparente, serão apresentados os experimentos opto-eletróquímicos.

### 5.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

A Tabela 5.1 mostra a variação da pressão parcial de  $O_2$  na qual os filmes foram depositados, a razão  $O_2/Ar$ , a espessura obtida através dos espectros de RBS e a taxa de deposição dos filmes.

**Tabela 5.1** - Pressão parcial de  $O_2$ , razão  $O_2/Ar$ , espessura obtida pelos espectros de RBS e taxa de deposição.

Amostra	Pressão parcial de $O_2$ ( $\times 10^{-4}$ mbar)	Razão $O_2/Ar$ (%)	Espessura (Å)	Taxa de deposição (Å/s)
P0	0,00	0,00	3620	3,35
P1	1,00	0,42	7690	5,45
P2	2,00	1,27	7890	5,72
P3	3,00	2,14	8130	7,13
P4	4,00	3,02	5070	6,04
P4,5	4,50	3,46	4010	2,57
P5	5,00	3,91	2970	0,95
P6	6,00	4,82	4620	0,64

**Fonte:** A própria autora.

As concentrações da mistura de oxigênio e argônio foram obtidas da seguinte maneira: Pela lei dos gases ideais:

$$PV = nRT , \quad (5.1)$$

onde  $P$  é a pressão,  $V$  o volume,  $n$  o número de mols do gás,  $R$  é a constante dos gases ideais (83,145 L.mbar/mol.K) e  $T$  a temperatura do gás (293,15 K). Pode-se, assim, concluir que a concentração de um gás qualquer pode ser determinada por:

$$[\text{gás}] = \frac{n}{V} = \frac{\Delta P}{RT} . \quad (5.2)$$

Assim, a concentração do gás oxigênio ( $O_2$ ) e a concentração do gás argônio (Ar) podem ser encontradas através das equações:

$$[O_2] = \frac{\Delta P_{O_2}}{RT} \quad (5.3)$$

e

$$[Ar] = \frac{\Delta P_{Ar}}{RT} . \quad (5.4)$$

Considerando a pressão base ( $P_b$ ) do sistema de deposição como a pressão inicial para a admissão de oxigênio na câmara, a pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) como a pressão inicial para a admissão de argônio na câmara e a pressão total ( $P_t$ ) como a pressão final durante a deposição dos filmes, pode-se calcular a razão entre a concentração de oxigênio e argônio ( $O_2/Ar$ ) através da equação 5.5.

$$\frac{[O_2]}{[Ar]} = \frac{\Delta P_{O_2}}{\Delta P_{Ar}} = \frac{P_{O_2} - P_b}{P_t - P_{O_2}} , \quad (5.5)$$

sendo  $P_b$  igual a  $5,00 \times 10^{-5}$  mbar e  $P_t$  igual a  $1,20 \times 10^{-2}$  mbar.

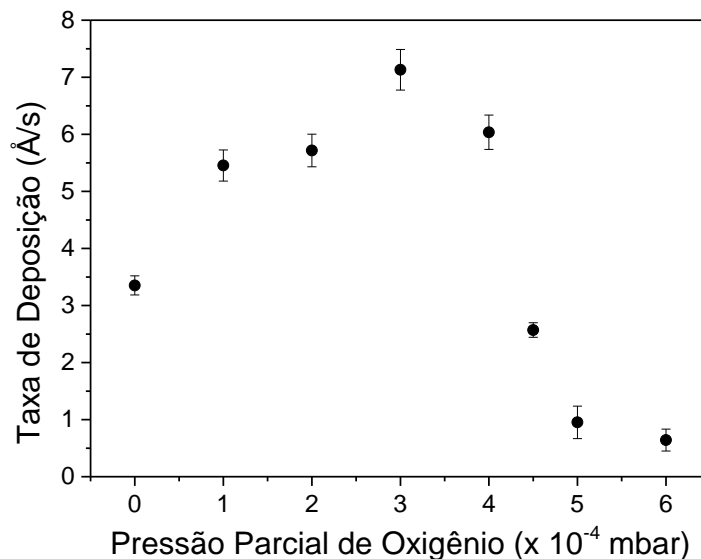
Dessa forma, tomando como exemplo o filme depositado a pressão parcial de oxigênio igual a  $1 \times 10^{-4}$  mbar, a razão  $O_2/Ar$  foi determinada da seguinte forma:

$$\frac{[O_2]}{[Ar]} = \frac{1,00 \times 10^{-4} - 5,00 \times 10^{-5}}{1,20 \times 10^{-2} - 1,00 \times 10^{-4}} = 4,20 \times 10^{-3} = 0,42\% . \quad (5.6)$$

Esses mesmos cálculos foram realizados para os outros filmes.

A espessura dos filmes foi obtida através dos espectros de RBS. Tais gráficos podem ser visualizados no Apêndice A desta tese. A partir da espessura, e sabendo-se o tempo em que ocorreram as deposições, pode-se determinar a taxa de deposição dos filmes, conforme mostrado na Tabela 5.1. Para uma melhor visualização da influência da pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) na deposição dos filmes montou-se um gráfico da taxa de deposição em função de  $P_{O_2}$  (Figura 5.1).

**Figura 5.1** – Taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio.



**Fonte:** A própria autora.

Pode-se perceber que a taxa de deposição aumenta com o aumento de  $P_{O_2}$  a partir de 0 mbar até uma determinada pressão, de  $3 \times 10^{-4}$  mbar. A partir desse ponto, a taxa de deposição decresce com o aumento de  $P_{O_2}$ . Este comportamento já era esperado para filmes depositados pelo método de *DC reactive sputtering*, pois é muito observado na literatura (WU, GREENE, 1979; MENG, SANTOS, 1993). Inicialmente, no regime de baixas concentrações de oxigênio, a taxa de átomos arrancados da superfície

do alvo é maior que a taxa de oxidação do alvo. Nesse estágio, os átomos de titânio e de oxigênio adsorvidos são arrancados do alvo separadamente.

A redução na taxa de deposição com o aumento de  $O_2$  é associada ao processo de contaminação do alvo de titânio metálico, promovido pela adsorção das moléculas de oxigênio inseridas na câmara de deposição. Tal ambiente rico em oxigênio tende a manter uma fase mais oxidada, formando compostos isolantes sobre a superfície do alvo, contribuindo, assim, para a diminuição do rendimento do *sputtering* (KINBARA, KUSANO, BABA, 1992; VANCOPPENOLLE, 1999). Além disso, os elétrons secundários ejetados são reduzidos com a formação de óxido sobre o alvo metálico. Isso ocorre devido a diminuição do campo elétrico entre as placas (alvo e porta-substrato) já que surge uma camada dielétrica isolante sobre o alvo. Havendo, portanto, menos colisões de íons com o alvo, já que os íons são menos acelerados em direção ao mesmo. Assim, o processo de ejeção dos átomos do alvo diminui. Desta forma, como a oxidação no alvo é maior com o aumento da  $P_{O_2}$ , então além de arrancar átomos de titânio, há necessidade de se arrancar compostos de óxidos de titânio no alvo. E, como a energia de ligação de Ti-Ti é menor do que a ligação de Ti-O, a quantidade de átomos arrancados do alvo diminui. Portanto, espera-se uma redução da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio (GERAGHTY, DONAGHEY, 1977; KINBARA, KUSANO, BABA, 1992; CALERO, 2004; ABREU, 2013).

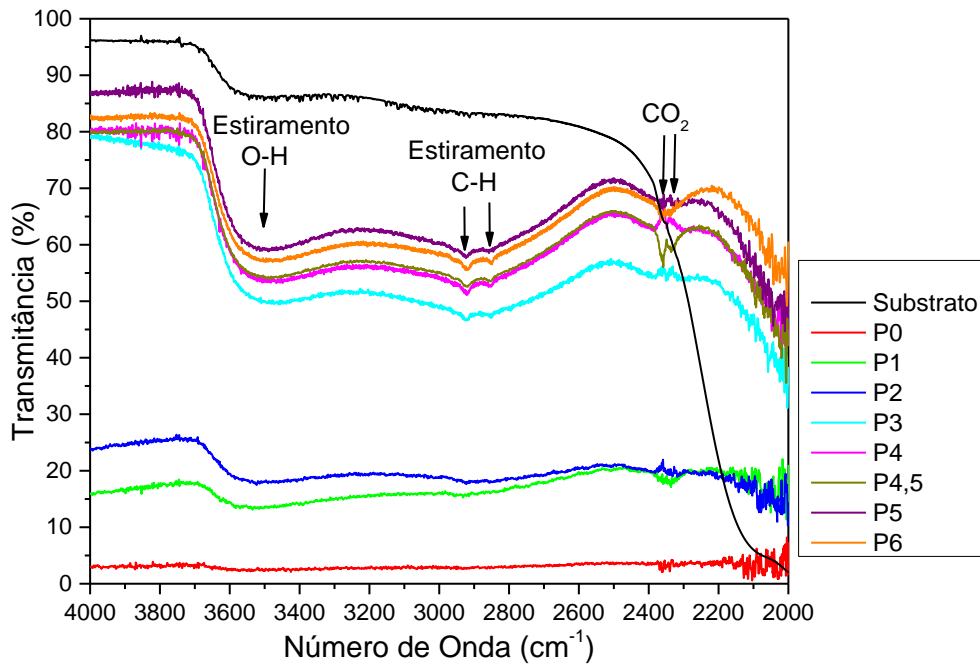
Schiller et. al. e Li et. al. explicam o aumento da taxa de deposição desde  $P_{O_2} = 2,8 \times 10^{-4}$  mbar até  $5,1 \times 10^{-4}$  mbar e a posterior diminuição na taxa, como duas fases distintas no processo de deposição. Na primeira fase, que ocorre em baixas pressões parciais de oxigênio, 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 da taxa se deve à reação com oxigênio durante a pulverização dos átomos de titânio até o substrato. Na segunda fase, de diminuição da taxa, o alvo é oxidado pelo oxigênio disponível na câmara criando uma camada dielétrica e diminuindo, assim, o campo elétrico entre as placas (alvo e porta substrato) e a eficiência de *sputtering* (ROSTIROLLA, 2013).

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE *FOURIER* (FTIR)

Na Figura 5.2 estão os espectros obtidos pela técnica FTIR. Cada banda de absorção (“vale” de transmitância) observado nos espectros corresponde a uma determinada ligação do composto em um específico estado de vibração. Tais bandas

vibracionais representam as diferentes energias vibracionais das ligações. As posições das bandas são dadas em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e podem ser atribuídas a uma deformação específica da molécula, ao movimento de um grupo de átomos, deformação ou estiramento de uma ligação. Esses são os chamados modos vibracionais.

**Figura 5.2** – Espectros de infravermelho dos filmes e do substrato.



**Fonte:** A própria autora.

Observa-se que o range desses espectros vai de 2000 até 4000  $\text{cm}^{-1}$ , mesmo os dados sendo tomados no range entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , isso ocorreu pois as curvas fora do range mostrado apresentavam muito ruído, devido ao uso de substrato de vidro o qual é um absorvedor de radiação infravermelha.

Os espectros apresentam aspectos semelhantes para diferentes pressões de oxigênio, sendo que as diferentes intensidades das bandas podem ser devido à quantidade de oxigênio durante a deposição.

Nos espectros é possível observar uma larga banda no range entre 3700-3300  $\text{cm}^{-1}$ , tal banda é atribuída à vibração de estiramento de grupos hidroxilos O-H ou à água absorvida na superfície do filme (THIEL, MADEY, 1987; ATANASSOV, THIELSCH, POPOV, 1993; YU et al., 2003). Isso sugere que a estequiometria dos filmes, além de oxigênio, contém hidrogênio. A literatura (THIEL, MADEY, 1987; ATANASSOV,

THIELSCH, POPOV, 1993; SHUKLA, MISHRA, KHARE, 2010) também menciona que há uma banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  associada a vibração assimétrica H-O-H, contudo não foi possível observar tal banda, pois, como dito anteriormente, esta é uma região em que apresentou bastante ruído, não sendo assim possível identificá-la.

As bandas situadas em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  estão associadas a vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente, do estiramento C-H de compostos alifáticos (STUART, 2004). As bandas de absorção que podem ser observadas em  $2360$  e  $2330\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao dióxido de carbono atmosférico ( $\text{CO}_2$ ) (NAKAMOTO, 2009).

Análises na literatura (YU et al., 2003; BEZRODNA et al., 2004; ARCONADA, CASTRO, DURAN, 2010; OJEDA, BIZARRO, CAMPERO, 2011; VAGHARI, SADEGHIAN, SHAHMIRI, 2011;) observam na região de  $500 - 750\text{ cm}^{-1}$  o aparecimento de banda atribuída aos grupos Ti-O e Ti-O-Ti, e também, o surgimento de uma banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo Ti-O. Todavia, não foi possível observar e analisar tais bandas, pois, conforme mencionado, estas se encontram em regiões que apresentaram muito ruído.

### 5.3 ION BEAM ANALYSIS (IBA)

Através da análise simultânea dos espectros de RBS, EBS, ERDA e PIXE, foram realizadas simulações autoconsistentes para se obter a concentração relativa dos elementos presentes na composição dos filmes depositados sobre substrato de silício. Nesse item só serão apresentadas as conclusões experimentais, os gráficos referentes as suas análises estarão dispostos no Apêndice A. Os resultados da composição atômica dos filmes são mostrados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Valores estimados das concentrações dos elementos encontrados nos filmes por IBA.

Amostra	Ti ( $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ )	O ( $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ )	C ( $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ )	H ( $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ )
P0	5,90 $\pm$ 0,30	5,63 $\pm$ 0,45	1,13 $\pm$ 0,06	9,62 $\pm$ 0,48
P1	7,93 $\pm$ 0,40	16,59 $\pm$ 1,33	0,48 $\pm$ 0,02	7,62 $\pm$ 0,38
P2	10,23 $\pm$ 0,51	14,94 $\pm$ 1,20	2,66 $\pm$ 0,13	2,30 $\pm$ 0,12
P3	7,04 $\pm$ 0,35	18,88 $\pm$ 1,51	1,55 $\pm$ 0,08	4,20 $\pm$ 0,21
P4	4,14 $\pm$ 0,21	12,04 $\pm$ 0,96	0,49 $\pm$ 0,02	2,96 $\pm$ 0,15
P4,5	3,94 $\pm$ 0,20	8,84 $\pm$ 0,70	1,22 $\pm$ 0,06	2,22 $\pm$ 0,11
P5	2,41 $\pm$ 0,12	7,06 $\pm$ 0,56	0,21 $\pm$ 0,01	1,60 $\pm$ 0,08
P6	4,83 $\pm$ 0,24	9,92 $\pm$ 0,79	2,05 $\pm$ 0,10	2,81 $\pm$ 0,14

**Fonte:** A própria autora.

A análise por RBS quantificou titânio (Ti) e oxigênio (O) nos filmes. As análises por EBS quantificaram a presença de oxigênio e uma quantidade de carbono (C). Esse carbono foi caracterizado como um contaminante do sistema. A presença deste contaminante deve estar relacionada ao fato das amostras terem sido depositadas em uma alta pressão base, igual a  $5 \times 10^{-5}$  mbar. Essa alta pressão base indica uma atmosfera residual no sistema de deposição, possivelmente com gases contaminantes. A amostra P0 foi depositada sem a admissão de gás reativo ( $\text{O}_2$ ) na câmara, contudo apresentou uma quantidade significativa de átomos desse gás provavelmente devido a atmosfera residual. Isso é atribuído a alta reatividade do titânio.

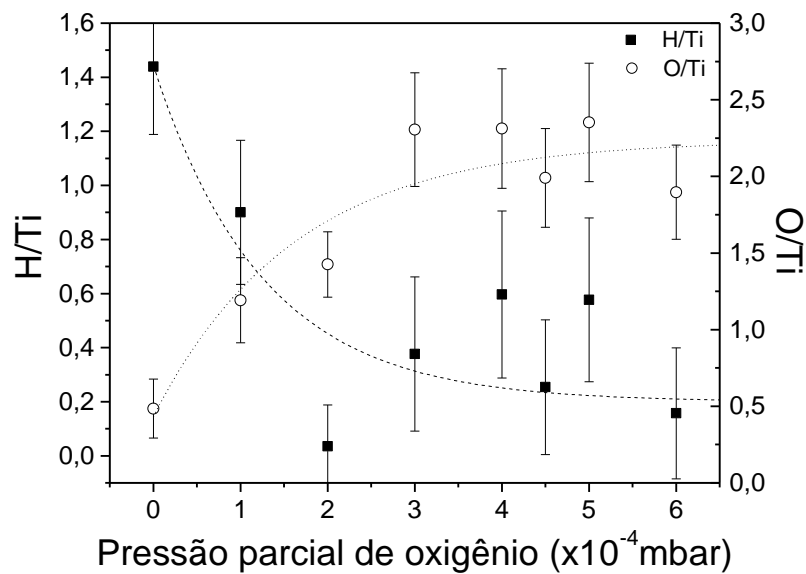
Na análise feita por ERDA foi detectado e quantificado hidrogênio (H) presente nos filmes. Por fim, as análises por PIXE não detectou nenhum outro elemento além de H e C detectados por ERDA e EBS, respectivamente.

A partir da composição dos filmes obtida por IBA (Tabela 5.2) e com base nos resultados de análise FTIR (item 5.2) foi estimada a estequiometria das amostras. Primeiramente, cada átomo de hidrogênio foi ligado a um átomo de carbono e os átomos de hidrogênio remanescentes foram ligados ao oxigênio, para formar moléculas de CH e OH. Depois disso, a quantidade de oxigênio remanescente foi ligada aos átomos de titânio, obtendo a estequiometria dos filmes de óxido de titânio.

Na Figura 5.3 é mostrado o gráfico da razão H/Ti e O/Ti *versus* pressão parcial de oxigênio ( $P_{\text{O}_2}$ ). Observa-se que a razão H/Ti diminui enquanto a razão O/Ti aumenta, de acordo com o aumento da  $P_{\text{O}_2}$ . A análise da estequiometria dos filmes

revelou que as amostras P0, P1 e P2 são deficientes em oxigênio e as amostras de P3 a P6 têm estequiometria em torno de  $\text{TiO}_2$ . A queda na razão H/Ti é relacionada com a diminuição das vacâncias de oxigênio nos filmes. Conforme se aumenta a pressão parcial de oxigênio a deficiência de oxigênio do filme diminui. Isso reduz a quantidade de hidrogênio incorporado, aumentando a estequiometria do óxido de titânio, e estabilizando em valores próximos ao  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 5.3** – Razão H/Ti e razão O/Ti em função da pressão parcial de oxigênio, com os respectivos erros.



**Fonte:** A própria autora.

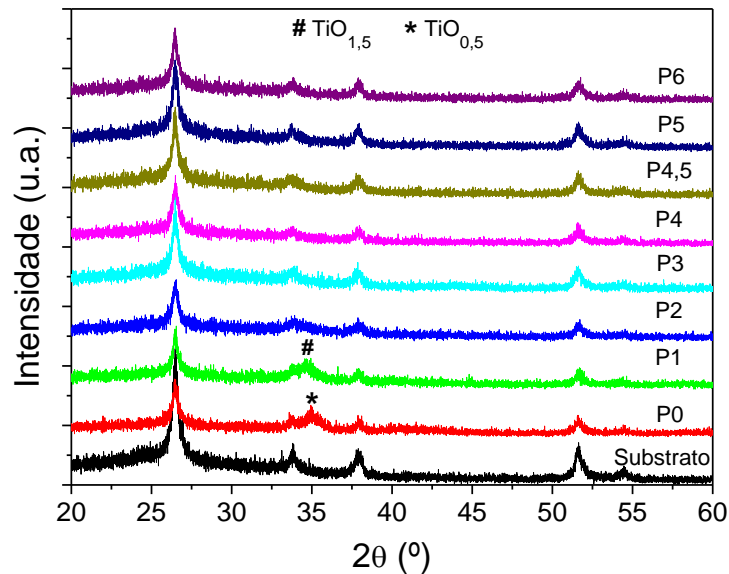
A variação da composição química com o fluxo de oxigênio é coerente com a literatura, como estudado por Cantão (CANTÃO, 1993). Há a formação de filmes com composições sub-estequiométricas, para baixos fluxos de oxigênio. É relatado que é possível estabilizar os filmes em  $\text{TiO}_2$  com o aumento do fluxo (ABREU, 2013).

Luciu et al. (LUCIU; BARTALI; LAIDANI, 2012) observou a diminuição da estequiometria de filmes de  $\text{TiO}_{2-x}$  conforme se inseriu hidrogênio durante a deposição, atribuindo essa diminuição à criação de deficiências de oxigênio no filme resultando na criação de estados  $\text{Ti}^{3+}$ , como também observado por Zhao et al. (ZHAO et al., 2013) e por Jin et al. (JIN et al., 2014).

## 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 5.4 mostra os difratogramas de raios X dos filmes depositados sobre substrato de vidro recoberto por ITO, bem como o difratograma desse substrato.

**Figura 5.4** – Difratogramas de raios X dos filmes estudados e do substrato no qual estavam depositados.



**Fonte:** A própria autora.

De modo geral, os difratogramas mostram que os filmes são amorfos. Os picos observados nos difratogramas são apenas referentes ao ITO. Assim, não apresentam picos nítidos de difração referentes a qualquer fase cristalina, exceto as amostras depositadas com pressão parcial de oxigênio de 0 e  $1 \times 10^{-4}$  mbar. Indicando que filmes depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio à temperatura ambiente são amorfas na sua estrutura. Confirmando os resultados obtidos por Ju e seus colaboradores (JU et al., 2011). Em seu trabalho eles depositaram filmes finos de óxido de titânio por *DC reactive magnetron sputtering* em diferentes pressões parciais de oxigênio à temperatura ambiente e obtiveram filmes amorfos.

As amostras P0 e P1 apresentaram um pico de difração em  $2\theta = 34,9^\circ$  e  $35^\circ$  referentes ao óxido de titânio. Bouroushian e Kosanovic (BOUROUSHIAN, KOSANOVIC, 2012) mostram que esses picos se referem ao óxido de titânio sub-estequiométrico, referentes ao  $\text{TiO}_{0,5}$  e  $\text{TiO}_{1,5}$ , respectivamente, esses são atribuídos a  $\text{Ti}_2\text{O}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Calero (CALERO, 2004) também refere o pico em  $2\theta \approx 35^\circ$  a direção

cristalográfica (110) do  $Ti_2O_3$ . Enquanto que, Chawla e colaboradores (CHAWLA et al., 2009) observaram um pico em torno de  $35^\circ$ , para filme de titânio depositados por *magnetron sputtering*, e corresponderam-no a orientação (100) do Ti. Esses resultados corroboram com o modelo de estequiometria proposto a partir das análises dos resultados obtidos por IBA e FTIR.

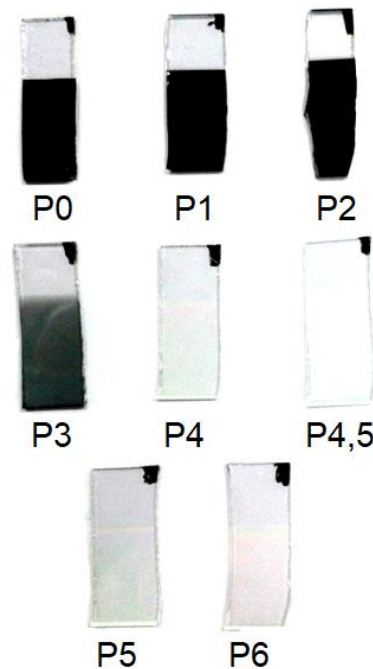
Os filmes depositados com pressões parciais de oxigênio entre  $2 \times 10^{-4}$  mbar e  $6 \times 10^{-4}$  mbar apresentaram-se amorfos. Este resultado foi obtido semelhantemente por Abreu (ABREU, 2013), mostrando que filmes depositados por *sputtering* reativo com maiores teores de oxigênio apresentaram-se amorfos.

A amorfização dos filmes já era esperada, visto que não houve aquecimento do substrato, nem durante e nem após as deposições, conforme o modelo proposto por Löbl (LÖBL, HUPPERTZ, MERGEL, 1994). Segundo o seu modelo para a formação de óxido de titânio para diferentes energias das partículas e temperaturas de substrato, a técnica de deposição utilizada influencia na formação da estrutura cristalina do filme. Pela técnica *magnetron sputtering* obtém-se a fase amorfa quando a temperatura envolvida for inferior a  $100^\circ C$  e com energias da ordem de 2 eV. Ao aquecer o substrato obtém-se filmes cristalinos e com pouca rugosidade em razão da energia térmica aumentar a mobilidade dos átomos pulverizados na superfície do substrato, fazendo com que eles possam se organizar e formarem uma estrutura cristalina (ABREU, 2013; ASANUMA et al., 2004; MENG; ANDRITSCHKY; SANTOS, 1993).

## 5.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS

A Figura 5.5 apresenta uma fotografia dos filmes mostrando sua coloração em relação a pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) inserida na câmara de deposição, facilitando o entendimento das amostras. Os filmes estão nomeados segundo a Tabela 5.1. No caso dessa fotografia os filmes estão depositados sobre substrato de vidro recoberto por ITO, mas não há nenhuma diferenciação de cor em relação aos filmes depositados somente sobre o vidro, nem tampouco sobre o substrato de silício.

**Figura 5.5** – Fotografia dos filmes depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio.



**Fonte:** A própria autora.

Analisando a fotografia nota-se que a coloração dos filmes depende da pressão parcial de oxigênio. Baixas concentrações de oxigênio produzem filmes mais escuros, enquanto que altas concentrações produzem filmes mais transparentes. Isso já é esperado para filmes depositados por *sputtering* reativo ao variar a pressão parcial de oxigênio dentro da câmara de deposição (WANG, LIN, 2006; ZHAO, ZHOU, RONG, 2010).

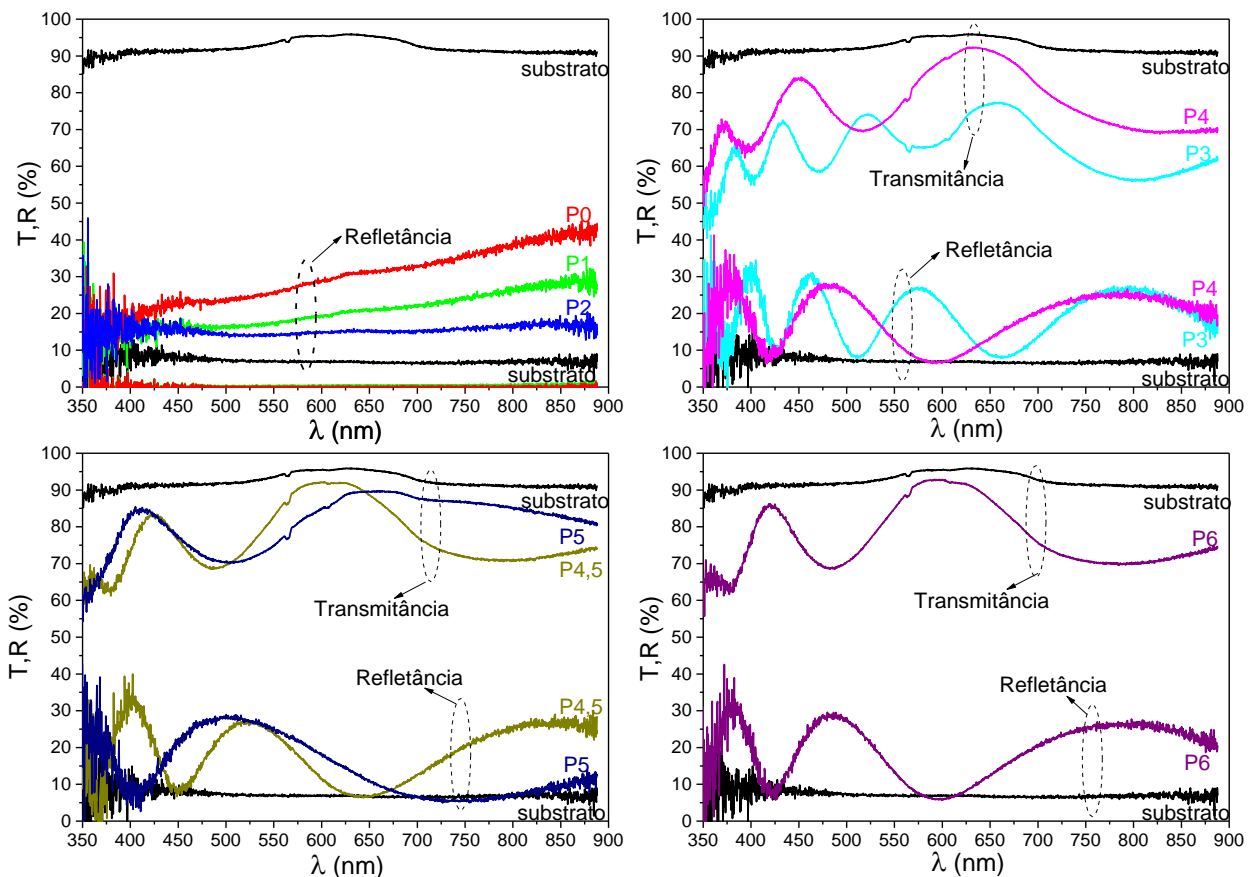
Os filmes depositados com  $P_{O_2}$  igual a 0 mbar,  $1 \times 10^{-4}$  mbar e  $2 \times 10^{-4}$  mbar são escuros. Enquanto que, filmes depositados com  $P_{O_2}$  de  $4 \times 10^{-4}$  mbar até  $6 \times 10^{-4}$  mbar mostraram-se transparentes. Por outro lado, o filme depositado em  $3 \times 10^{-4}$  mbar mostrou-se em um processo de transição.

Zhao e seu colaboradores (ZHAO, ZHOU, RONG, 2010) encontraram filmes metálicos com coloração amarelo escuro ao depositarem filmes de  $TiO_2$  pelo método de *sputtering* reativo em baixa pressão parcial de oxigênio, uma transição de coloração amarelo clara ao aumentar o oxigênio, e obtiveram filmes transparentes ao depositarem em alta pressão parcial de oxigênio. Enquanto que, Wang e Lin (WANG, LIN, 2006) utilizando-se da técnica de *sputtering* reativo encontraram filmes azuis. Rostirolla (ROSTIROLLA, 2013) ao depositar filmes de  $TiO_2$  por *sputtering* reativo variando a pressão parcial de oxigênio (entre 0 mbar e  $7 \times 10^{-4}$  mbar) encontrou filmes azulados, para pressões baixas, e filmes transparentes em maiores pressões.

O resultado apresentado, portanto, constitui uma indicação de que houve um aumento progressivo da oxidação das amostras com o aumento da pressão parcial de oxigênio.

Para a análise óptica os filmes foram depositados sobre substrato de vidro. Os espectros de transmitância e refletância óptica dos filmes e do substrato utilizados, no range entre 350 e 900 nm, estão nos gráficos da Figuras 5.6. Observa-se que as curvas de transmitância e refletância se complementam.

**Figura 5.6** – Espectros da transmitância (T) e refletância (R) dos filmes estudados, indicando a transmitância e a refletância do substrato de vidro. Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda.



**Fonte:** A própria autora.

Pode-se observar que a transmitância dos filmes aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigênio. Sendo, assim, coerente com a Figura 5.5. Os filmes começaram a apresentar uma alta transmitância a partir da pressão parcial de oxigênio igual a  $3 \times 10^{-4}$  mbar. Tal amostra se refere à transição entre os filmes escuros e os filmes transparentes mostrados na fotografia da Figura 5.5. A transmitância é próxima a zero

para os filmes depositados com pressões parciais de oxigênio entre 0 mbar e  $2 \times 10^{-4}$  mbar, esses foram os filmes obtidos com coloração escura (Figura 5.5). Para amostras de depositadas entre  $4$  e  $6 \times 10^{-4}$  mbar, o valor da transmitância atingiu quase 90% para a luz visível. Pjević *et. al.* (PJEVI *et al.*, 2015) depositaram filmes finos de  $\text{TiO}_2$  em substratos não aquecidos por *RF magnetron sputtering* e obtiveram valores de transmitância nesta mesma faixa. Sérgio *et. al.* (SÉRIO *et al.*, 2011) depositaram filmes finos de  $\text{TiO}_2$  por *DC reactive magnetron sputtering* com diferentes pressões parciais de oxigênio e observaram que a transmitância aumenta à medida que se aumenta a quantidade de oxigênio na câmara deposição. Com o aumento da quantidade de oxigênio o número de vacâncias de oxigênio diminui, e a estequiometria dos filmes se aproxima de  $\text{TiO}_2$  (KUMAR *et al.*, 2001). Por outro lado, a alta quantidade de vacâncias de oxigênio e a incorporação de hidrogênio nos filmes, como revelado pela análise IBA, parece ser a origem da absorção de luz visível.

As curvas apresentam máximos e mínimos de interferência. Tais efeitos estão de acordo com a literatura (CISNEROS, 2001; ZHAO, ZHOU, RONG, 2010). Essas franjas são geradas pelas múltiplas reflexões dentro do filme, que estarão em fase ou fora de fase, aumentando e diminuindo a intensidade transmitida, respectivamente (PAZIM, 2011). A oscilação nos espectros está ligada com a espessura dos filmes e, conseqüentemente, com a interferência construtiva e destrutiva causada pela diferença no índice de refração do filme e do substrato (ZHAO, ZHOU, RONG, 2010). Assim, os diferentes perfis de interferência observados são devido a diferenças na espessura das amostras. Quando diminui-se a espessura do filme o número de máximos e mínimos do espectro de transmitância também diminui (CARVALHO, 2010).

Considerando  $R+T=I$ ; ou seja, a conservação da energia impondo a condição de que a energia da onda incidente deve ser igual à soma das energias das ondas refletida e transmitida. Pode-se concluir que o máximo de refletância deve coincidir com o mínimo de transmitância, mas para amostras depositadas com  $P_{O_2}$  entre  $3$  e  $5 \times 10^{-4}$  mbar as coincidências são menos evidentes, e podem ser atribuídas à falta de homogeneidade na superfície do filme. Segundo, Swanepoel (SWANEPOEL, 1984) a não homogeneidade em filmes finos causa uma diminuição das franjas de interferência no espectro de transmitância óptica. Os máximos e mínimos não coincidem devido a rugosidade da superfície do filme. Superfícies mais rugosas causam o espalhamento das ondas eletromagnéticas alterando os efeitos de interferência construtiva e destrutiva.

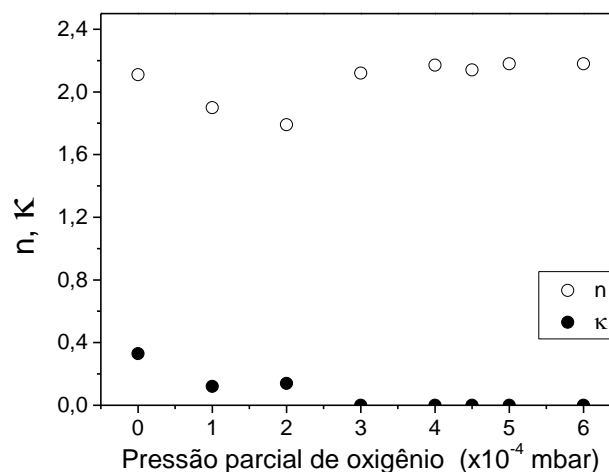
### 5.5.1 Índice de Refração ( $n$ ) e Coeficiente de Extinção ( $\kappa$ )

Em filme transparente sob incidência normal de radiação, a curva da transmitância do filme tangencia a transmitância do substrato. A transmitância do filme fica abaixo da transmitância do substrato, se o índice de refração do filme for maior que o índice de refração do substrato ( $n_1 > n_2$ ); a situação contrária ocorre se  $n_1 < n_2$ . Por outro lado, no caso em que  $n_1 > n_2$ , a curva da refletância dos filmes fica acima da refletância do substrato, tangenciando-na; da mesma forma, na situação contrária  $n_1 < n_2$  (CISNEROS, 2001).

No caso das amostras transparentes desse trabalho, conforme mostra o gráfico da transmitância e da refletância da Figura 5.6, pode-se inferir que o índice de refração dos filmes é maior do que o índice de refração do substrato; ou seja,  $n_1 > n_2$ . Isso, porque, as curvas da transmitância dos filmes tangenciam abaixo da curva de transmitância do substrato, e o caso inverso ocorre com as curvas de refletância.

Considerando que o índice de refração do ar é igual a 1 e o valor medido para o substrato foi de 1,47, realizou-se os cálculos do índice de refração ( $n$ ) e do coeficiente de extinção ( $\kappa$ ) dos filmes conforme a descrição no item 4.2.1.1. Desta forma, a partir das curvas de transmitância e refletância da Figura 5.6, determinou-se tais constantes ópticas. Para uma melhor avaliação das suas dependências em função da pressão parcial de oxigênio construiu-se a Figura 5.7.

**Figura 5.7** – Índice de refração e coeficiente de extinção para os filmes depositados em diferentes pressões parciais de oxigênio.



**Fonte:** A própria autora.

Os cálculos foram realizados onde os vales da transmitância correspondem com os picos da refletância, ou em valores próximos dos picos. No caso, ao analisar as curvas da Figura 5.6, pode-se observar que quase todas as curvas dos filmes transparentes apresentam um vale na transmitância na região do visível. E, foram nestes vales que foram calculados os índices de refração e posteriormente os coeficientes de extinção. Por estarem localizados na região do visível, os índices de refração, são aproximadamente constantes para esses comprimentos de onda (MOSADDEQ-UR-RAHMAN et al., 2000).

Verifica-se que o índice de refração real diminui, de P0 para P2, e depois aumenta à medida que a pressão parcial de oxigênio aumenta. Para amostras de P3 a P6 o índice de refração é praticamente constante, em torno de 2,2. À medida que a pressão parcial de oxigênio aumentou, a transmitância aumentou o que diminuiu o coeficiente de extinção.

De acordo com Carvalho (CARVALHO, 2010), ao depositar filmes de  $\text{TiO}_2$  por *sputtering* reativo, a condição de deposição em ambiente com argônio (Ar) puro apresentou o valor mais elevado do índice de refração ( $n_{\lambda = 632,8} = 2,631$ ), enquanto que com a adição de  $\text{O}_2$  o índice refrativo diminuiu gradualmente para 2,481 com 2,5% de  $\text{O}_2$  na mistura Ar +  $\text{O}_2$ , caindo para o valor de 2,38 quando a proporção de  $\text{O}_2$  na mistura subiu para 10%, atingindo o menor valor ( $n_{\lambda = 632,8} = 2,22$ ) quando foi adicionado 30% de  $\text{O}_2$  à mistura. Portanto, pode-se perceber claramente que a concentração de oxigênio influenciou o índice de refração do material; ou seja, que o índice de refração do  $\text{TiO}_2$  varia significativamente com a pressão parcial de  $\text{O}_2$ .

De acordo com a literatura (VERMA et al., 2005; ABDEL-AZIZ et al., 2006; JERMAN, MERGEL, 2007) o índice de refração varia com a espessura do filme e com a temperatura de deposição e pós-deposição. É atribuído o aumento do índice de refração à cristalinidade e ao aumento da densidade do filme (MENG; DOSSANTOS, 1993; RICHARDS, 2003; ZHANG et al., 2007). Quanto mais denso o filme, maior será o índice de refração. M. Jerman e Mergel (JERMAN, MERGEL, 2007) reportaram para filmes de  $\text{TiO}_2$ , depositados por *electron-beam* e tratados termicamente em forno convencional entre 240 e 850 °C, índices de refração entre 2,3 e 2,5. A. Verma e colaboradores (VERMA, et al., 2005) apresentaram valores de índice de refração que variam de 1,9 a 2,5 para filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos pela técnica de sol-gel. Já M.M. Abdel-Aziz et. al. (ABDEL-AZIZ et al., 2006) relataram que valores para o índice de refração, em  $\lambda = 632,8$  nm, de aproximadamente 2,3 são atribuídos ao  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e valores por volta de 2,2 são atribuídos ao  $\text{TiO}_2$ . Segundo Karuppasamy e Subrahmanyam (KARUPPASAMY; SUBRAHMANYAM,

2007), os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  estequiométricas possuem alto índice de refração e baixo coeficiente de absorção.

Se a transmitância máxima do filme estiver muito próxima da transmitância do substrato, os valores do coeficiente de extinção  $\kappa$  serão muito baixos, ou seja,  $\kappa \sim 0$ . Nos óxidos, o estado de oxidação, vai definir o valor do coeficiente de extinção; quando a oxidação for incompleta o valor de  $\kappa$  é diferente de zero.

### 5.5.2 Energia de *Gap* Óptico ( $E_g$ )

O *gap* óptico foi calculado usando o método de Tauc, descrito na seção 4.2.1.2. Assim, conhecendo-se o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), pode-se construir a curva de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função da energia do fóton incidente,  $h\nu$ . Após a extrapolação da parte linear do gráfico (ou seja, quando  $\alpha h\nu = 0$ ) obteve-se os valores do *gap* óptico das amostras. Para se analisar o comportamento da energia do *gap* de absorção óptica dos filmes em função da pressão parcial de oxigênio construiu-se a Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Energia de *gap* óptico dos filmes finos de óxido de titânio em função da pressão parcial de oxigênio.

Pressão parcial de oxigênio ( $\times 10^{-4}$ mbar)	Energia de <i>gap</i> (eV)
0,00	0,25
1,00	0,40
2,00	0,43
3,00	3,13
4,00	3,25
4,50	2,90
5,00	3,00
6,00	2,96

**Fonte:** A própria autora.

A energia do *gap* óptico para os filmes escuros foi determinada utilizando a refletância óptica dos filmes, conforme a equação 4.10, pois se tratavam de filmes opacos com uma valor de transmitância próximo de zero. Para as demais amostras, por serem filmes transparentes utilizou-se a equação 4.13. Para as amostras estudadas foram obtidas energias distintas para o *gap* óptico. Para a primeira parte das amostras, que são opacas, foram observadas energias muito próximas de zero. Isso mostra a proximidade

das bandas de valência e de condução do material depositado. Para as amostras transparentes foram encontrados valores próximos ao descrito na literatura para o óxido de titânio.

Segundo a literatura, para semicondutores amorfos não existe um *gap* real, como aquele existente nos materiais semicondutores cristalinos, caracterizado por um intervalo de energias em que não há estados eletrônicos do material. Nos materiais semicondutores amorfos encontram-se estados eletrônicos entre a banda de valência e de condução. Estes estados são gerados pela desordem e por ligações não completadas. Dessa forma, para os amorfos, o que se chama de *gap* é, na verdade, uma região entre a banda de valência e condução com uma baixa (porém não nula) densidade de estados. Por esta razão, o *gap* dos semicondutores amorfos em geral é chamado de *pseudo-gap*. Em analogia com os cristais, procura-se definir uma energia de *gap* para os materiais amorfos como sendo uma medida aproximada da separação (em energia) da banda de valência e condução (ORIGO, 1998).

Para as amostras depositadas entre 0 e  $2 \times 10^{-4}$  mbar a energia de *gap* é baixa, possivelmente devido à grande quantidade de hidrogênio incorporado na estrutura do filme e das vacâncias de oxigênio. A incorporação de hidrogênio nos filmes finos óxido de titânio pode levar a uma redução significativa da banda de energia de *gap* (CHEN et al., 2011). Segundo Zhao et al. (ZHAO et al., 2013) essa redução do *band gap* em filmes de óxido de titânio é devido à criação de estados de oxidação  $Ti^{+3}$  o qual causa a introdução de um estado de *gap* intermediário que provocam o fenômeno de absorção de luz na região do visível. Jin et al. (JIN et al., 2014) também mostra que as vacâncias de oxigênio criam estados locais entre a banda de valência e a banda de condução, reduzindo a energia de excitação.

## 5.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA (ANTES DA CICLAGEM)

A partir desse item serão mostrados os experimentos opto-eletroquímicos, apresentando primeiramente os resultados obtidos antes da ciclagem eletroquímica. Esse enfoque tem o objetivo de comparar o comportamento inicial dos filmes.

Na Figura 5.8 são mostradas as voltametrias cíclicas, tendo como eletrodo de trabalho os filmes transparentes e semi-transparente (conforme a foto da Figura 5.5), em conjunto com o efeito electrocrômico correspondente, medido *in situ* pela transmitância óptica, em  $\lambda = 632,8$  nm. As voltametrias na Figura 5.8 são aquelas

aplicadas após a estabilização do potencial nos filmes, conforme descrito no item 4.2.5.1. Foram realizados cinco ciclos, variando o potencial entre OCV (potencial de equilíbrio da cela inicial) e 1,35 V *versus* Li|Li<sup>+</sup>, à velocidade de varredura de 10 mV/s.

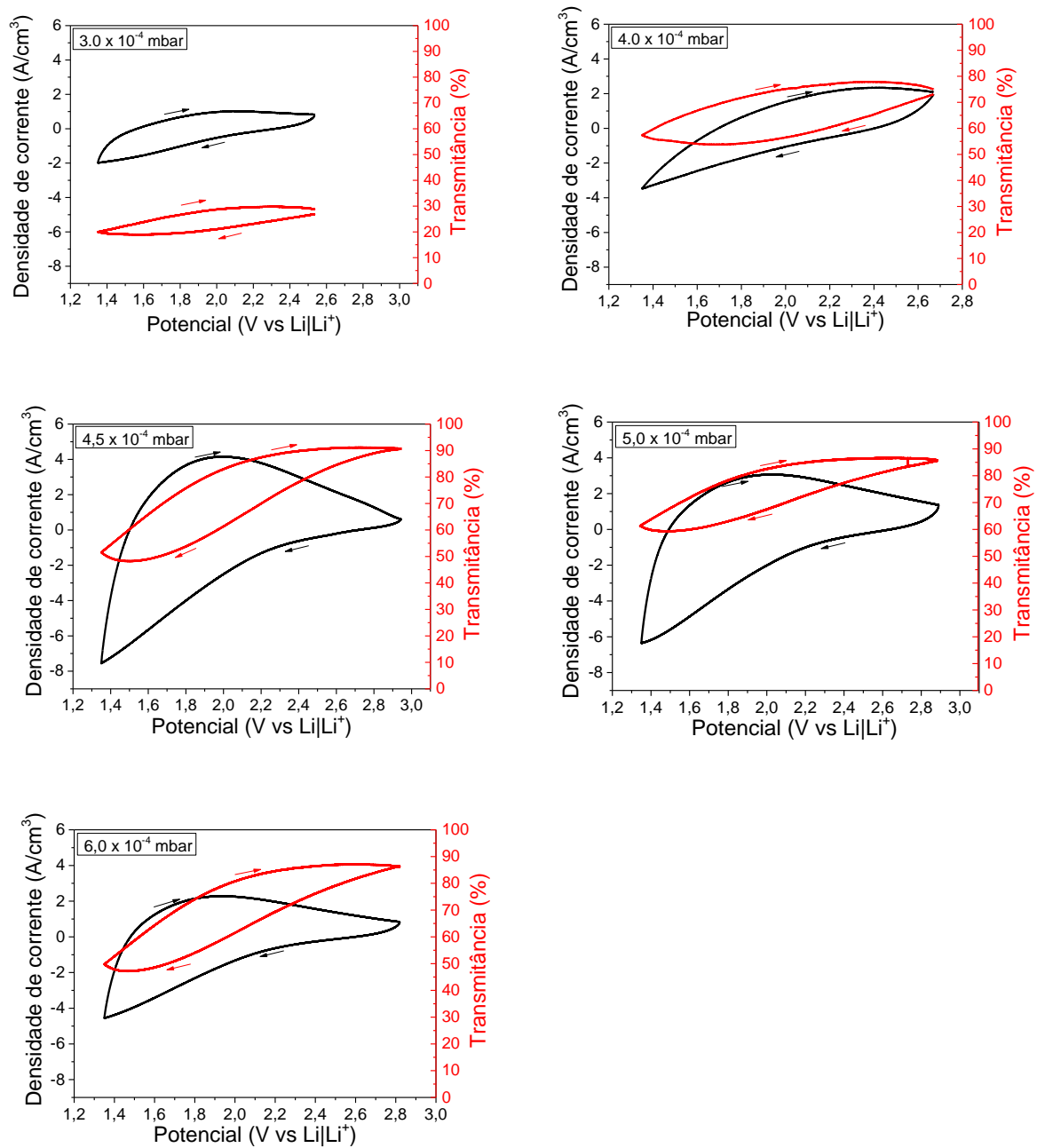
Os voltamogramas são apresentados na forma de densidade de corrente ( $J$ ) em função do potencial aplicado. Sendo a densidade de corrente determinada pela corrente elétrica fornecida pela cela eletroquímica, normalizada na área ativa e na espessura do filme. Isso foi realizado para que fossem feitas comparações entre as voltametrias das diferentes amostras. A expressão para o cálculo da densidade de corrente está descrita na equação 5.7.

$$J = \frac{i}{S \cdot x} \quad , \quad (5.7)$$

onde  $i$  é a corrente elétrica fornecida pela cela eletroquímica,  $S$  a área ativa do filme e  $x$  a espessura do filme fino.

Para que as respostas obtidas possam ser melhor analisadas e comparadas entre si, todos os gráficos foram construídos em um mesmo range, tanto de densidade de corrente quanto de transmitância. Para uma melhor visualização gráfica, será apresentado somente o segundo ciclo de cada voltametria.

**Figura 5.8** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus* Li|Li<sup>+</sup> para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 10 mV/s. As setas indicam a orientação da varredura catódica e anódica.



**Fonte:** A própria autora.

Os picos de corrente catódica e anódica - referentes a intercalação e a deintercalação de íons de lítio, respectivamente - não são evidentes. Logo, não apresentam picos referentes as fases cristalinas. Desta forma, pode-se concluir que os filmes possuem estrutura amorfa. Isso condiz com os resultados obtidos por difração de raios X (item 5.4).

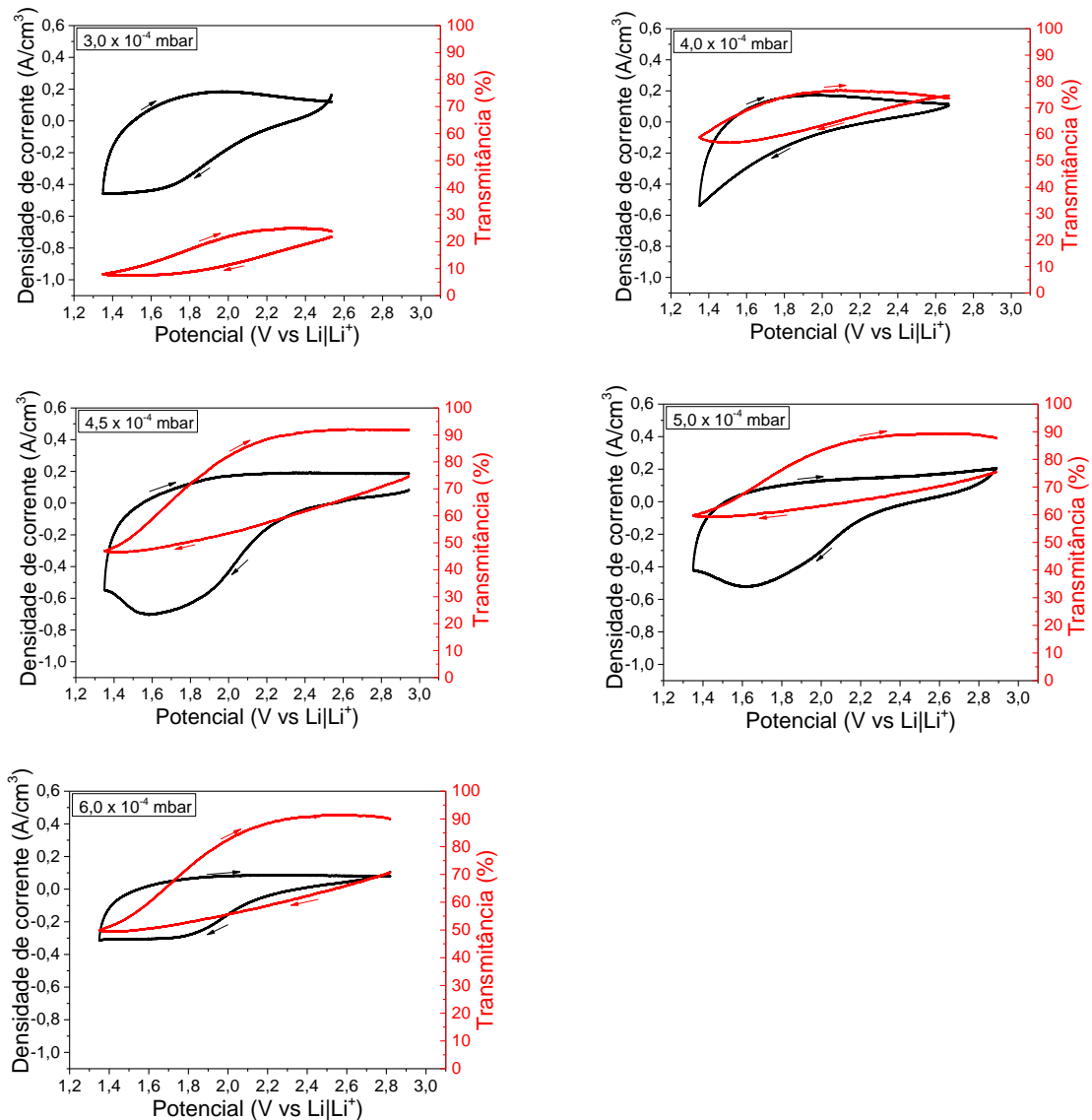
Filmes finos de óxido de titânio possuem coloração catódica, ou seja, diminuem a sua transmitância com a intercalação simultânea de íons e elétrons. A mudança de cor ocorre porque as amostras possuem uma estrutura que, justaposta, forma túneis onde íons podem ser inseridos. Ocorre, assim, o fenômeno do eletrocromismo. Pode-se observar esse fenômeno na Figura 5.8, onde nota-se a diminuição da transmitância óptica conforme se intercala íons na estrutura do filme. O inverso também pode ser observado.

De modo geral, todos os voltamogramas mostraram uma excelente reversibilidade eletroquímica, ocorrendo o mesmo com o efeito electrocrômico. Com exceção do filmes depositado com pressão parcial de oxigênio igual a  $3 \times 10^{-4}$  mbar, cujas transmitâncias apresentam uma progressiva diminuição com as ciclagens.

Analisando os voltamogramas, nota-se um aumento da variação da densidade de corrente conforme se aumentou a pressão parcial de oxigênio na câmara de deposição. Esse aumento ocorre até o filme depositado com a pressão parcial de oxigênio de  $4,5 \times 10^{-4}$  mbar, após essa pressão observou-se uma queda na variação da densidade de carga.

Com a finalidade de aproximar a medida do equilíbrio cinético, foram realizadas outras voltametrias cíclicas com velocidade de varredura mais lenta, de 1mV/s. Os resultados destas medidas, juntamente com o acompanhamento da variação óptica, são mostrados na Figura 5.9. Nelas foram realizados três ciclos, variando o potencial entre o potencial de OCV e 1,35 V *versus* Li|Li<sup>+</sup>, mas só será apresentado o segundo ciclo.

**Figura 5.9** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus* Li|Li<sup>+</sup> para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 1 mV/s. As setas indicam a orientação da varredura catódica e anódica.



**Fonte:** A própria autora.

Os voltamogramas da maioria dos filmes apresentaram picos largos e pouco definidos na intercalação de Li<sup>+</sup>. Quando um material apresenta estrutura cristalina definida, a intercalação de íons ocorre em um potencial definido, uma vez que os sítios onde os íons intercalam são todos equivalentes. No entanto, em materiais amorfos, a intercalação desses íons ocorre em regiões aleatórias dentro do filme, pois esses materiais não apresentam uma estrutura ordenada. Sendo assim, os materiais amorfos apresentam sítios ativos distribuídos aleatoriamente pela estrutura do material. Esse fenômeno faz com que os potenciais catódico e anódico referentes aos processos de

intercalação e deintercalação de íons, respectivamente, não sejam definidos.

Quando a velocidade de varredura da voltametria cíclica aumenta, os picos de corrente tendem a ficar mais afastados e/ou desaparecem progressivamente. Segundo Nabavi et. al. (NABAVI et al., 1989), isto sugere que a difusão do  $\text{Li}^+$  é determinada pela velocidade de varredura.

Durante a intercalação os eletrodos de trabalho são reduzidos. Assim, há um acúmulo de íons para compensar a carga eletrônica no interior da estrutura. Este acúmulo gera um gradiente de concentração ao longo do filme e torna a velocidade da reação limitada pela etapa difusional destas espécies. Para velocidades de varredura mais altas, este gradiente de concentração aumenta devido a um maior acúmulo de íons de lítio na superfície, proporcionando uma maior densidade de corrente. No entanto, o intervalo de tempo necessário para a difusão dos íons de lítio, em direção ao interior da estrutura, diminui em função da velocidade de varredura para uma mesma janela de potencial. Isto explica porque a carga inserida e a variação da transmitância diminuem em função do aumento da velocidade de varredura.

O lento transporte de massa dos íons também é responsável pelo deslocamento nos potenciais dos picos de corrente e do máximo da variação da transmitância em função da velocidade de varredura.

Nos experimentos com velocidade de varredura igual a 1 mV/s, ao passar dos ciclos o processo se mostrou menos reversível. Esta irreversibilidade é também visualizada no valor da transmitância, onde é possível ver uma gradual queda na sua variação. Apenas o eletrodo depositado com pressão parcial de oxigênio igual a  $4 \times 10^{-4}$  mbar apresentou reversibilidade a partir do segundo ciclo.

A reversibilidade do ciclo carga/descarga aumenta com o ordenamento da estrutura. Em amostras amorfas, a rede desordenada deve possuir sítios onde alguns dos íons fiquem ligados, de modo que nem todos sejam retirados durante a varredura anódica. Na varredura catódica seguinte outros íons ocupam sítios similares disponíveis, e aí permanecem. Este processo de mais íons entrando do que saindo corresponde à entrada de elétrons maior que a saída. A respectiva queda na variação da densidade de corrente é uma indicação deste processo. A cristalização altera estes sítios e facilita a retirada dos íons que entraram, e a amostra retorna ao estado claro em cada ciclo; ou seja, os íons intercalados podem ser deintercalados eletroquimicamente (CANTÃO, 1993).

Por outro lado, no caso desse trabalho, foi observado que com a diminuição da velocidade de varredura (de 10 mV/s para 1 mV/s) há uma irreversibilidade

dos eletrodos, diferindo, assim, da literatura. Como dito anteriormente, isso só não ocorre para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio igual a  $4 \times 10^{-4}$  mbar. Deve-se deixar claro que, os experimentos foram realizados em dias diferentes, na mesma cela eletroquímica, logo tirando, assim, um possível questionamento quanto algum erro ocasionado na cela. Para que não cause dúvidas quanto a uma inversão de dados, ou seja, denominar os experimentos realizados com velocidade de varredura igual a 1 mV/s no lugar de 10 mV/s, vice-versa, basta-se analisar a densidade de corrente.

Rostirrola (ROSTIROLLA, 2013) notou que filme fino de  $TiO_x$  depositado por *sputtering* reativo e posteriormente tratado em atmosfera de argônio, frente a intercalação/deintercalação de íons de lítio, apresentaram um melhor comportamento do que os filmes como-depositados. Assim, a amostra tratada apresentou picos de redução e oxidação bem definidos, característico de material cristalino. Enquanto que, a amostra como-depositada mostrou apenas a presença de picos de redução largos e pequeno valor de corrente elétrica, o que é característico de amostras amorfas ou pouco cristalinas. A diferença observada entre as duas amostras foi explicada pelo fato do tratamento térmico reordenar a estrutura atômica do material. Ao reordenar os átomos, torna o material mais cristalino, o que facilita a intercalação e a difusão de íons em seu interior.

Juntamente com a variação na modulação óptica (variação na transmitância), a eficiência de coloração (eficiência eletrocromática,  $\eta$ ) é um parâmetro importante para a caracterização de materiais eletrocromáticos. Para tanto, a Tabela 5.4 mostra os valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), medida em  $\lambda = 632,8$  nm, decorrentes do efeito eletrocromático gerado na aplicação das voltametrias cíclicas mostradas nas Figuras 5.8 e 5.9. Ainda são apresentados os valores da densidade de carga dos eletrodos ( $\Delta p$ ) e das eficiências ópticas, calculadas através da equação 3.3. Como em basicamente todos os voltamogramas no segundo ciclo já se havia uma certa estabilização nos valores da densidade de corrente e da variação na transmitância, os cálculos foram realizados neste ciclo.

**Tabela 5.4** – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados (transparentes e semi-transparente).

Pressão parcial de oxigênio ( $\times 10^{-4}$ mbar)	$\Delta T$ (%)		$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )		$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)	
	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s
3	8,84	15,91	7,18	13,12	22,18	36,57
4	17,62	14,89	7,39	8,06	15,74	12,14
4,5	39,01	44,77	15,56	18,71	15,71	15,53
5	24,45	27,84	9,39	9,48	15,22	17,52
6	36,30	40,14	10,10	8,41	23,52	30,51

**Fonte:** A própria autora.

Analisando os valores da Tabela 5.4 pode-se observar que as maiores variações nas transmitâncias decorrentes das voltametrias cíclicas, ou seja, as maiores variações entre a transmitância máxima e a mínima foram obtidas para o filme fino depositado em pressão parcial de oxigênio de  $4,5 \times 10^{-4}$  mbar, tanto para a velocidade de varredura de 10 mV/s ( $\Delta T \approx 39\%$ ) quanto para 1 mV/s ( $\Delta T \approx 45\%$ ). E o filme que apresentou menor variação na transmitância óptica foi o filme depositado em  $3 \times 10^{-4}$  mbar para a velocidade de 10 mV/s ( $\Delta T \approx 9\%$ ) e o filme depositado em  $4 \times 10^{-4}$  mbar para a velocidade de 1 mV/s ( $\Delta T \approx 15\%$ ).

Em comparação com a literatura, os filmes produzidos neste trabalho tem melhores resultados. Como, por exemplo, em relação aos valores obtidos por Shih-Yuan Lin e colaboradores (LIN et al., 2008), em que filmes foram preparados pela técnica de deposição química e tratados posteriormente em atmosfera de O<sub>2</sub> com temperaturas que variaram de 200 °C a 500 °C. Como resultado, a maior variação de transmitância obtida foi de aproximadamente 14% tendo uma densidade de carga intercalada de 10,9 mC/cm<sup>2</sup>.

Conforme foi visto no item 3.1 o eletrocromismo é um fenômeno resultante de dois fatores: do processo de inserção e extração de íons na estrutura do filme e da absorção de fótons. A eficiência eletrocromica é uma medida da variação da absorvância em função da quantidade de carga inserida no material. Este parâmetro diz respeito à capacidade que um material possui de mudar suas propriedades ópticas com uma certa quantidade de carga intercalada. Neste sentido, uma amostra é mais eficiente eletrocromicamente que outra se sofrer uma maior variação de coloração para uma mesma quantidade de carga intercalada. Na Tabela 5.4 observa-se que as maiores eficiências eletrocromicas foram obtidas para o filme depositado em  $6 \times 10^{-4}$  mbar,

durante a voltametria com velocidade de 10 mV/s ( $\eta = 23,52 \text{ cm}^2/\text{C}$ ), e para o filme depositado em  $3 \times 10^{-4}$  mbar, durante a voltametria com velocidade de 1 mV/s ( $\eta = 36,57 \text{ cm}^2/\text{C}$ ). Para as amostras depositadas em 4, 4,5 e  $5 \times 10^{-4}$  mbar de pressão parcial de oxigênio a eficiência óptica praticamente não sofreu alteração quando submetidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s ( $\sim 15 \text{ cm}^2/\text{C}$ ). Enquanto que as mesmas amostras com velocidade de 1 mV/s, apresentam um pequeno aumento na eficiência (12,14 para  $17,52 \text{ cm}^2/\text{C}$ ).

Assim, a eficiência eletrocromica depende da variação simultânea da transmitância óptica e da densidade de carga inserida no material, mostrando que os filmes com maior valor de  $\eta$  foram os que apresentaram uma variação significativa da transmitância óptica devido a inserção de poucos íons. Isso pode ser visualizado no filme depositado em  $4,5 \times 10^{-4}$  mbar, que apresenta um dos mais baixos valores de  $\eta$ , porém possui uma das maiores variações de transmitância entre as amostras. Enquanto que o filme depositado em  $3 \times 10^{-4}$  mbar apresenta o maior valor de  $\eta$ , com uma das menores variações de transmitância entre os filmes estudados.

Sorar e colaboradores (SORAR et al., 2013), depositaram filme de  $\text{TiO}_2$  por *sputtering* reativo, e obtiveram uma eficiência eletrocromica de aproximadamente  $25 \text{ cm}^2/\text{C}$ . Eles relataram que seu valor de eficiência eletrocromica é um dos maiores obtidos para filmes depositados por *DC reactive magnetron sputtering*, exceto um relatado por Yoshimura et al. (YOSHIMURA, MIKI, TANEMURA, 1997), que obteve filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados pela técnica de *sputtering*, com  $\eta = 29 \text{ cm}^2/\text{C}$ , com uma variação de transmitância óptica de 65%.

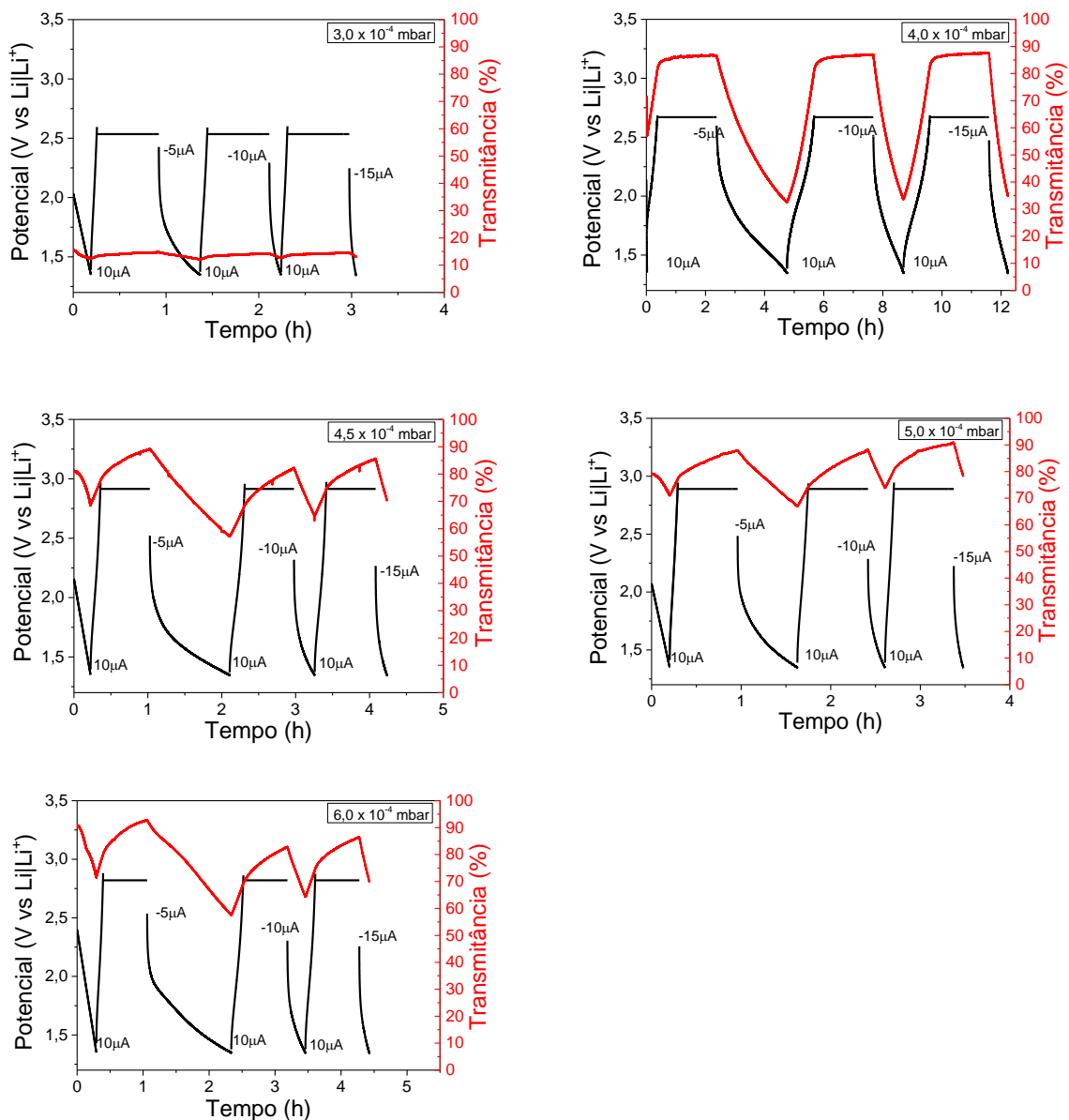
## 5.7 CRONOPOTENCIOMETRIA - CRONOAMPEROMETRIA EM 632,8 NM (ANTES DA CICLAGEM)

Esse experimento teve o intuito de analisar a capacidade de carga e a transmitância óptica, bem como o efeito eletrocromico dos filmes transparentes e semi-transparente, variando-se a cinética eletroquímica. Foram realizados três ciclos de carga e descarga, aplicando-se uma corrente de -5, -10 e -15  $\mu\text{A}$  na intercalação, até que a amostra alcançasse o potencial de 1,35 V *versus*  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . Na deintercalação a corrente era invertida em sinal e manteve-se o valor de +10  $\mu\text{A}$  até o potencial do eletrodo atingir o valor de OCV. A cronoamperometria foi realizada para a manutenção do potencial na deintercalação. Tendo, assim, um controle mais rigoroso da deintercalação de íons de

lítio.

Na Figura 5.10 são mostradas as curvas de carga e descarga em função do tempo decorrido do experimento, e as curvas da transmitância óptica em  $\lambda = 632,8$  nm, realizadas antes dos primeiros 250 ciclos no experimento da ciclagem, para os filmes transparentes e semi-transparente.

**Figura 5.10** – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento, para os filmes estudados.



**Fonte:** A própria autora.

Nota-se que o tempo experimental da descarga na menor cinética (-5  $\mu$ A) foi maior para o filme depositado com  $P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar (de aproximadamente 2h25min)

e menor para o filme  $P_{O_2} = 3 \times 10^{-4}$  mbar (de aproximadamente 25 min). O tempo de descarga é proporcional a quantidade de íons intercalados no filme. Assim, conforme aumenta-se a corrente de descarga intuitivamente o tempo vai diminuir para manter a mesma quantidade de íons intercalados. É perceptível a diferença do tempo experimental nas diferentes cinéticas utilizadas.

Também é evidente, na Figura 5.10, a ocorrência do fenômeno de queda ôhmica no primeiro instante do processo de descarga, essa queda ôhmica está associada principalmente a polarização da interface eletrodo-eletrólito e se torna mais significativa para correntes mais elevadas.

A Tabela 5.5 mostra os valores da variação das transmitâncias ópticas ( $\Delta T$ ), medidas em  $\lambda = 632,8$  nm, decorrentes do efeito electrocrômico gerado na aplicação das cargas e descargas cronopotenciométricas mostradas nos gráficos da Figura 5.10. São apresentados, também, os valores da densidade de carga ( $\Delta\rho$ ) e das eficiências ópticas.

**Tabela 5.5** – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das descargas cronopotenciométricas, para os filmes estudados (transparentes e semi-transparente).

$P_{O_2}$ ( $\times 10^{-4}$ mbar)	$\Delta T$ (%)			$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )			$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)		
	-5 $\mu A$	-10 $\mu A$	-15 $\mu A$	-5 $\mu A$	-10 $\mu A$	-15 $\mu A$	-5 $\mu A$	-10 $\mu A$	-15 $\mu A$
3	2,64	1,54	1,33	5,55	3,17	2,75	15,48	15,78	15,18
4	45,45	35,70	30,56	19,00	14,0	11,00	15,67	15,78	16,34
4,5	32,00	17,91	15,17	16,20	8,37	6,91	11,92	12,78	12,27
5	21,03	14,22	12,66	10,00	5,70	4,80	11,87	13,41	13,57
6	35,11	18,66	16,43	19,41	8,30	6,96	10,65	13,34	13,17

**Fonte:** A própria autora.

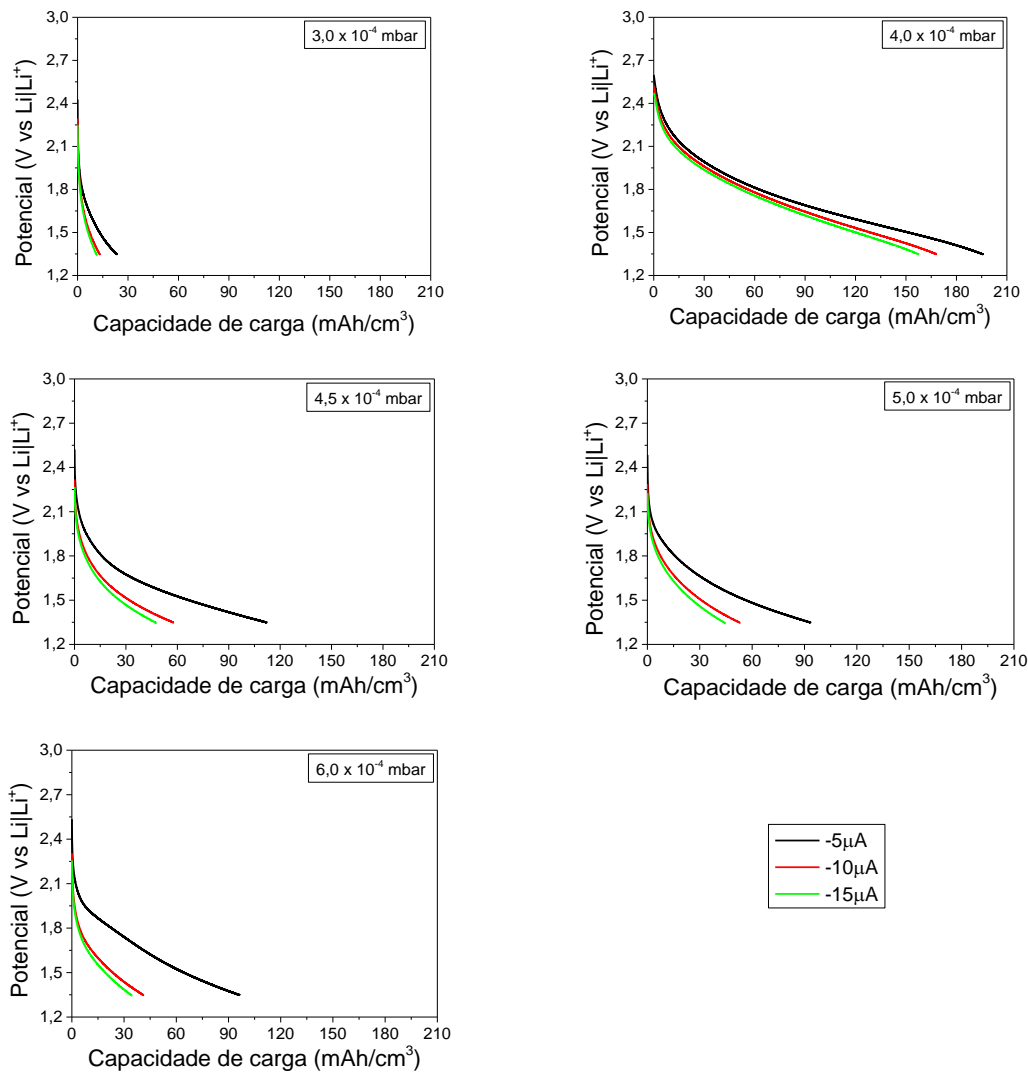
Analisando os valores da Tabela 5.5 pode-se notar que as maiores variações na transmitância, decorrente das descargas, foram obtidas para a intercalação de íons em uma corrente de  $-5 \mu A$ . Isso ocorre pois com uma corrente menor existe maior possibilidade de inserção iônica devido a uma cinética eletroquímica mais lenta, possibilitando um número maior de  $Li^+$  intercalados. Com isso, há um maior número de centros de absorção óptica no material, aumentando, assim, a variação da transmitância.

Observa-se, também, que não há alteração significativa entre os valores da eficiência electrocrômica entre as diferentes amostras. Em uma análise geral, a amostra

que apresenta a maior eficiência eletrocromica é a depositada em  $P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar.

Na Figura 5.11 são mostradas as curvas de descarga em função da capacidade de carga dos filmes. A capacidade de carga foi obtida pelo produto da corrente aplicada à cela pelo tempo de aplicação normalizado no volume ativo do filme.

**Figura 5.11** – Potencial da cela em função da capacidade de carga, para os filmes transparentes e semi-transparente.



**Fonte:** A própria autora.

Observa-se que as curvas cronopotenciométricas são monotônicas, característica de materiais amorfos. Em filmes que possuem algum grau de cristalinidade, estas curvas possuem um comportamento diferenciado, apresentando patamares típicos que indicam as transições de fases sofridas pela estrutura do material durante o processo de intercalação iônica.

Em todos os experimentos, observa-se uma maior capacidade de carga

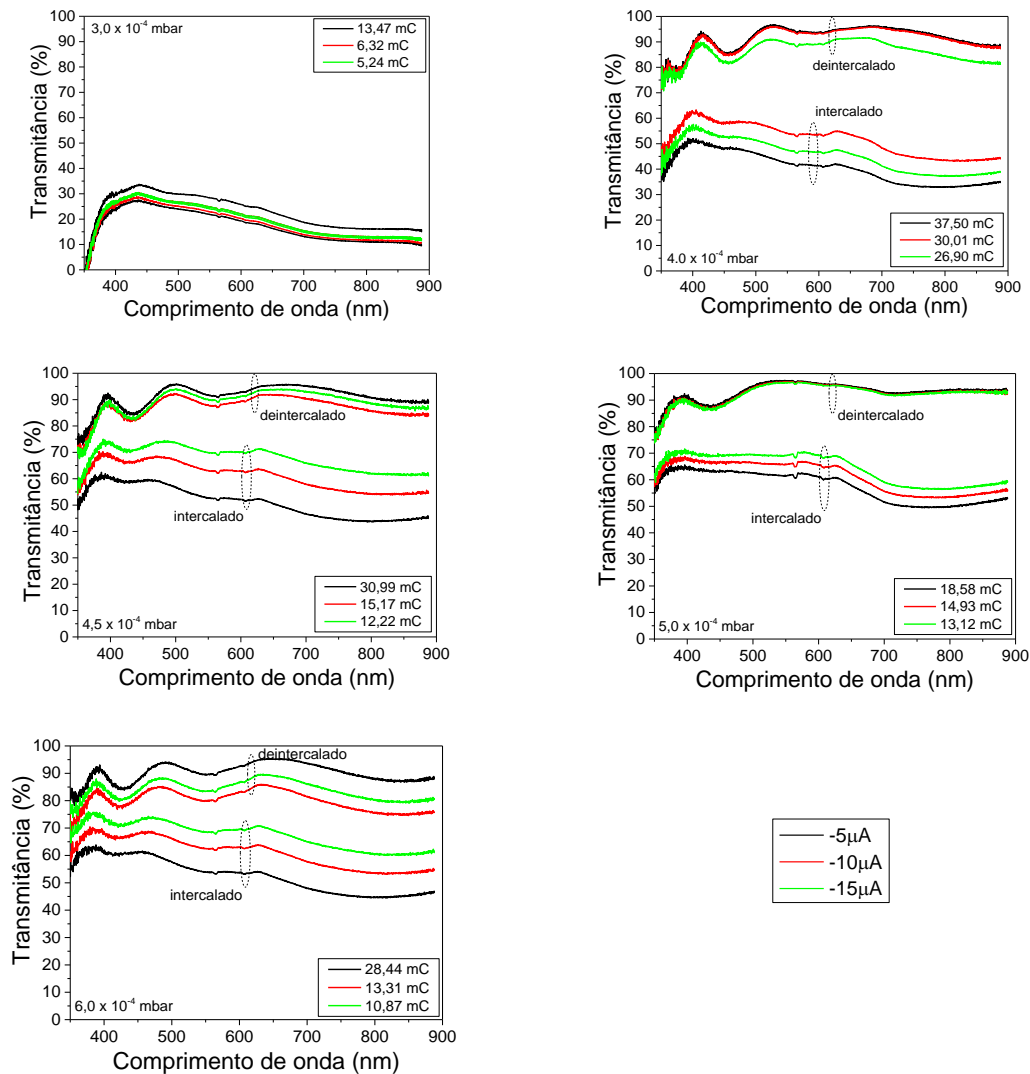
para o processo de descarga com corrente de  $-5 \mu\text{A}$ . Conforme se aumenta a corrente de descarga nota-se uma diminuição da capacidade de carga intercalada. Esse decréscimo pode ser associado a velocidade com que a reação ocorre, ou seja, para correntes de descarga mais baixas, os íons de lítio tem um tempo maior para se difundirem, assim uma maior quantidade de  $\text{Li}^+$  é intercalada no material.

Comparando os experimentos realizados na diferentes amostras, nota-se que os filmes que apresentam menor e maior capacidade de carga foram os depositados com pressão parcial de oxigênio igual a  $3 \times 10^{-4}$  mbar e  $4 \times 10^{-4}$  mbar, respectivamente. Enquanto que os outros filmes apresentaram capacidades de carga muito próximas umas das outras.

## 5.8 ESPECTROELETROQUÍMICA (ANTES DA CICLAGEM)

Os experimentos de espectroeletroquímica foram realizados, conforme seção 4.2.5.3, por meio de experimentos de cronopotenciometria e cronoamperometria, seguido do acompanhamento óptico, eletrocromismo espectral. A Figura 5.12 mostra os espectros para as amostras, realizados antes dos 250 ciclos do experimento da ciclagem. O intervalo de comprimento de onda da luz utilizado, para verificar o comportamento óptico frente à intercalação de íons de lítio, variou de 350 nm a 900 nm. São indicadas as curvas obtidas quando o filme estava intercalado e deintercalado, e também as respectivas quantidades de carga para a intercalação.

**Figura 5.12** – Transmitância óptica em função do comprimento de onda para os filmes transparentes e semi-transparente.



**Fonte:** A própria autora.

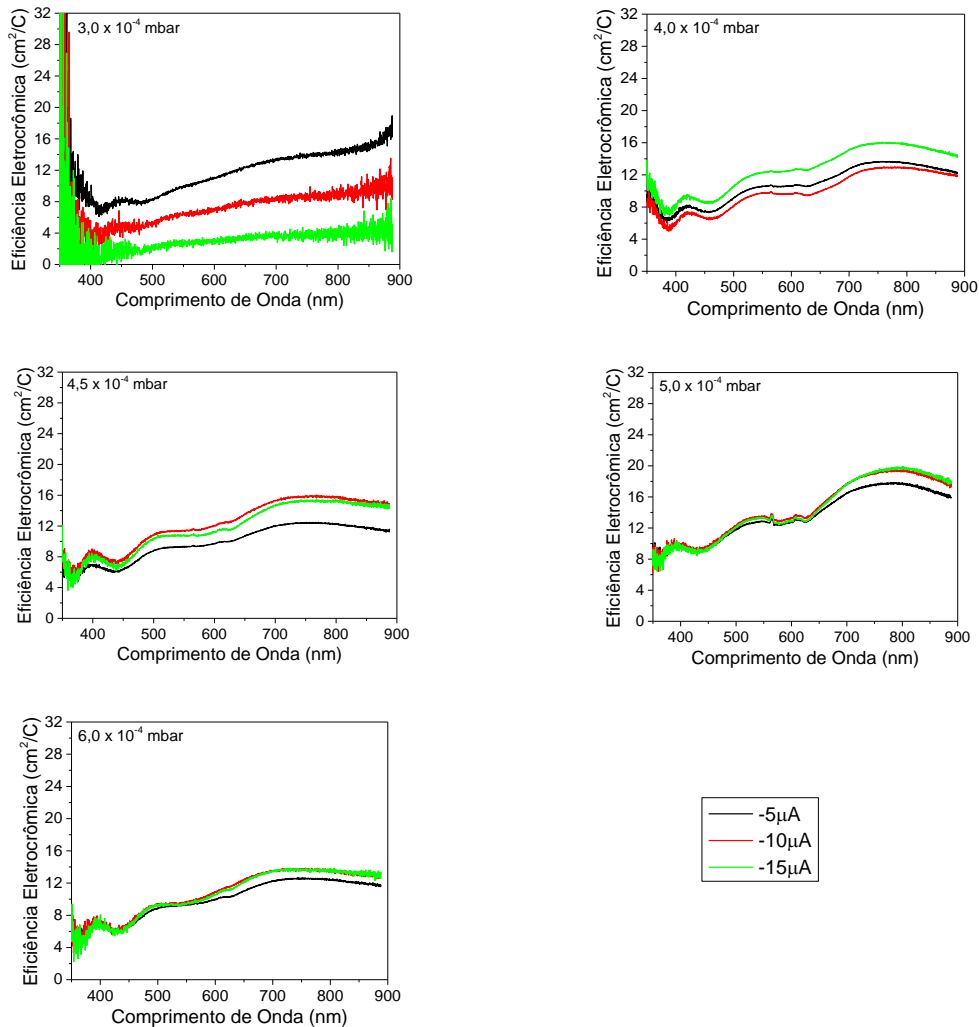
Observa-se que para quase todos os filmes os espectros ópticos variam de acordo com a corrente. Logo, a cinética da reação interfere nos resultados, para cada corrente há uma variação na transmitância e na carga inserida. O filme que apresentou uma maior quantidade de carga intercalada, independentemente da corrente utilizada para a realização do experimento, foi o filme depositado com  $P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar. Comparando as curvas dos diferentes filmes percebe-se que o filme depositado com  $P_{O_2} = 3 \times 10^{-4}$  mbar, basicamente, não possui variação na sua transmitância e é o que possui menor quantidade de carga intercalada.

A maior variação da transmitância óptica, para  $\lambda = 550$  nm, foi a do filme depositado com  $P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar, de aproximadamente 53%, considerando a corrente de descarga de  $-5 \mu\text{A}$ . Os filmes P4,5, P5 e P6 apresentaram variações na transmitância

semelhantes, em torno de 36% (para  $\lambda = 550$  nm), considerando a corrente de descarga de  $-5 \mu\text{A}$ .

Os gráficos da Figura 5.13 mostram as eficiências eletrocromicas espectrais na intercalação na faixa de 350 a 900 nm, obtidas a partir da equação 3.3.

**Figura 5.13** – Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda, para os filmes transparentes e semi-transparente.



**Fonte:** A própria autora.

Comparando os resultados obtidos, considerando a corrente de descarga de  $-5 \mu\text{A}$  e a  $\lambda = 550$  nm, percebe-se que todas as amostras obtiveram valores semelhantes de eficiência eletrocromica, em torno de  $10 \text{ cm}^2/\text{C}$ . A amostra que possuiu a maior eficiência eletrocromica foi a P5, de aproximadamente  $13 \text{ cm}^2/\text{C}$ .

Os resultados de eficiência eletrocromica mostraram que na região do infravermelho próximo, em torno de 750 nm, observa-se uma maior eficiência

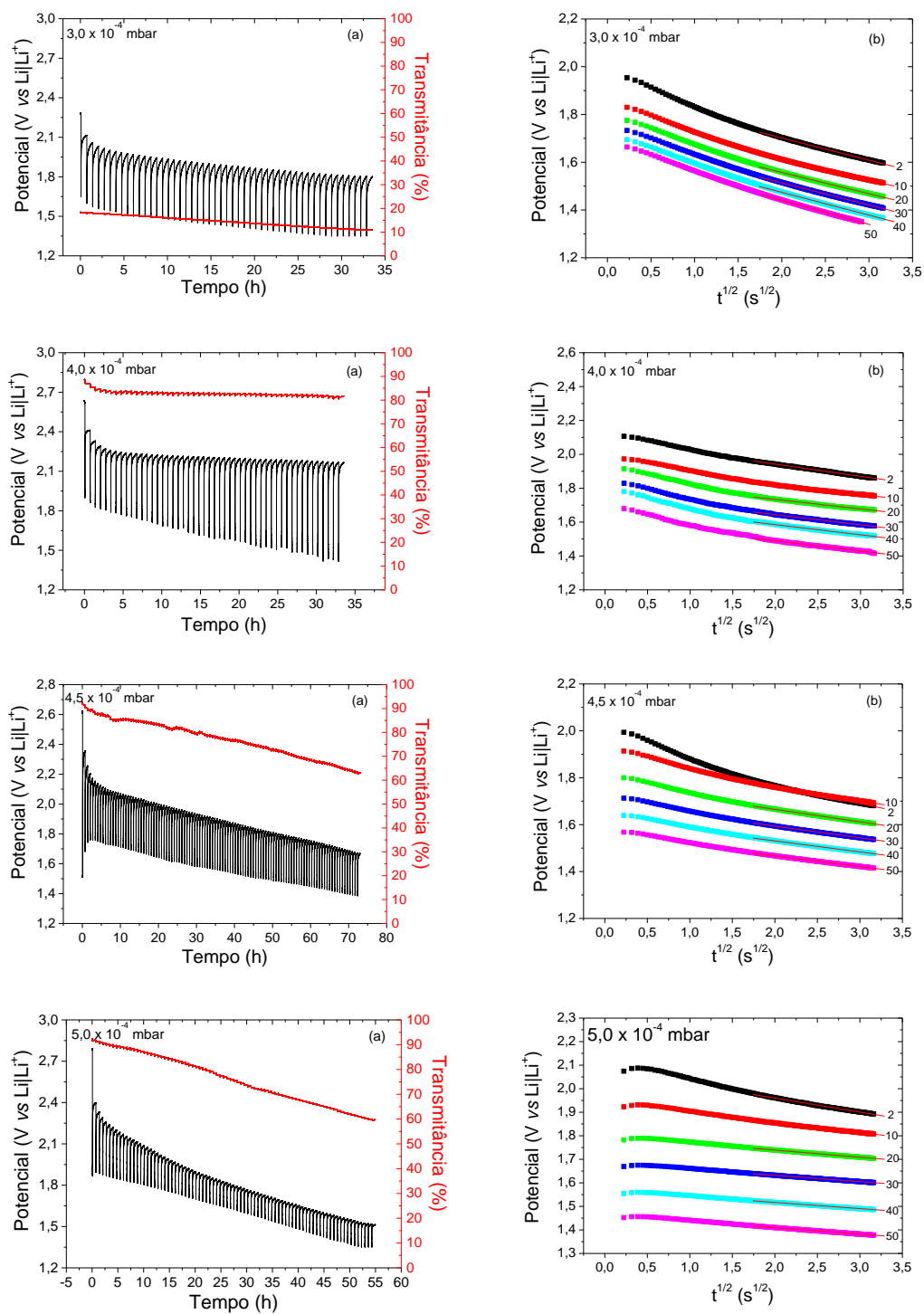
eletrocromica. A maior eficiência nessa região está associada a maior absorção óptica do filme. Esse aumento no coeficiente de absorção óptica deve-se a criação de centros de absorção no material, que pode ser explicado pelo modelo *small-polaron*. Esse modelo diz que quando é co-intercalado um íon e um elétron em um material eletrocromico ocorre a absorção de um fóton por esse elétron que sofre um salto para um átomo vizinho ao que ele está localizado.

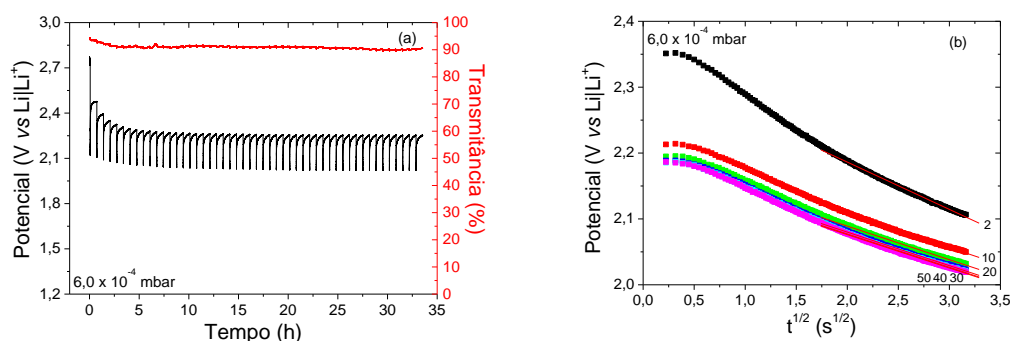
## 5.9 COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Para a determinação do coeficiente de difusão são necessárias várias etapas, conforme descrito no item 4.2.5.4. Assim, primeiramente obteve-se a curva experimental do potencial total (transiente  $V$  + equilíbrio  $V^e$ ) da titulação. Depois, montou-se a curva de titulação ( $V^e$  versus carga intercalada). E, por último, a curva do transiente de potencial ( $V$  versus a raiz quadrada do tempo), da qual se calcula a inclinação ( $dV/d\sqrt{t}$ ).

Nas Figuras 5.14 (a) são mostradas as curvas da primeira etapa e nas Figuras 5.14 (b) as curva da última etapa, descritas anteriormente, obtidas pela aplicação da técnica GITT ao eletrodo de óxido de titânio, para os filmes transparentes e semi-transparente. Os números sobre as curvas das Figuras 5.14 (b) referem-se ao correspondente pulso de corrente. Nas Figura 5.14 (a) são mostradas, ainda, as curva da variação da transmitância - em  $\lambda = 632,8$  nm - em função do tempo, obtida simultaneamente com a curva do potencial  $V$ .

**Figura 5.14** – a) Potencial de célula eletroquímica e variação na transmitância em função do tempo; b) Potencial de transiente da célula *versus* raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{t}$ ), durante a aliciação da corrente.





**Fonte:** A própria autora.

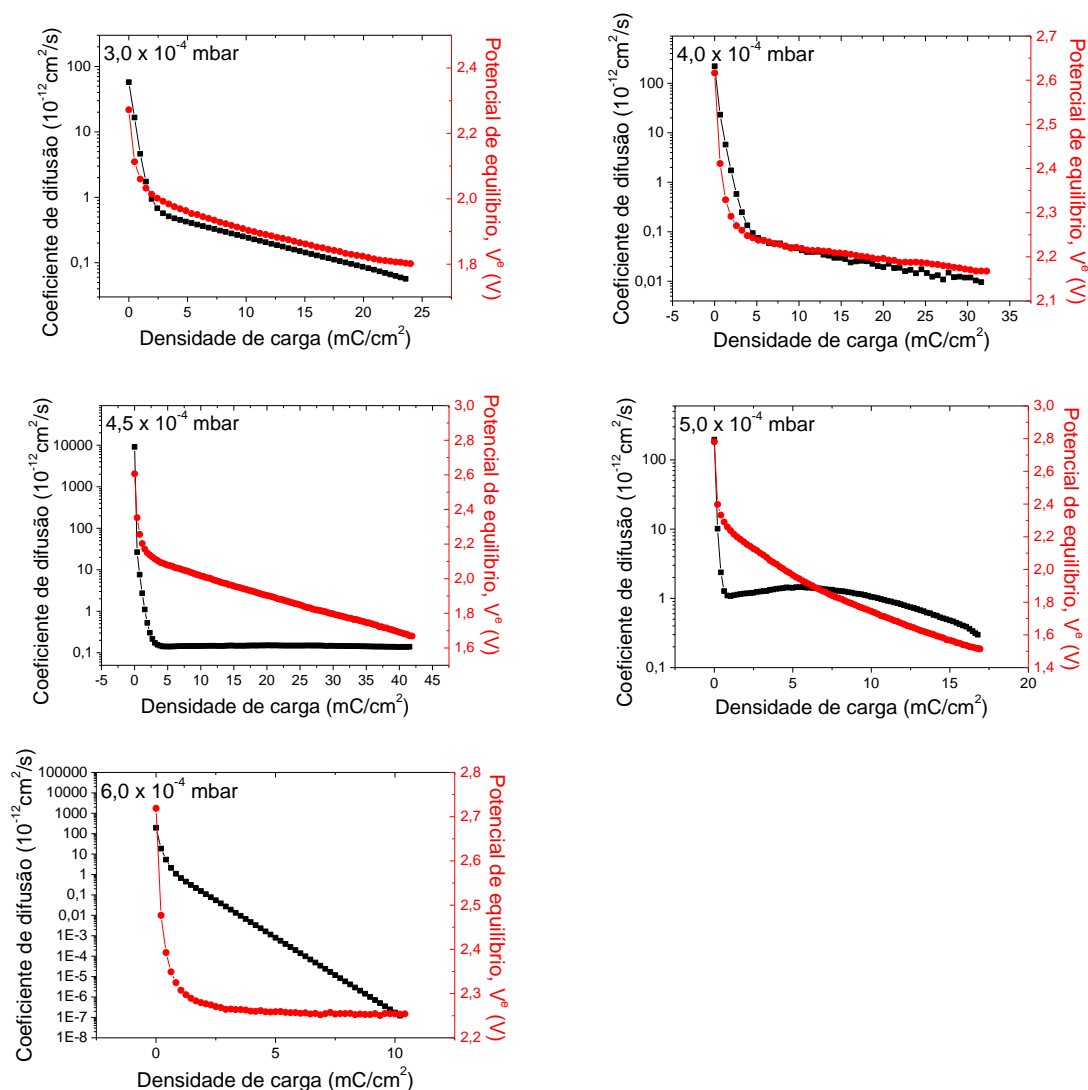
Durante a aplicação dos pulsos, os íons de lítio inseridos se acumulam nos sítios mais superficiais do filme. Este acúmulo é atribuído à baixa mobilidade iônica quando comparada com a mobilidade eletrônica. Lentamente, os íons de lítio tendem a se deslocar para os sítios mais internos do filme, diminuindo o gradiente de concentração formado em seu interior, e este processo é acompanhado de uma variação na transmitância. Se a difusão dos íons fosse suficientemente rápida, não haveria acúmulo excessivo de íons de lítio, e a transmitância seria igual durante o processo transiente e no estado estacionário (equilíbrio).

As Figuras 5.14 (a) mostram as variações dos potenciais da cela durante a aplicação de sucessivos pulsos de corrente, seguidos de longas relaxações em circuito aberto, e as correspondentes variações na transmitância óptica. As variações bruscas correspondem aos transientes do potencial e da transmitância, que ocorrem durante a aplicação dos pulsos.

As Figuras 5.14 (b) mostram o perfil da variação do potencial em função da raiz quadrada do tempo para vários pulsos de corrente. Nota-se uma tendência linear nas curvas associadas à difusão de íons de lítio na matriz hospedeira.

Na Figura 5.15 são mostradas as curvas do coeficiente de difusão de  $\text{Li}^+$ , determinado através da equação 4.16, e os potenciais de equilíbrio (curva de titulação  $V^e$ ) em função da densidade de carga intercalada nos filmes.

**Figura 5.15** – Coeficiente de difusão (quadrados pretos) e potencial de equilíbrio (círculos vermelhos) em função da densidade de carga intercalada nos filmes.



**Fonte:** A própria autora.

O coeficiente de difusão e o potencial de equilíbrio diminuem com o aumento da carga intercalada no filme. Tem sido relatado na literatura (SILVA, 2011) que inflexões na curva do coeficiente de difusão, ao longo da intercalação, estão relacionadas à intercalação de  $\text{Li}^+$  formando diferentes fases cristalinas do óxido. As inflexões se referem às diferentes fases cristalinas geradas pela intercalação de  $\text{Li}^+$ . Portanto, a curva de titulação e a curva do coeficiente de difusão indicam estrutura amorfa, já que não apresentam tais inflexões. Confirmando os resultados obtidos por difração de raios X (item 5.4).

O coeficiente de difusão variou entre  $9,1 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s e  $9,6 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s durante o processo de intercalação. Esses valores obtidos concordam em geral com os encontrados na literatura, como pode ser observado na Tabela 5.6, que mostra os valores do coeficiente de difusão para filmes de óxido de titânio depositados por diferentes

técnicas.

**Tabela 5.6** – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para óxidos de titânio depositados por várias técnicas.

Método de preparação	Estrutura/Fase	Técnica	Coeficiente de difusão (cm <sup>2</sup> /s)	Referência
RF sputtering	Anatase	Pulso galvanostático	$3,78 \times 10^{-13}$	(KANAMURA; YUASA; TAKEHARA, 1987)
RF sputtering	Rutilo	Pulso galvanostático	$1,42 \times 10^{-13}$	(KANAMURA; YUASA; TAKEHARA, 1987)
DC Sputtering	Rutilo	GITT	$3,27 \times 10^{-12}$	(WUNDE, BERKEMEIER, SCHMITZ, 2012)
	Anatase	GITT	$10^{-15} - 10^{-18}$	(FATTAKHOVA, KAVAN, KRTIL, 2001)
Solução	Rutilo	Espectroscopia de impedância	$10^{-9} - 10^{-10}$	(BACH; PEREIRA-RAMOS; WILLMAN, 2010)
Reactive DC magnetron sputtering	Rutilo	Espectroscopia de impedância	$2,0 \times 10^{-11}$	(STROMME et al., 1996)
Reactive RF magnetron sputtering	Amorfo	Cronopotenciometria	$1,5 \times 10^{-14}$	(CANTÃO, 1993)
Reactive RF magnetron sputtering	Anatase	Cronopotenciometria	$7 \times 10^{-15}$	(CANTÃO, 1993)
Laser pulsado	Anatase	Voltametria	$1,1 \times 10^{-13}$	(FU, QIN, 2000)
Ablação por laser pulsado	Nanocristalino	Voltametria	$3,8 \times 10^{-11}$	(FU et al., 1999)

**Fonte:** A própria autora.

A diferença no coeficiente de difusão, observado na Tabela 5.6, sugere que o comportamento de difusão de íons em filmes de óxido de titânio depende do

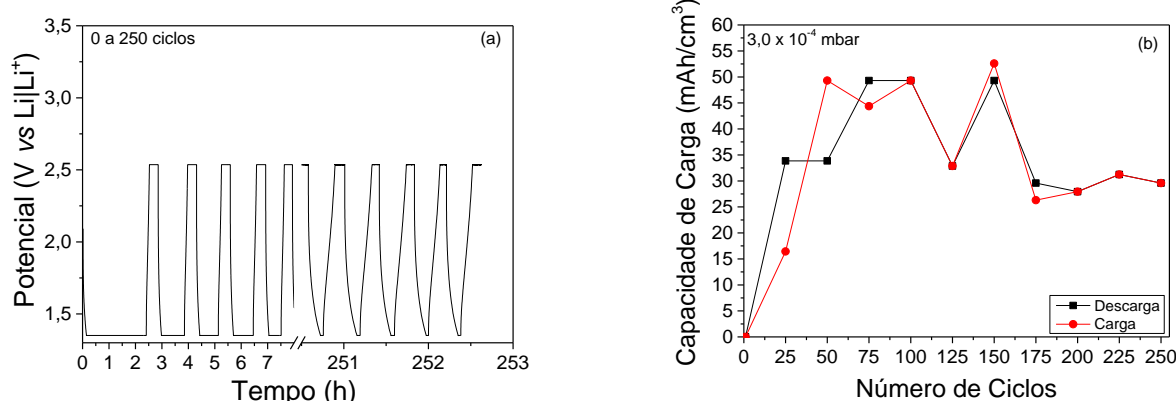
método de deposição, isso também foi relatado por Fu e Quing (FU, QIN, 2000). Segundo, Ottaviani e colaboradores (OTTAVIANI et al., 1986), coeficientes de difusão de  $\text{Li}^+$ , em filmes de  $\text{TiO}_2$ , com valores em torno de  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  indicam que a difusão desses íons nos filmes de  $\text{TiO}_2$  é lenta e que pode efetivamente limitar a velocidade do processo de inserção eletrocromico.

## 5.10 CICLAGEM ELETROQUÍMICA

Logo após a técnica GITT, os filmes foram submetidos ao experimento da ciclagem. Serão mostrados primeiramente os resultados obtidos com as sucessivas ciclagens (a cada 250 ciclos) para que se possa realizar comparações e se ter um entendimento geral do que ocorreu com o filme nos intervalos fixos de ciclos. Nos itens seguintes serão apresentados os resultados dos experimentos realizados entre as ciclagens. Assim, será possível compreendê-los, pois os resultados possuem uma dependência experimental com os ciclos anteriores.

Nas Figuras 5.16 (a) são mostrados os resultados referentes ao comportamento temporal do potencial eletroquímico do filme depositado em  $P_{\text{O}_2} = 3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ . O corte realizado no eixo do tempo foi feito para que se possa observar o início e o final dos ciclos. O experimento da ciclagem foi empregado para se avaliar a reversibilidade e a durabilidade dos filme. A Figura 5.16 (b) mostra o comportamento da capacidade de carga em função do número de ciclos de carga e descarga do filme depositado em  $P_{\text{O}_2} = 3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ , a cada 25 ciclos.

**Figura 5.16** – (a) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (b) Capacidade de carga *versus* o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P3.



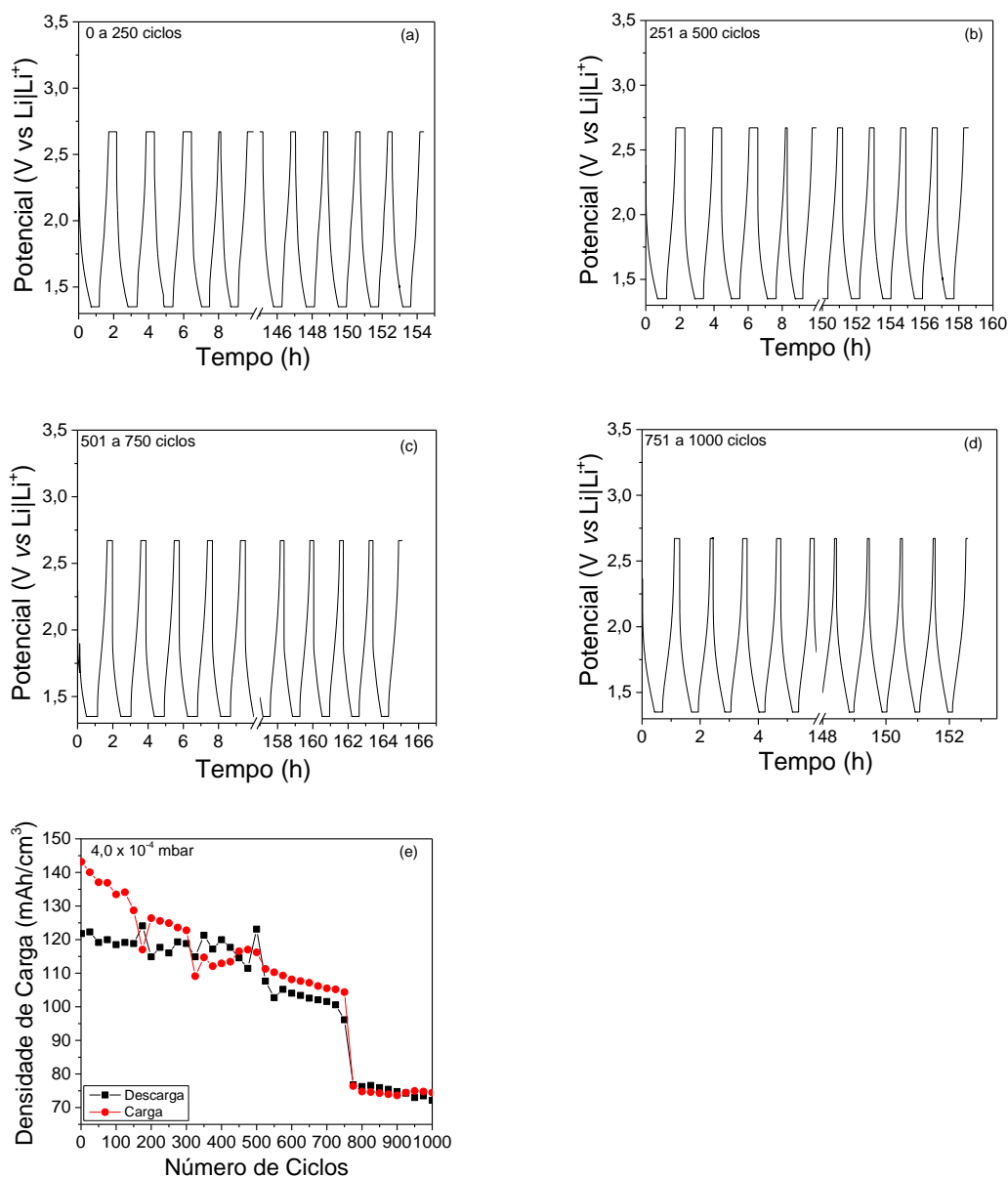
Fonte: A própria autora.

Observa-se que só há os primeiros 250 ciclos. Isso se deve, pois o filme P3 degradou após a ciclagem, sendo assim, não foram realizados os outros intervalos de ciclagem. Não completando, assim, os 1000 ciclos pretendidos inicialmente.

O experimento durou ao todo cerca de 252 horas. Observa-se que após a primeira descarga cronopotenciométrica, que leva o potencial da cela até 1,35 V, ocorre um processo cronoamperométrico muito lento, de aproximadamente 2 horas. Muito provavelmente essa lenta estabilização da corrente elétrica nesse processo se deve a não intercalação de íons no material. Isso está de acordo com a Figura 5.16 (b), na qual observa-se que no primeiro ciclo a capacidade de carga, tanto para a descarga quanto para a carga, é muito próxima de zero. De modo geral (Figura 5.16 (b)), o comportamento do processo de carga foi semelhante ao do processo de descarga. Isso significa que a mesma quantidade de íons de lítio que entram no filme foram retirados. A capacidade de carga ao final do experimento foi de aproximadamente 30 mAh/cm<sup>3</sup>.

Nas Figuras 5.17 (a), (b), (c) e (d) são mostrados os resultados referentes ao comportamento temporal do potencial eletroquímico do filme depositado com  $P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar. Enquanto que, a Figura 5.17 (e) mostra o comportamento da capacidade de carga em função do número de ciclos de carga e descarga desse mesmo filme. Nesta figura serão mostrados os valores da capacidade de carga a cada 25 ciclos, para se ter uma melhor visualização, não sendo, assim, colocado todos os ciclos. Isso não trás um prejuízo para o entendimento do comportamento dos resultados.

**Figura 5.17** – (a), (b), (c) e (d) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (e) Capacidade de carga *versus* o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P4.



**Fonte:** A própria autora.

Nota-se que esse filme completou os 1000 ciclos propostos inicialmente. Em geral, cada ciclagem (cada 250 ciclos) durou em torno de 160 horas. Observa-se que no último intervalo de ciclos (751 – 1000 ciclos) houve um maior número de ciclos em um mesmo intervalo de tempo (0 – 8 horas) quando comparado com os experimentos anteriores, isso pode ser relacionado com o desgaste da estrutura do filme. Esse desgaste ocorre devido a modificações nos sítios disponíveis no material, propiciando o aprisionamento de íons, obstrução de caminhos difusionais e deformação na estrutura do filme. Causando assim, uma menor inserção e extração de íons nos sítios do material,

causando um processo de carga/descarga mais rápido.

Observa-se que, de modo geral, o comportamento do processo de carga foi diferente do processo de descarga. Sendo que, a curva do processo de carga ciclo a ciclo é, na sua maior parte, superior a curva do processo de descarga. Isso significa que na maior parte dos ciclos a amostra perde íons de lítio, ou seja, é extraída uma maior quantidade de  $\text{Li}^+$  do que a quantidade inserida. Isso pode ser explicado devido ao fato de íons de lítio terem sido retidos em experimentos anteriores a ciclagem eletroquímica. Isso é condizente pois pode-se observar que em alguns ciclos ocorre uma maior intercalação de íons na matriz do filme, tornando esses  $\text{Li}^+$  aprisionados e podendo ser extraídos em ciclos posteriores.

A declinação média da curva da Figura 5.17 (e) indica que está ocorrendo uma perda na capacidade de carga do filme. Essa perda pode ser explicada devido a possíveis alterações na estrutura e na morfologia dos filmes, conforme explicado anteriormente. A Figura 5.17 (e) também mostra uma flutuação nos valores de carga e descarga para os diversos ciclos. Notando que, sendo o material amorfo e não havendo uma estrutura cristalina definida, os íons possuem uma maior liberdade de se alojarem em sítios durante o processo de inserção e extração.

A capacidade de carga, no primeiro ciclo de carga, foi de  $146 \text{ mAh/cm}^3$ , enquanto que a capacidade de descarga subsequente foi de  $122 \text{ mAh/cm}^3$ , ou seja, houve uma perda de 16% na capacidade de carga. A capacidade de carga continua a diminuir até atingir  $104 \text{ mAh/cm}^3$  no 750º ciclo, para o processo de deintercalação, e  $96 \text{ mAh/cm}^3$  no processo de intercalação. A partir do 775º ciclo tanto a capacidade de carga no processo de carga quanto no processo de descarga se tornam semelhantes, em torno de  $75 \text{ mAh/cm}^3$ .

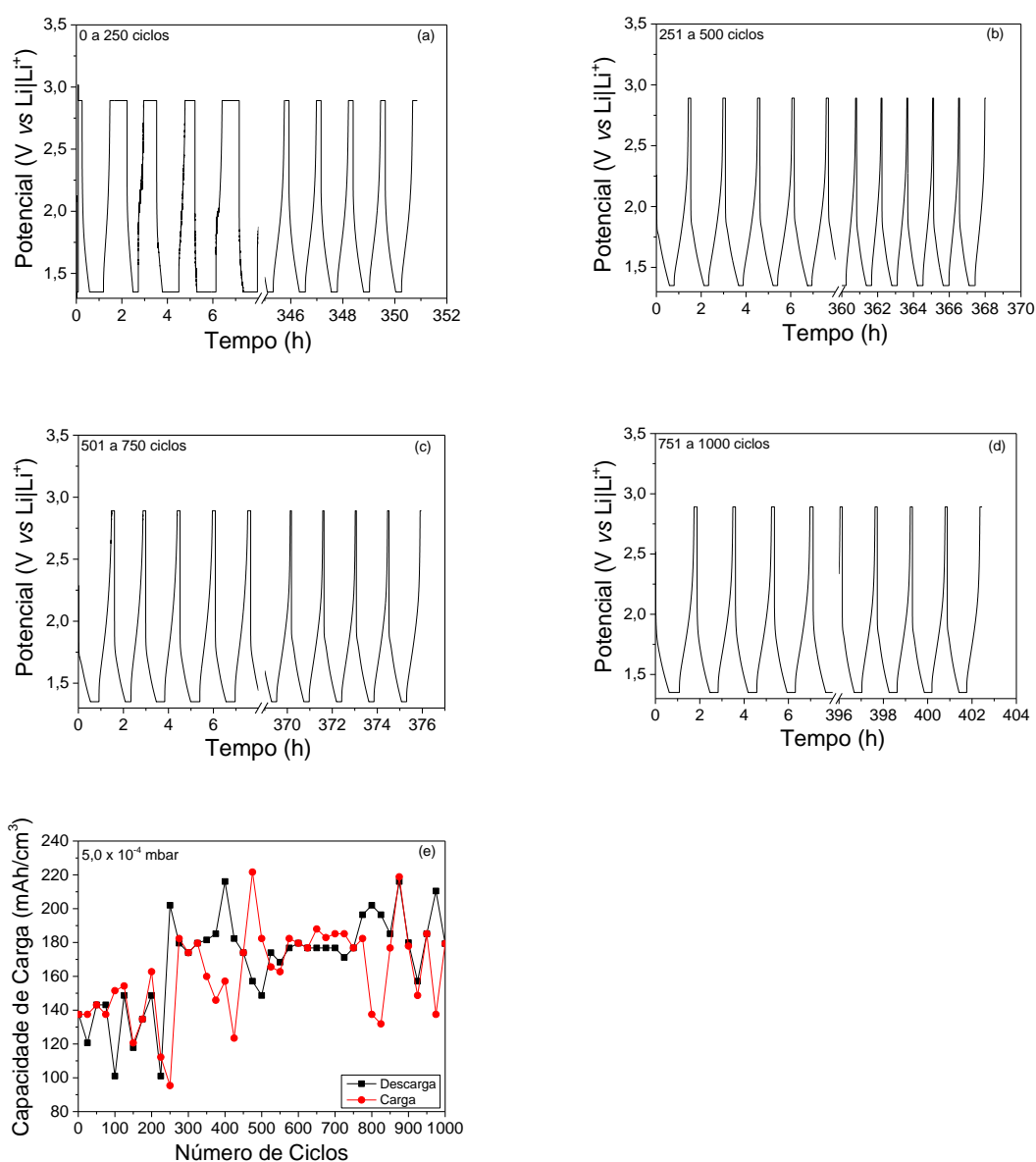
Até o ciclo de número 750 há uma queda monotônica da capacidade de carga (no processo de carga e descarga). Essa queda se deve principalmente aos íons de lítio intercalados que se mantêm presos na rede do material durante o processo de carga. Entre o ciclo 750 e 775 há uma queda brusca, mostrando sinais de perda de eficiência. Tal queda acentuada apresenta uma perda média de capacidade de carga de aproximadamente 24% em relação ao ciclo de número 750. A partir de 775 ciclos, os valores da capacidade de carga no processo de carga se estabilizam em cerca de 53% so seu valor inicial e se mantêm assim até o 1000º ciclo. Isso também ocorre no processo de descarga se estabilizando em 62% do valor inicial.

Não há dados da amostra P4,5, pois foi observado que antes desse experimento de ciclagem eletroquímica o filme apresentou um desgrudamento do

substrato. Sendo, assim, não foi possível continuar o estudo dessa amostra.

Nas Figuras 5.18 (a), (b), (c) e (d) são mostrados os resultados referentes ao comportamento temporal do potencial eletroquímico do filme depositado em  $P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$  mbar. Enquanto que a Figura 5.18 (e) mostra o comportamento da capacidade de carga em função do número de ciclos de carga e descarga desse mesmo filme. Serão mostrados os valores da capacidade de carga a cada 25 ciclos para comparação com os outros experimentos de ciclagem dos outros filmes.

**Figura 5.18** – (a), (b), (c) e (d) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (e) Capacidade de carga *versus* o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P5.



**Fonte:** A própria autora.

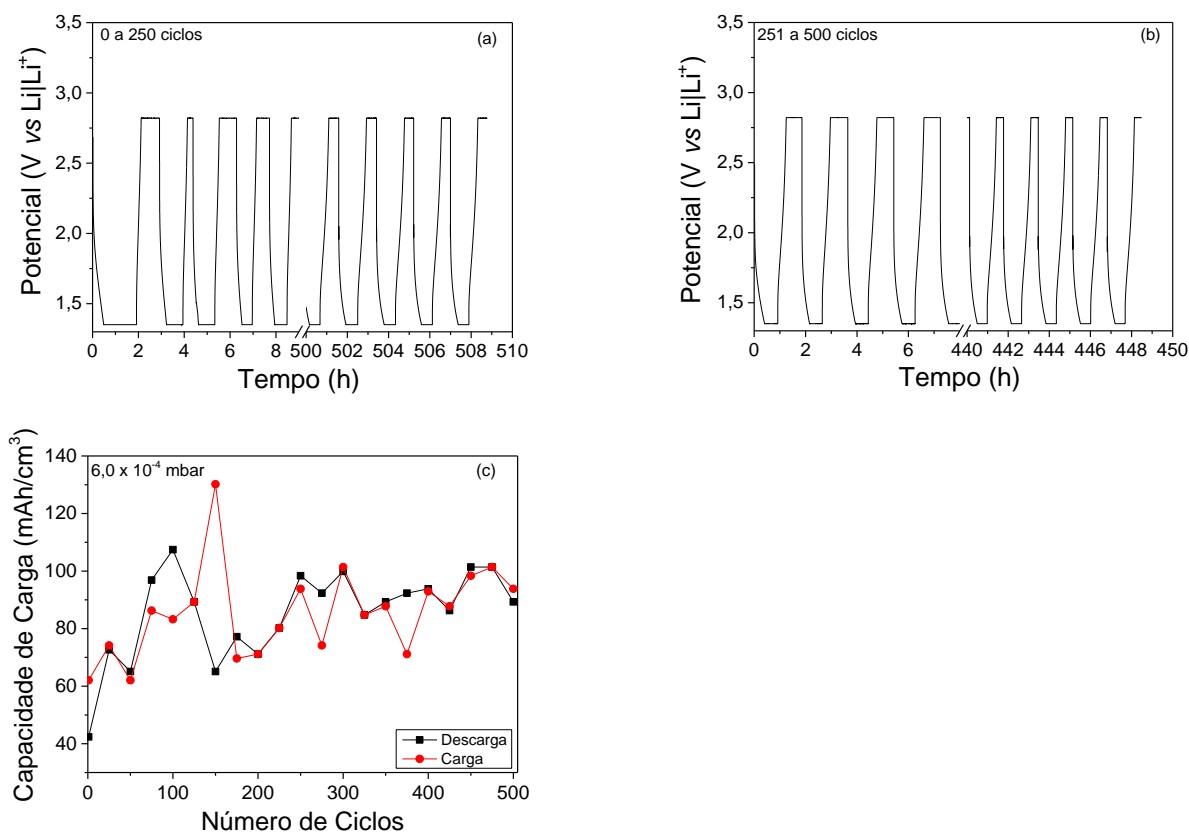
Observa-se que, assim como a amostra P4, o filme P5 também completou os 1000 ciclos propostos para o experimento de ciclagem eletroquímica.

Independente dos intervalos de ciclagem, o tempo total dos experimentos não sofreu alteração significativa. O comportamento do processo de carga foi diferente do processo de descarga. Em alguns ciclos (Figura 5.18 (e)) a curva do processo de carga é maior que a do processo de descarga, em outros ciclos ocorre o contrário. Logo, em alguns ciclos é extraída uma maior quantidade de íons de lítio e em outro ciclos uma quantidade de  $\text{Li}^+$  fica aprisionada na amostra. As oscilações na capacidade de carga do filme com o número de ciclos pode ser explicada devido a possíveis alterações na estrutura e na morfologia dos filmes, conforme mencionado anteriormente.

A capacidade de carga, no primeiro ciclo de carga, foi de  $137 \text{ mAh/cm}^3$ , enquanto que a capacidade de carga após 1000 ciclos foi de  $179 \text{ mAh/cm}^3$ , ou seja, houve um aumento de aproximadamente 30% na capacidade de carga do filme.

Nas Figuras 5.19 (a) e (b) são mostrados os resultados referentes ao comportamento do potencial eletroquímico com o tempo para o filme depositado em  $P_{\text{O}_2} = 6 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ . Enquanto que a Figura 5.19 (c) mostra o comportamento da capacidade de carga em função do número de ciclos de carga e descarga desse mesmo filme. Nesta figura serão mostrados os valores da capacidade de carga a cada 25 ciclos.

**Figura 5.19** – (a) e (b) Potencial em função do tempo a cada 250 ciclos. (c) Capacidade de carga *versus* o número de ciclos, mostrando o processo de carga (círculo vermelho) e o processo de descarga (quadrado preto). Para a amostra P6.



**Fonte:** A própria autora.

Observa-se que esse filme atingiu 500 dos 1000 ciclos propostos. Isso ocorreu, pois o filme desgrudou após o experimento de voltametria cíclica realizada após os 500 ciclos, que será visto nos itens seguintes.

O tempo experimental da ciclagem diminuiu de aproximadamente 60 horas, entre os intervalos de ciclagem. Isso provavelmente ocorreu devido às modificações nos sítios disponíveis, obstrução de caminhos difusionais e deformação na estrutura do filme.

O processo de carga foi basicamente diferente do processo de descarga. Contudo, há vários ciclos em que o processo de carga coincide com o processo de descarga. Assim, a mesma quantidade de íons de lítio que entrou no filme saiu.

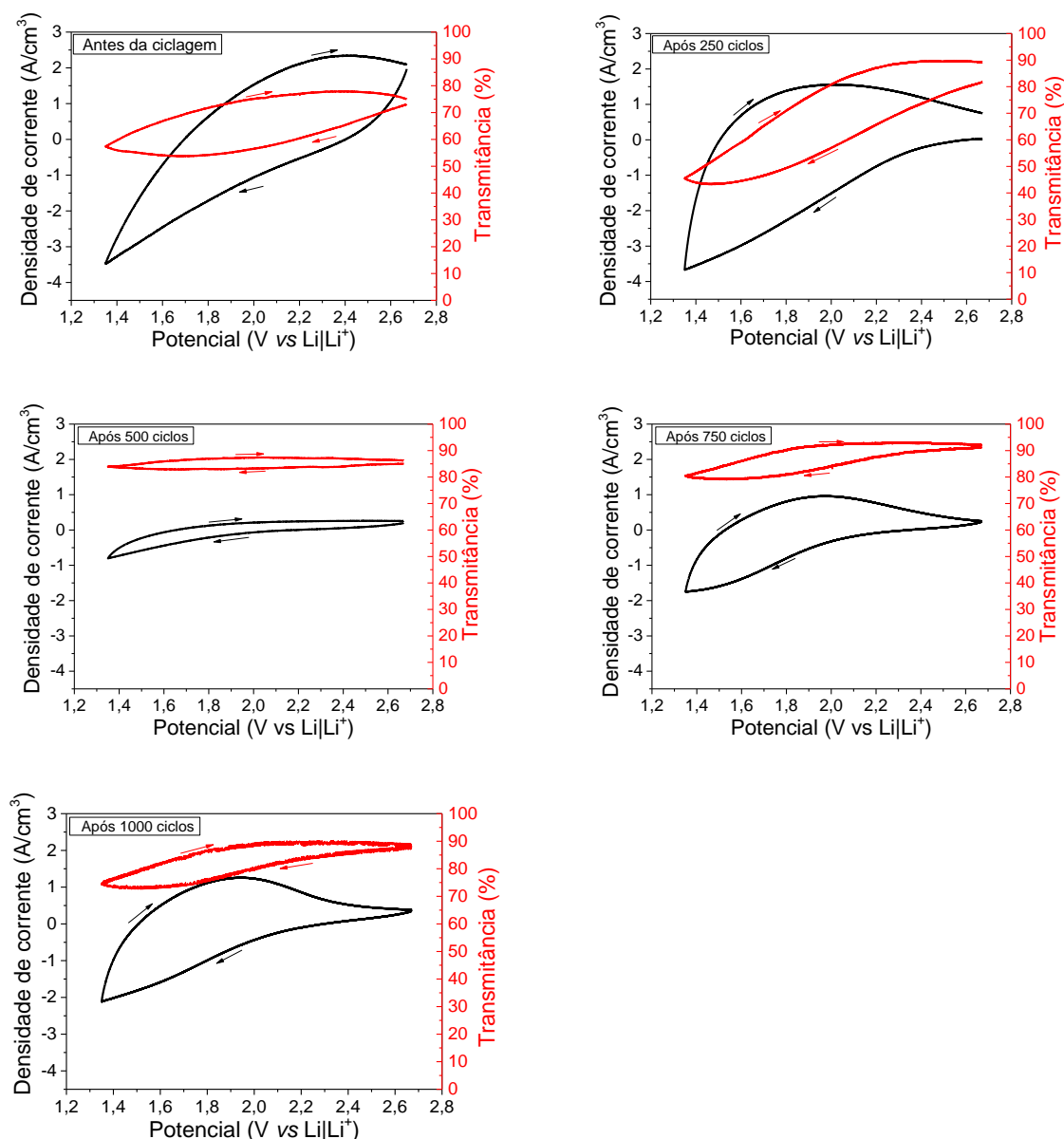
A capacidade de carga, no primeiro ciclo de carga, foi maior do que a capacidade de descarga, mostrando que extraiu-se mais íons de lítio do que foi intercalado. Após 500 ciclos, a capacidade de carga é levemente superior do que a de descarga. Nota-se também, um ligeiro aumento na capacidade de carga no 500º ciclo, em torno de 50%, com relação ao primeiro ciclo.

#### 5.11 VOLTAMETRIA CÍCLICA (APÓS A CICLAGEM)

Nesse item serão mostrados os voltamogramas realizados após os intervalos de ciclagem (a cada 250 ciclos), tendo como eletrodo de trabalho os filmes transparentes. O filme semi-transparente ( $P_{O_2} = 3 \times 10^{-4}$  mbar) degradou logo após os primeiros 250 ciclos do experimento da ciclagem. Enquanto que, o filme depositado em  $P_{O_2} = 4,5 \times 10^{-4}$  mbar desgrudou do substrato antes mesmo do experimento da ciclagem. Por esse motivo não foram realizados os experimentos a cada 250 ciclos de ambos os filmes.

Na Figura 5.20 são mostradas os voltamogramas do filme depositado com pressão parcial de oxigênio igual a  $4 \times 10^{-4}$  mbar, antes e após a ciclagem para comparações, em conjunto com o efeito electrocrômico correspondente, medido *in situ* pela transmitância óptica, em  $\lambda = 632,8$  nm. Foram realizados cinco ciclos, variando o potencial entre OCV e 1,35 V *versus* Li|Li<sup>+</sup>, à velocidade de varredura de 10 mV/s. Os voltamogramas são apresentados na forma de densidade de corrente em função do potencial aplicado. Para uma melhor visualização gráfica, será apresentado somente o segundo ciclo de cada voltametria. As setas indicam a orientação da varredura catódica e anódica.

**Figura 5.20** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus*  $\text{Li|Li}^+$  para a amostra P4, antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 10 mV/s.



**Fonte:** A própria autora.

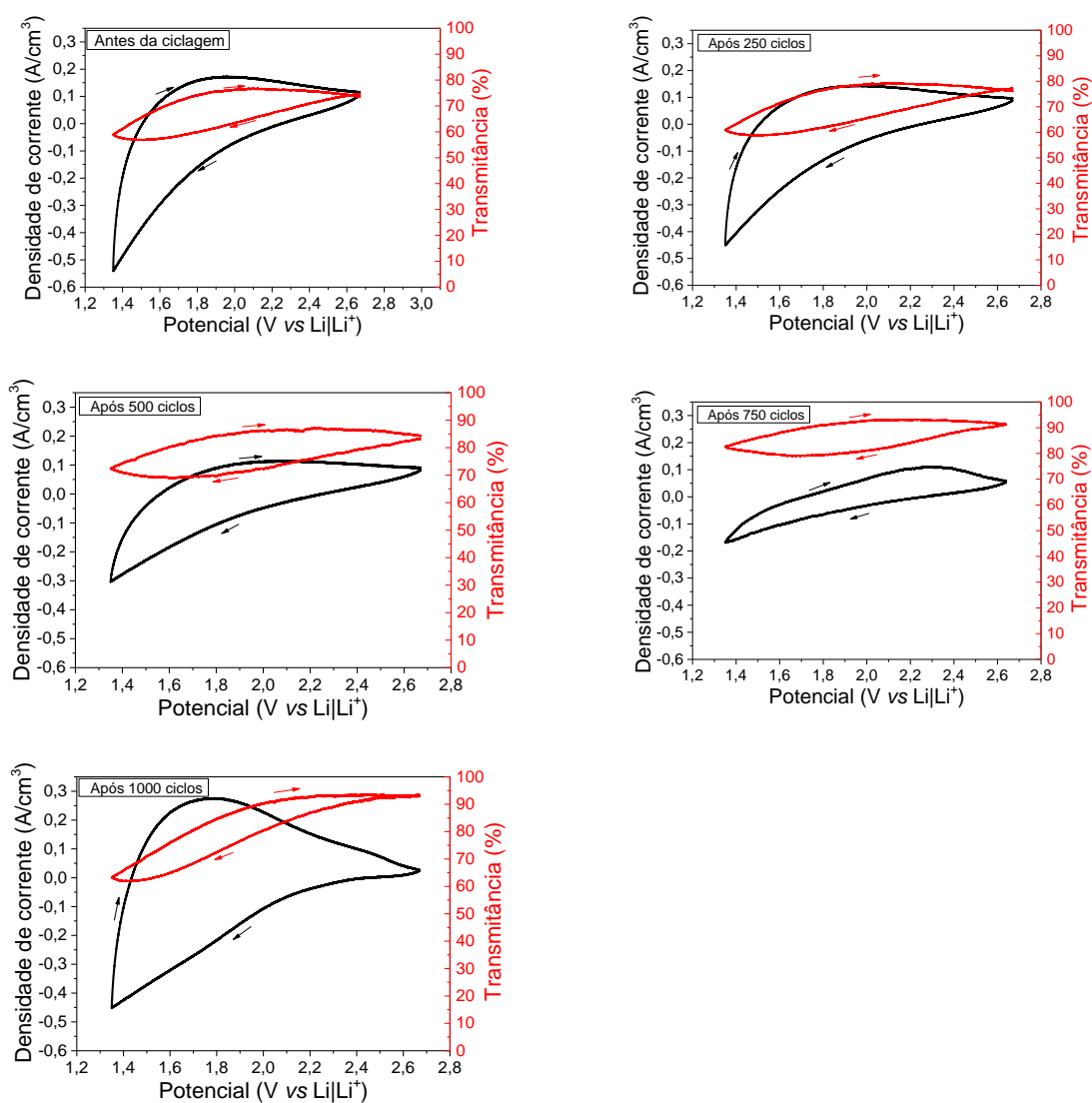
Os voltamogramas mostraram uma excelente reversibilidade eletroquímica no decorrer da ciclagem, ocorrendo o mesmo com o efeito eletrocromico. Exceto o experimento voltamétrico realizado após 250 ciclos que mostrou uma pequena irreversibilidade, diminuindo a densidade de corrente a cada ciclo da voltametria.

Analisando os voltamogramas, nota-se uma diminuição da variação da densidade de corrente conforme se realizou o experimento da ciclagem. Essa diminuição ocorreu até o intervalo de 500 ciclos, após esse intervalo observou-se um aumento na variação da densidade de carga. Esse aumento seguinte ao intervalo da ciclagem de 500 ciclos pode ser devido a um reordenamento da estrutura amorfa do filme apresentando

uma maior quantidade de sítios disponíveis para a intercalação e/ou a liberação de caminhos difusionais no material. Mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga a densidade de corrente variou  $3,38 \text{ A/cm}^3$ , com máximo de  $1,25 \text{ A/cm}^3$  até o mínimo de  $-2,13 \text{ A/cm}^3$ . Sendo que a amostra antes do experimento de ciclagem apresentou uma variação na densidade de corrente de  $5,81 \text{ A/cm}^3$ , com máximo de  $2,35 \text{ A/cm}^3$  até o mínimo de  $-3,46 \text{ A/cm}^3$ .

Para aproximar a medida do equilíbrio cinético, foram realizadas as voltametrias cíclicas com velocidade de varredura mais lenta, de  $1 \text{ mV/s}$ . Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 5.21. Nelas foram realizados três ciclos, variando o potencial entre o potencial de OCV e  $1,35 \text{ V}$  *versus*  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , mas só será apresentado o segundo ciclo.

**Figura 5.21** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da célula *versus*  $\text{Li}|\text{Li}^+$  para a amostra P4, antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de  $1 \text{ mV/s}$ .

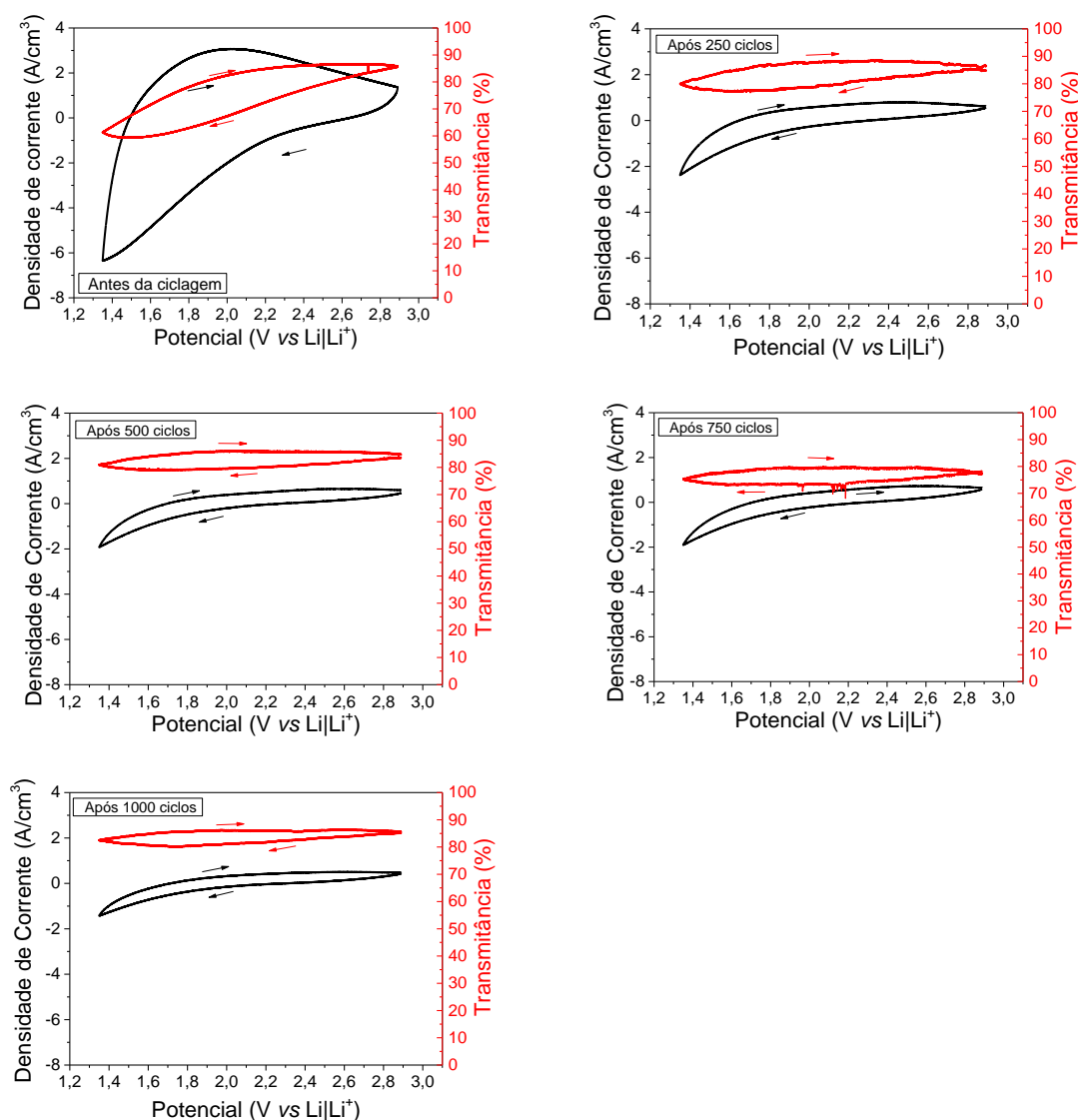


Fonte: A própria autora.

Observa-se que conforme o filme é submetido ao experimento da ciclagem eletroquímica, a densidade de corrente diminui na voltametria cíclica. Esse fenômeno se mostrou parecido com o observado para os experimentos de velocidade de varredura de 10 mV/s. Porém, nota-se uma diminuição na variação da densidade de corrente até o intervalo de 750 ciclos. Após esse intervalo o filme exibe um aumento na sua variação de densidade de corrente. Mesmo após o 1000º ciclo, a variação da densidade de corrente apresentou ser maior do que antes do experimento da ciclagem.

Na Figura 5.22 são mostrados os voltamogramas do filme depositado com  $P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$  mbar, à velocidade de varredura de 10 mV/s, antes e após a ciclagem para as devidas comparações, em conjunto com o efeito electrocrômico correspondente, medido *in situ* pela transmitância óptica, em  $\lambda = 632,8$  nm.

**Figura 5.22** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus* Li|Li<sup>+</sup> para a amostra P5, antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 10 mV/s.

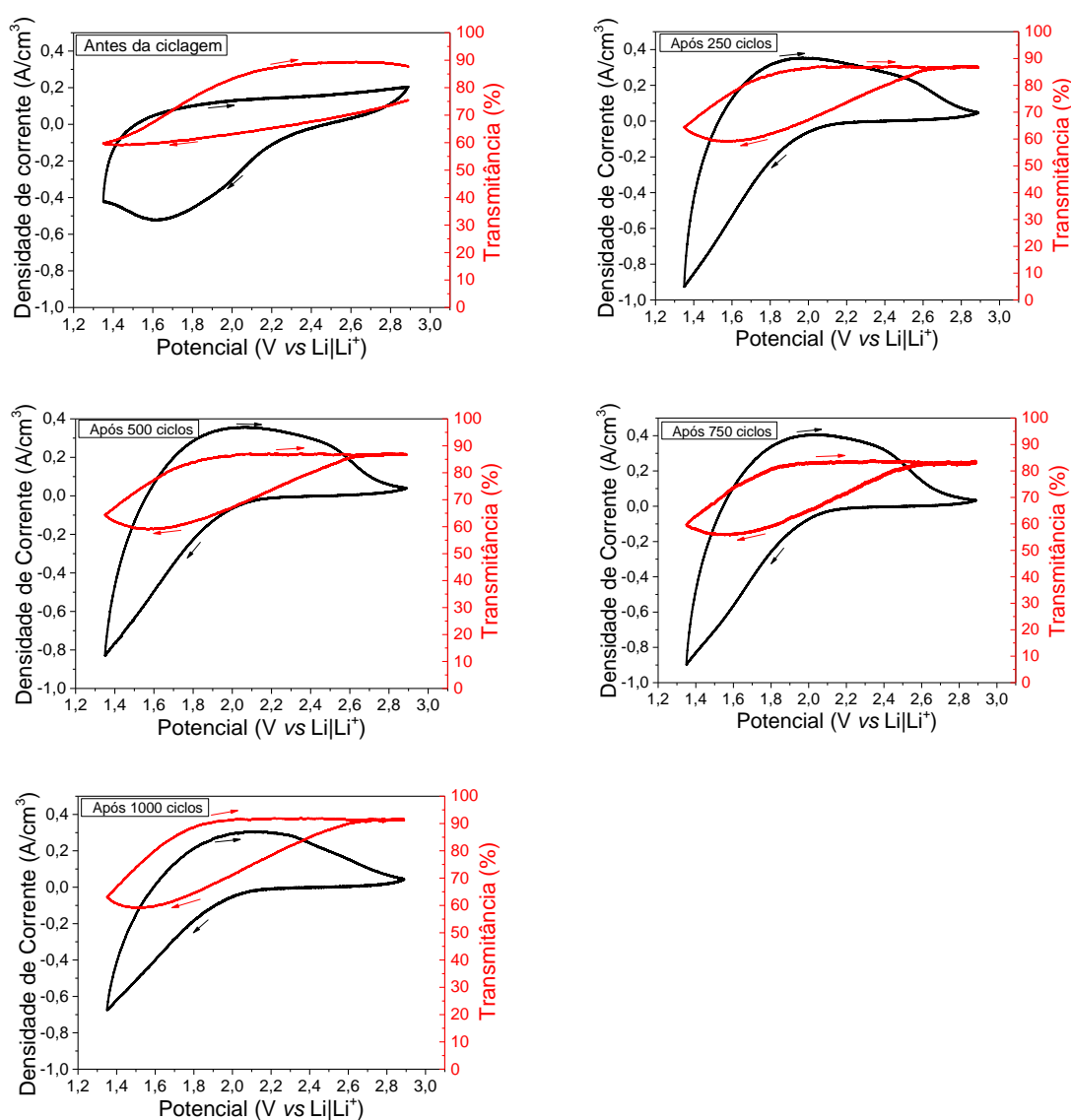


Fonte: A própria autora.

Os voltamogramas se mostraram reversíveis, ocorrendo o mesmo com o efeito electrocrômico. Observa-se uma diminuição da variação da densidade de corrente conforme se realizou o experimento da ciclagem. Portanto, há uma clara perda da reversibilidade a cada intervalos de 250 ciclos.

Também foram realizadas as voltametrias cíclicas com velocidade de varredura mais lenta, de 1mV/s. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 5.23.

**Figura 5.23** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus  $\text{Li}|\text{Li}^+$  para a amostra P5, antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 1 mV/s.



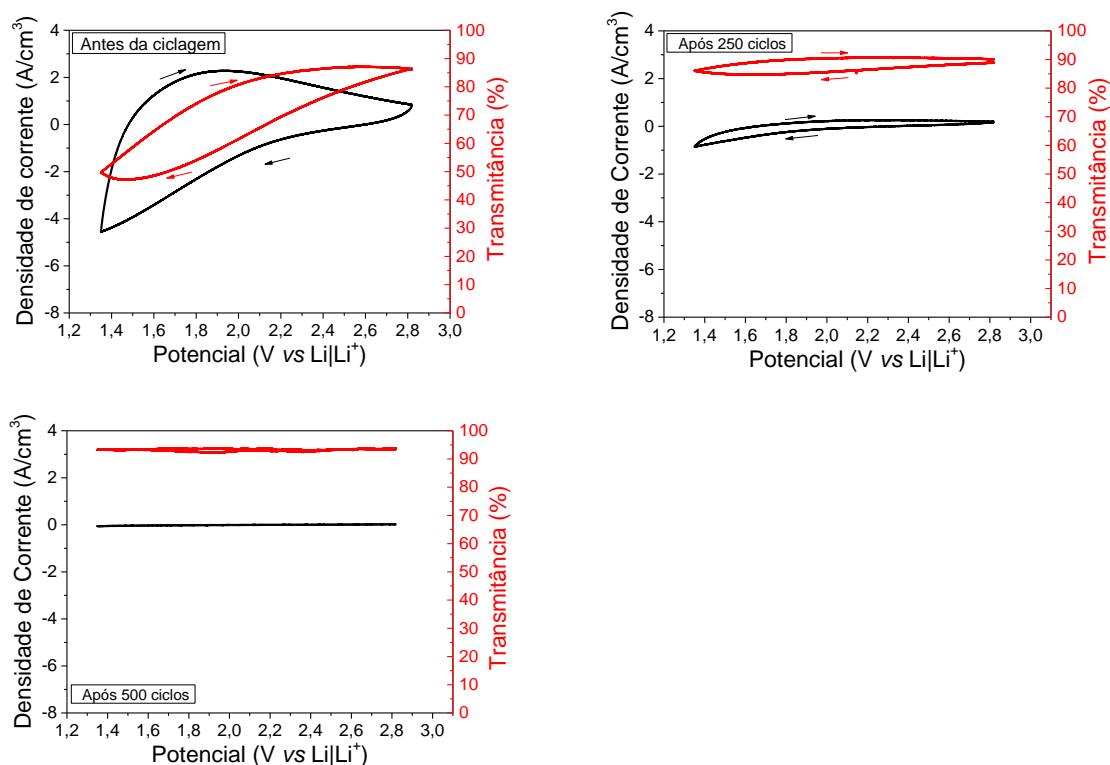
Fonte: A própria autora.

Com essa cinética mais lenta na voltametria, de 1 mV/s, os potenciais eletroquímicos são varridos mais lentamente, ocasionando um intervalo de tempo maior para a ocorrência das reações de intercalação. Sendo assim, observa-se na Figura 5.23 uma maior densidade de corrente em relação a Figura 5.22, que foi realizada em 10 mV/s.

Observa-se na Figura 5.23 que a variação na densidade de corrente aumenta em relação ao experimento realizado antes da ciclagem eletroquímica, tornando-se praticamente inalterada mesmo após 750 ciclos, dando uma leve diminuição após 1000 ciclos. Esse fenômeno se mostrou diferente do observado para os experimentos de velocidade de varredura de 10 mV/s.

Na Figura 5.24 são mostrados os voltamogramas do filme depositado com  $P_{O_2} = 6 \times 10^{-4}$  mbar, à velocidade de varredura de 10 mV/s, antes e após a ciclagem, em conjunto com o efeito eletrocromico correspondente, medido *in situ* pela transmitância óptica, em  $\lambda = 632,8$  nm.

**Figura 5.24** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da célula *versus* Li|Li<sup>+</sup> para a amostra P6, após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 10 mV/s.



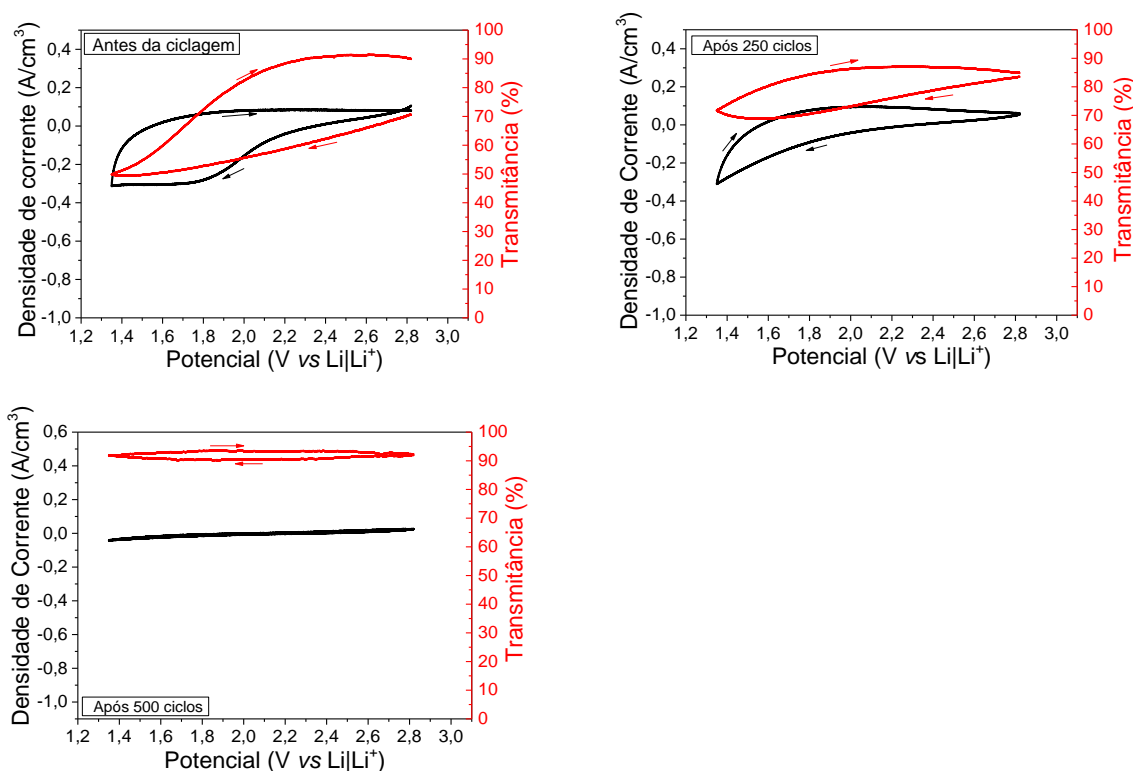
**Fonte:** A própria autora.

Os voltamogramas mostraram-se reversíveis. Entretanto, com o decorrer do experimento da ciclagem nota-se claramente uma diminuição significativa na variação da densidade de corrente, devido à exaustão e a degradação sofrida pela amostra com a

intercalação e extração de íons lítio. Portanto, o filme não conseguiu atingir os 1000 ciclos propostos.

Foram realizadas as voltametrias cíclicas com velocidade de varredura mais lenta, de 1mV/s. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 5.25.

**Figura 5.25** – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus* Li|Li<sup>+</sup> para a amostra P6, antes e após os intervalos de ciclagem. Velocidade de varredura de 1 mV/s.



**Fonte:** A própria autora.

Observa-se na Figura 5.25 uma leve melhora na reversibilidade do filme, após 250 ciclos, com diminuição da velocidade de varredura. Indicando que a cinética da reação influencia nos processos de carga e descarga. Mesmo assim o filme não apresenta uma melhora significativa.

A Tabela 5.7 mostra os valores da variação das transmitâncias ópticas ( $\Delta T$ ), medidas em  $\lambda = 632,8$  nm, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das voltametrias cíclicas mostradas nas Figuras 5.20 a 5.25. São apresentados, também, os valores da densidade de carga ( $\Delta\rho$ ) e das eficiências ópticas.

**Tabela 5.7** – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das voltametrias cíclicas para a amostra P4, P5 e P6, antes e após os intervalos da ciclagem.

<b><math>P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}</math> mbar</b>						
Número de ciclos	$\Delta T$ (%)		$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )		$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)	
	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s
0	17,62	14,89	7,39	8,06	15,74	12,14
250	43,94	15,4	11,12	6,73	26,40	14,55
500	2,30	11,85	1,10	4,82	10,67	13,66
750	11,71	8,7	3,78	2,84	15,60	15,31
1000	13,72	29,77	4,37	7,80	16,87	21,48

<b><math>P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}</math> mbar</b>						
Número de ciclos	$\Delta T$ (%)		$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )		$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)	
	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s
0	24,45	27,84	9,39	9,48	15,22	17,52
250	11,00	28,13	1,79	7,95	19,31	21,30
500	6,53	27,68	1,41	8,94	14,06	18,63
750	6,08	27,92	1,37	6,40	10,81	27,61
1000	5,91	32,78	1,02	8,43	16,27	22,77

<b><math>P_{O_2} = 6 \times 10^{-4}</math> mbar</b>						
Número de ciclos	$\Delta T$ (%)		$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )		$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)	
	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s
0	36,30	40,14	10,10	8,41	23,52	30,51
250	4,07	13,18	1,15	4,23	17,45	17,31
500	0,53	0,43	0,08	0,51	30,78	3,98

**Fonte:** A própria autora.

Analisando os valores da Tabela 5.7 pode-se observar que a maior variação na transmitância (43,94%) foi a do filme P4, decorrente da voltametria cíclica realizada após o intervalo de 250 ciclos, em velocidade de varredura de 10 mV/s. A segunda e a terceira maior variação na transmitância ocorreram para o filme P6 antes do experimento da ciclagem, e foi de aproximadamente 36% e 40%, em velocidade de varredura de 10 e 1 mV/s, respectivamente.

Nota-se que para as amostras P4 e P5, mesmo após serem submetidas a 1000 ciclos, os filmes apresentaram a maior variação de transmitância para uma velocidade de varredura de 1 mV/s, em relação a voltametria realizada antes da ciclagem, de aproximadamente 30% para P4 e 33% para P5.

As maiores eficiências eletrocrômicas foram obtidas para a amostra P6,

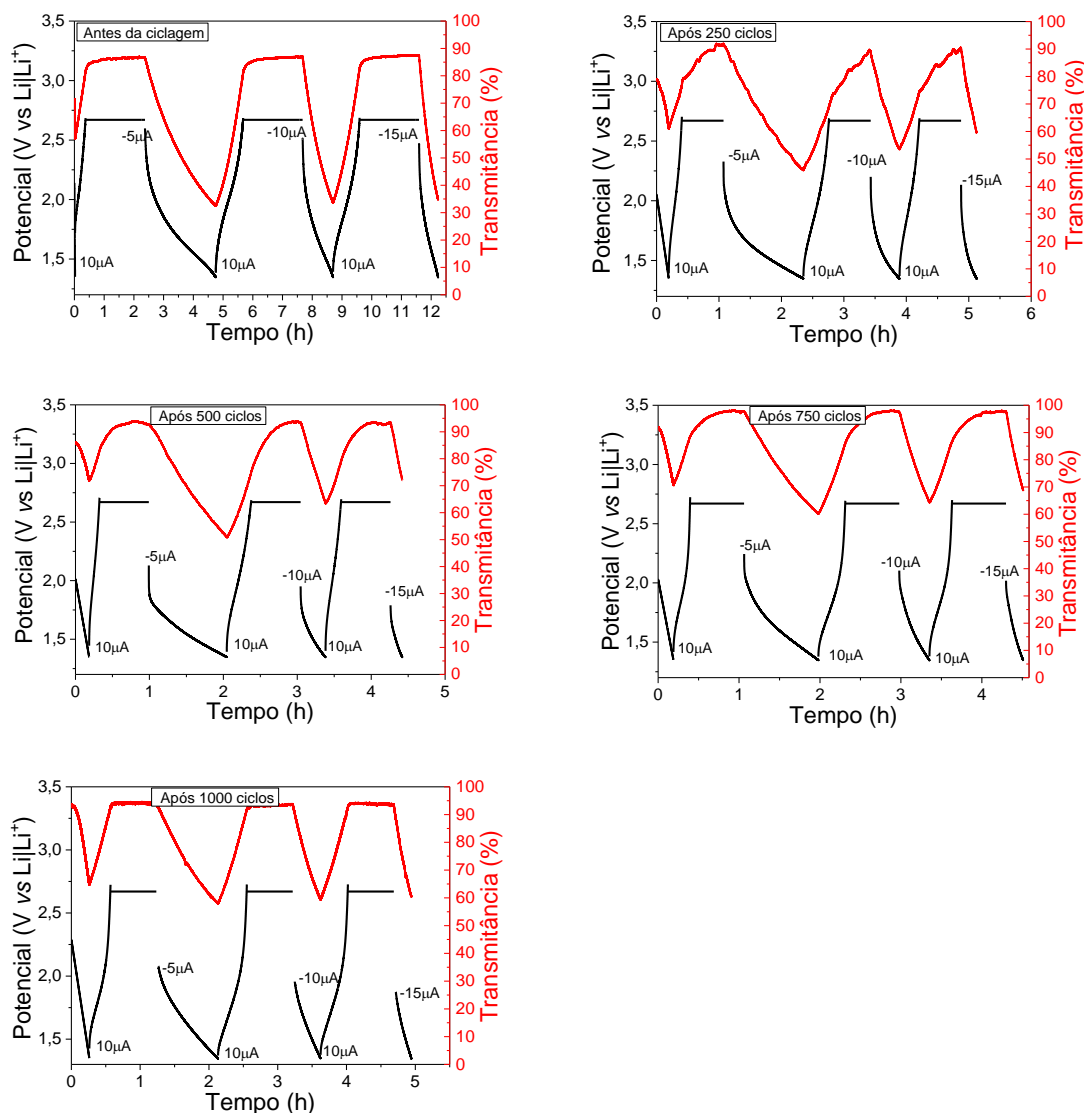
em torno de  $31 \text{ cm}^2/\text{C}$ , após o intervalo de 500 ciclos (com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV/s}$ ) e antes da ciclagem (com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV/s}$ ). Assim, nota-se uma alta eficiência eletrocromica comparada com a literatura (SORAR et al., 2013; YOSHIMURA, MIKI, TANEMURA, 1997). Para as amostras P4 e P5, mesmo após o filme ser submetido a um experimento de ciclagem de 1000 ciclos, ainda observa-se uma alta eficiência eletrocromica.

#### 5.12 CRONOPOTENCIOMETRIA - CRONOAMPEROMETRIA EM 632,8 NM (APÓS A CICLAGEM)

Nesse item serão mostradas as curvas do experimento da cronopotenciometria – cronoamperometria (em  $632,8 \text{ nm}$ ) realizadas após os intervalos de ciclagem (a cada 250 ciclos), tendo como eletrodo de trabalho os filmes transparentes. Lembrando que não foram realizados esses experimentos para as amostras P3 e P4,5, pelos motivos já explicados anteriormente.

Na Figura 5.26 são mostradas as curvas para o filme depositado em  $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  de carga e descarga em função do tempo decorrido do experimento, e as curvas da transmitância óptica em  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ . As curvas mostram a evolução eletroquímica do filme antes e após os intervalos da ciclagem e como este se comporta com diferentes correntes de descarga.

**Figura 5.26** – Potencial da célula (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento para a amostra P4, antes e após os intervalos da ciclagem.



**Fonte:** A própria autora.

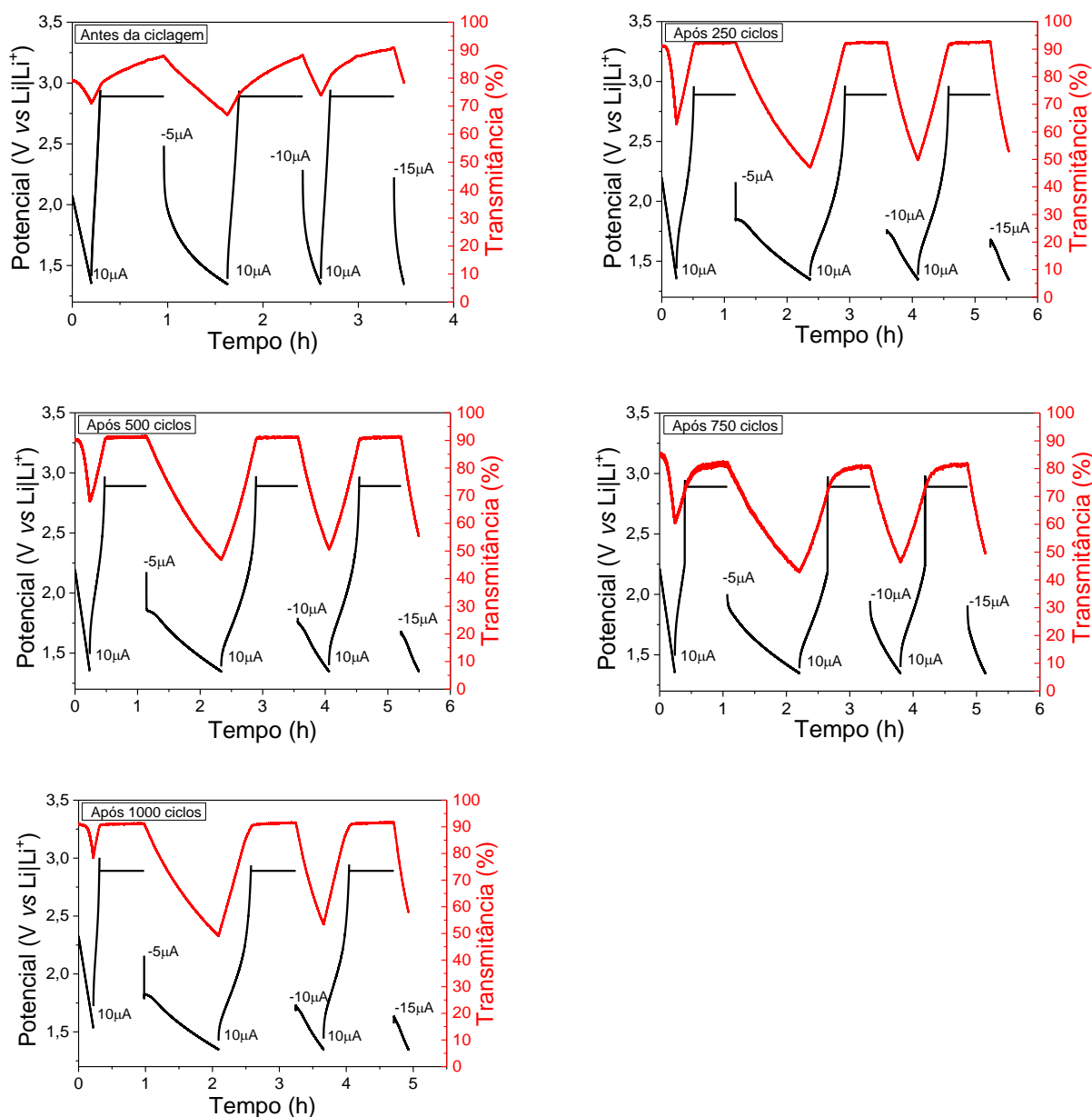
A Figura 5.26 apresenta, durante o processo de intercalação, uma notória diminuição do tempo experimental a cada intervalo do experimento de ciclagem, até o intervalo de 500 ciclos. Após esse intervalo percebe-se que o tempo das descargas pouco se altera. A diminuição do tempo experimental mostra que o filme está retendo uma certa quantidade de íons de lítio, ou seja, está perdendo gradativamente a sua capacidade de carga e descarga. Esse fato se deve, como apresentado anteriormente, às modificações na estrutura amorfa do material.

Também é evidente que a ocorrência do fenômeno de queda ôhmica no primeiro instante do processo de descarga, aumenta a cada intervalo de 250 ciclos. Lembrando que a queda ôhmica está associada a polarização da interface eletrodo-

eletrólito e se torna mais significativa para correntes mais elevadas.

As curvas para o filme depositado em  $P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$  mbar de carga e descarga em função do tempo, acompanhadas das curvas da transmitância óptica em  $\lambda = 632,8$  nm, antes e após os intervalos da ciclagem, para as diferentes correntes de descarga, são mostradas na Figura 5.27.

**Figura 5.27** – Potencial da célula (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento para a amostra P5, antes e após os intervalos da ciclagem.



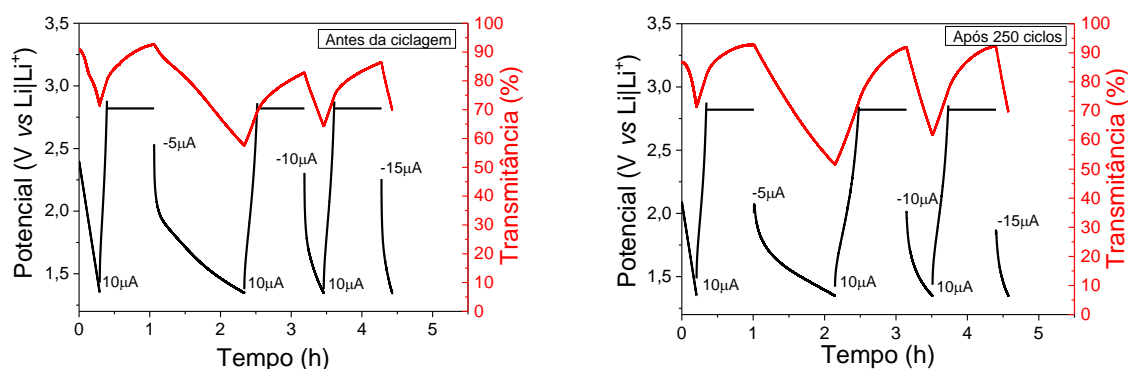
**Fonte:** A própria autora.

Comparando o experimento realizado antes da ciclagem com o experimento após 1000 ciclos nota-se claramente uma diminuição do tempo experimental

durante o processo de intercalação, e também um aumento na variação da transmitância.

As curvas para o filme depositado em  $P_{O_2} = 6 \times 10^{-4}$  mbar de carga e descarga em função do tempo, acompanhadas das curvas da transmitância óptica em  $\lambda = 632,8$  nm, antes e após os intervalos da ciclagem, para as diferentes correntes de descarga, estão na Figura 5.28.

**Figura 5.28** – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento para a amostra P6, antes e após os intervalos da ciclagem.



**Fonte:** A própria autora.

A variação da transmitância aumenta após 250 ciclos, em comparação com o resultado obtido antes da ciclagem. Mas o tempo durante o processo de intercalação não se altera muito ao comparar o experimento antes e após a ciclagem. Além disso, é observado que a queda ôhmica após a ciclagem é mais pronunciada do que a queda antes dos 250 primeiros ciclos.

A Tabela 5.8 mostra os valores da variação das transmitâncias ópticas ( $\Delta T$ ), medidas em  $\lambda = 632,8$  nm, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das cargas e descargas cronopotenciométricas mostradas nos gráficos das Figuras 5.26, 5.27 e 5.28. São apresentados, também, os valores da densidade de carga ( $\Delta\rho$ ) e das eficiências ópticas.

**Tabela 5.8** – Valores da variação da transmitância óptica ( $\Delta T$ ), densidade de carga intercalada nos filmes ( $\Delta\rho$ ) e eficiência óptica ( $\eta$ ), obtidas a partir das descargas cronopotenciométricas para as amostras P4, P5 e P6, antes e após os intervalos de ciclagem.

<b><math>P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}</math> mbar</b>									
Número de ciclos	$\Delta T$ (%)			$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )			$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)		
	-5	-10	-15	-5	-10	-15	-5	-10	-15
	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$
0	53,91	53,17	52,71	36,0	31,0	29,0	11,81	13,34	13,80
250	45,45	35,70	30,56	19,0	14,0	11,0	15,67	15,78	16,34
500	42,82	30,56	21,77	16,0	10,0	7,0	16,56	17,13	16,39
750	37,55	33,45	29,59	14,0	11,0	9,6	15,03	16,51	16,24
1000	36,32	34,15	33,45	13,0	12,0	11,0	16,26	16,44	17,47

<b><math>P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}</math> mbar</b>									
Número de ciclos	$\Delta T$ (%)			$\Delta\rho$ (mC/cm <sup>2</sup> )			$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)		
	-5	-10	-15	-5	-10	-15	-5	-10	-15
	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$
0	21,03	14,22	12,66	10,00	5,70	4,80	11,87	13,41	13,57
250	45,12	42,58	30,80	17,83	14,93	13,19	16,37	17,97	18,48
500	44,21	40,71	35,87	17,93	14,96	12,84	16,07	17,11	16,92
750	39,19	34,21	31,97	17,08	14,41	12,76	16,40	16,62	16,98
1000	42,13	38,22	33,87	16,69	12,50	9,92	16,13	18,76	20,19

<b><math>P_{O_2} = 6 \times 10^{-4}</math> mbar</b>									
Número de ciclos	$\Delta T$ (%)			$\Delta$ (mC/cm <sup>2</sup> )			$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)		
	-5	-10	-15	-5	-10	-15	-5	-10	-15
	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$	$\mu A$
0	35,11	18,66	16,43	19,41	8,30	6,96	10,65	13,34	13,17
250	41,17	30,26	22,78	17,28	11,09	8,03	14,76	15,64	15,33

Fonte: A própria autora.

Analisando os valores da Tabela 5.8 pode-se notar que, em geral, as maiores variações na transmitância, decorrentes das descargas antes e após os experimentos da ciclagem, foram obtidas para a intercalação de íons em uma corrente de  $-5 \mu A$ . Esses valores de transmitância são maiores do que para outros valores de corrente de descarga, pois com uma corrente de  $-5 \mu A$  existe a maior possibilidade de inserção iônica, devido a uma cinética eletroquímica mais lenta, possibilitando um número maior de  $Li^+$  intercalados. Com isso, há um maior número de centros de absorção óptica no material, aumentando, assim, a variação da transmitância.

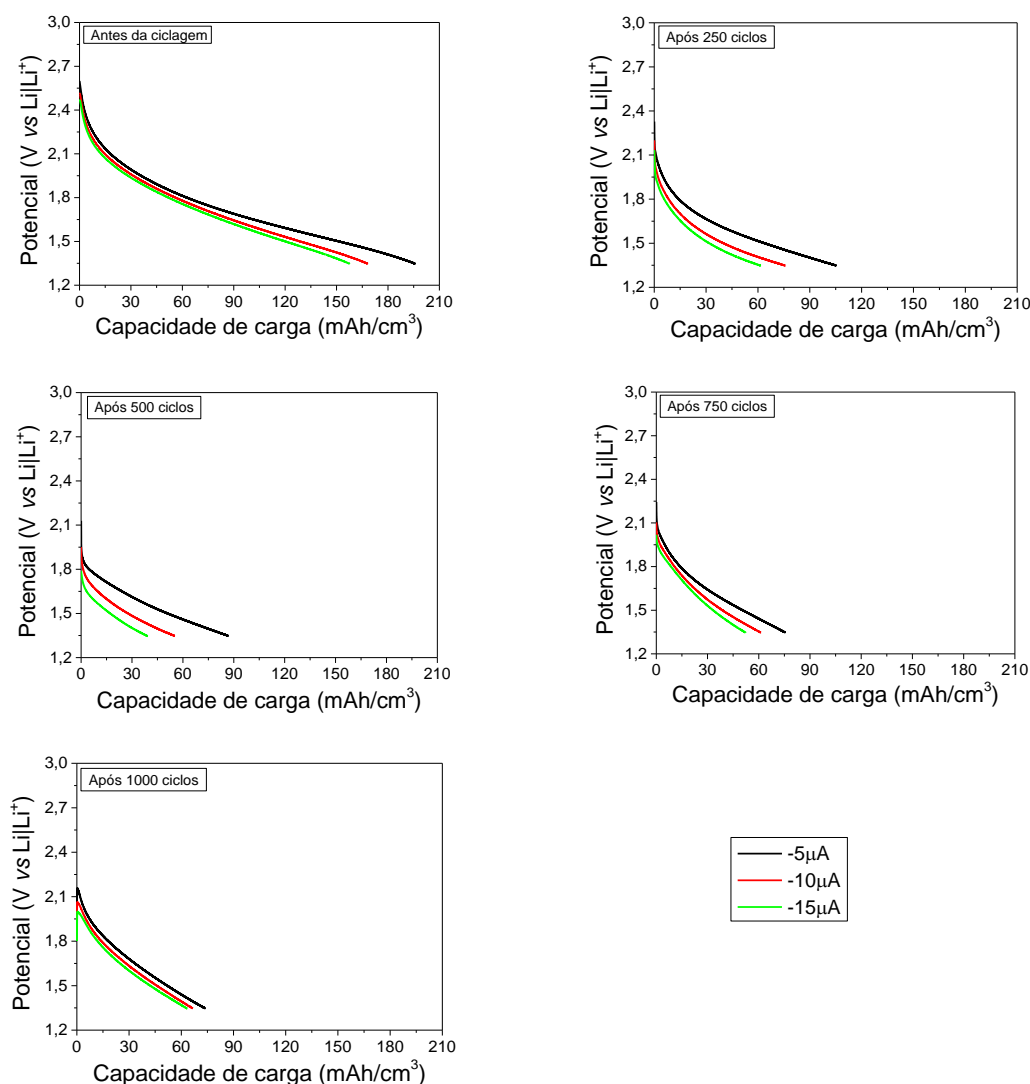
Em uma avaliação geral, observa-se também que conforme se aumenta a

cinética eletroquímica, aumenta-se a eficiência eletrocromica. Isso ocorre tanto antes quanto após a realização dos experimentos da ciclagem. Esse fato pode ser explicado, pois a eficiência eletrocromica depende da variação da transmitância óptica e da carga inserida, para reações com maiores cinéticas eletroquímicas ocorre a intercalação de menos carga, podendo causar assim um aumento na eficiência eletrocromica.

Para as amostras P4, P5 e P6, o valor da eficiência eletrocromica se manteve em torno de  $16 \text{ cm}^2/\text{C}$ . Mesmo após 1000 ciclos, a eficiência eletrocromica possui valores próximos da literatura, para filmes de óxido de titânio, mesmo esses materiais não sendo ciclados tantas vezes (YOSHIMURA, MIKI, TANEMURA, 1997; SORAR et al., 2013).

Na Figura 5.29 são mostradas as curvas de descarga em função da capacidade de carga para o filme depositado em  $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ , antes e após a ciclagem. A capacidade de carga foi obtida pelo produto da corrente aplicada à cela pelo tempo de aplicação normalizado no volume ativo do filme.

**Figura 5.29** – Potencial da célula em função da capacidade de carga para a amostra P4, antes e após a ciclagem.



**Fonte:** A própria autora.

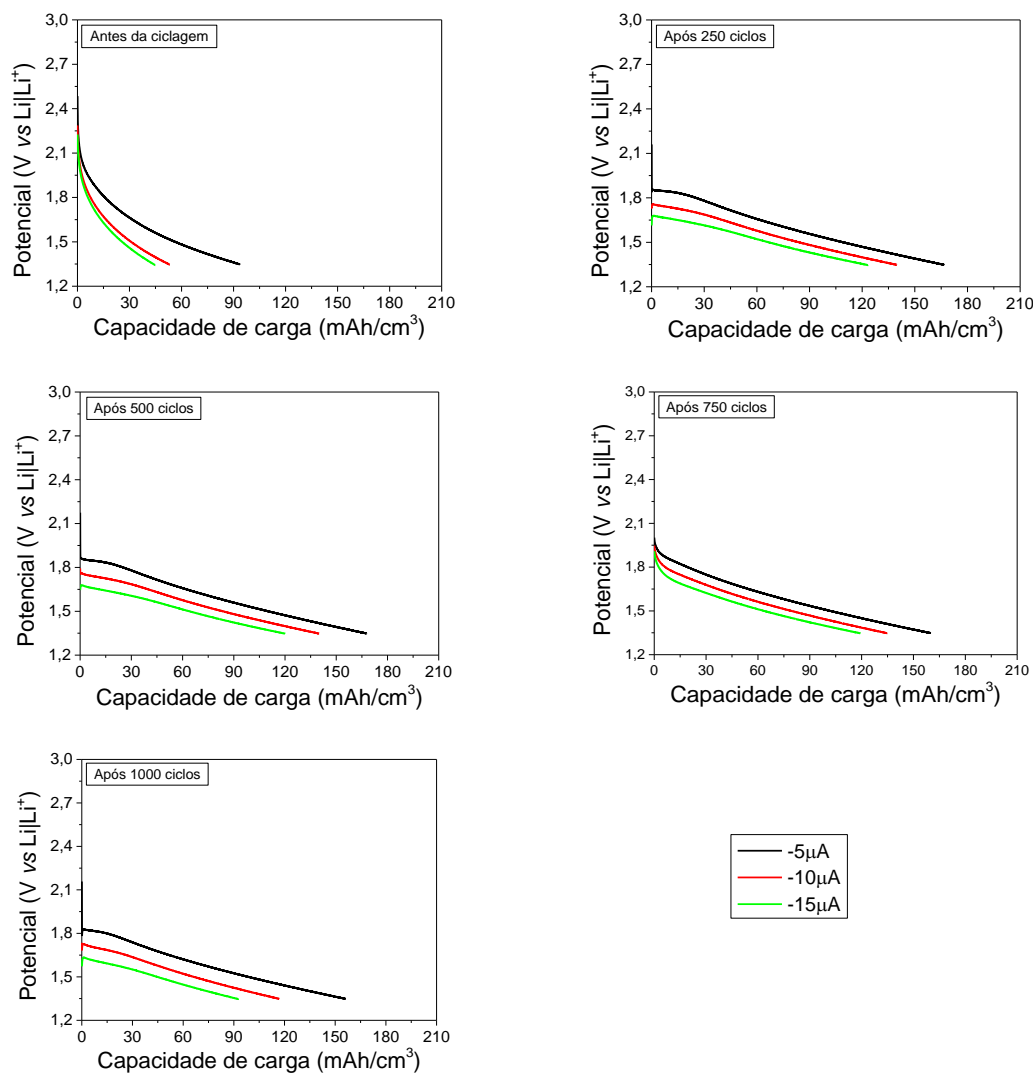
Em todos os experimentos, observa-se que conforme se aumenta a corrente de descarga nota-se uma diminuição da capacidade de carga intercalada. Em correntes de descarga mais baixas, os íons de lítio tem um maior tempo para se difundirem na estrutura do material, assim uma maior quantidade de Li<sup>+</sup> é intercalada.

Considerando uma corrente fixa de -5 μA, percebe-se claramente a diminuição da capacidade de carga do filme a cada intervalo de ciclagem. Antes do experimento da ciclagem (antes dos primeiros 250 ciclos), a amostra apresentou 196 mAh/cm<sup>3</sup> de capacidade de carga, após o 1000º ciclo essa capacidade decaiu para 74 mAh/cm<sup>3</sup>, mostrando que houve uma perda progressiva da capacidade de íons intercalarem na estrutura do filme, de aproximadamente 62%.

As curvas de descarga em função da capacidade de carga para o filme

depositado em  $P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$  mbar, antes e após a ciclagem, são mostradas na Figura 5.30.

**Figura 5.30** – Potencial da cela em função da capacidade de carga para a amostra P5, antes e após a ciclagem.

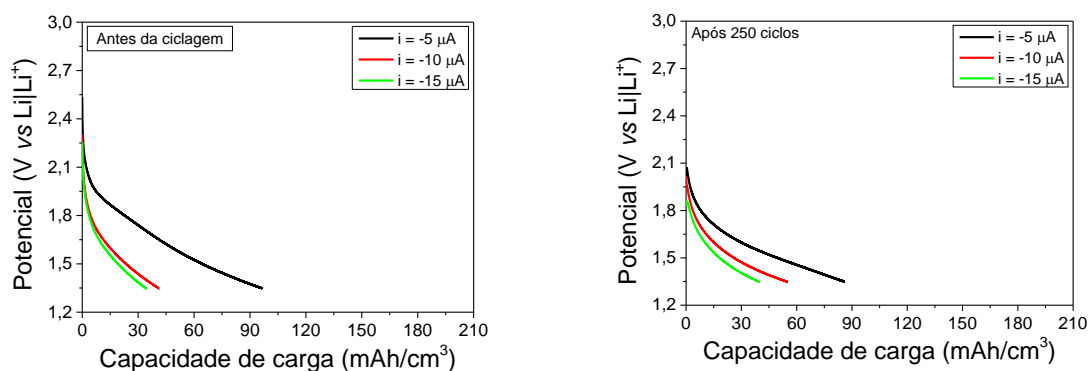


**Fonte:** A própria autora.

Em uma análise geral, em comparação com o experimento realizado antes da ciclagem há uma melhora na capacidade de carga do filme P5 após os primeiros 250 ciclos, não havendo mudança significativa após os ciclos subsequentes. Sendo que mesmo depois de completar 1000 ciclos o filme apresenta uma capacidade de carga em torno de  $160 \text{ mAh/cm}^3$ , considerando uma corrente fixa de  $-5 \mu\text{A}$ .

Estão dispostas na Figura 5.31 as curvas de descarga em função da capacidade de carga para o filme depositado em  $P_{O_2} = 6 \times 10^{-4}$  mbar, antes e após a ciclagem.

**Figura 5.31** – Potencial da célula em função da capacidade de carga para a amostra P6, antes e após a ciclagem.



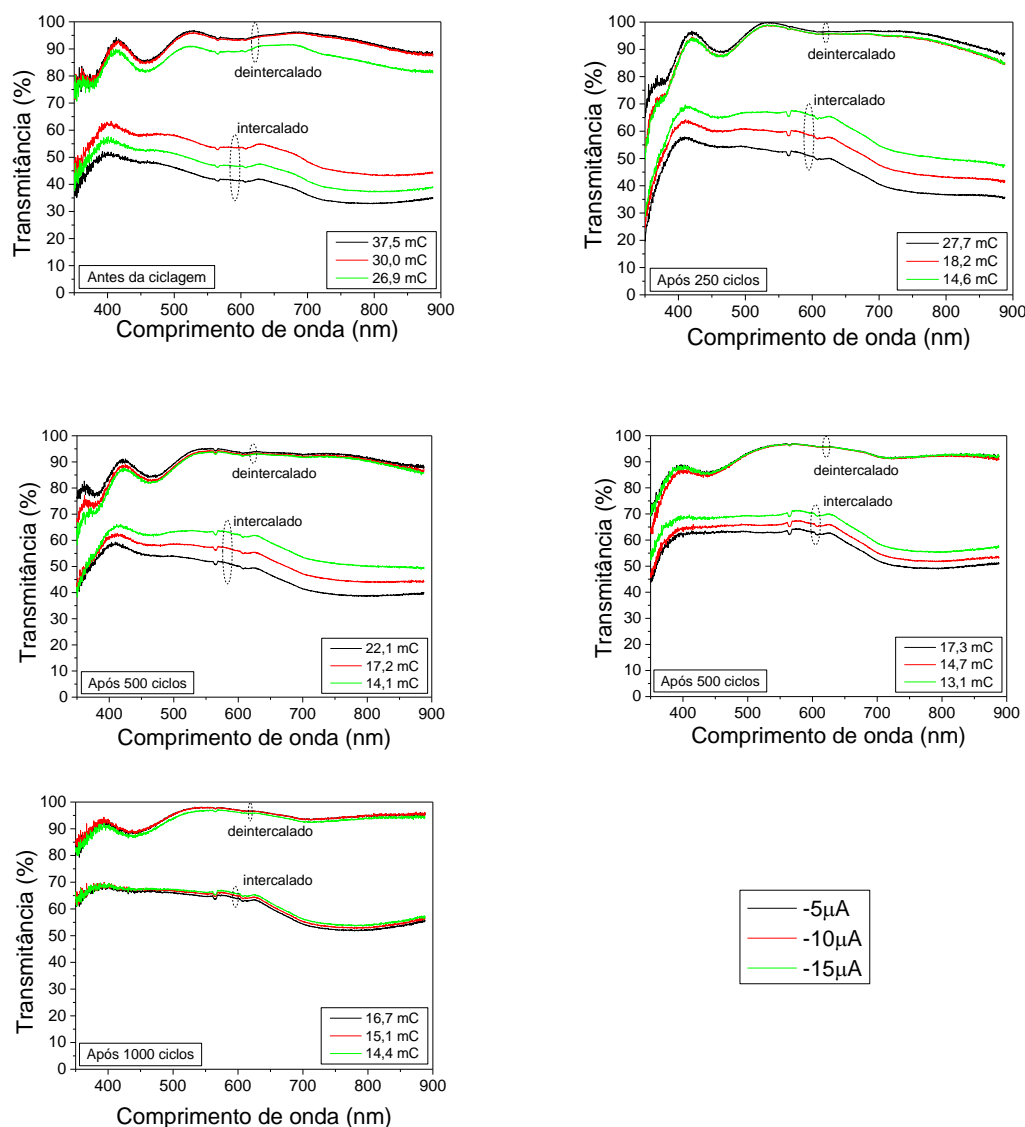
**Fonte:** A própria autora.

Observa-se que a capacidade de carga não teve uma alteração tão significativa após 250 ciclos. Ao considerar uma corrente fixa de  $-5 \mu\text{A}$ , nota-se que houve uma perda de capacidade de carga de aproximadamente 10%, em relação a capacidade antes do experimento da ciclagem.

### 5.13 ESPECTROELETROQUÍMICA (APÓS A CICLAGEM)

Os espectros para a amostra depositada com pressão parcial de oxigênio igual a  $4 \times 10^{-4}$  mbar obtido a partir do experimento da espectroeletroquímica, antes e após os sucessivos ciclos no experimento da ciclagem, estão na Figura 5.32. O intervalo de comprimento de onda da luz utilizado para verificar o comportamento óptico frente à intercalação de íons de lítio foi de 350 nm a 900 nm. São indicadas as curvas obtidas quando o filme estava intercalado e deintercalado, e também as respectivas quantidades de carga para a intercalação.

**Figura 5.32** – Transmitância óptica em função do comprimento de onda para a amostra P4, antes e após a ciclagem.



**Fonte:** A própria autora.

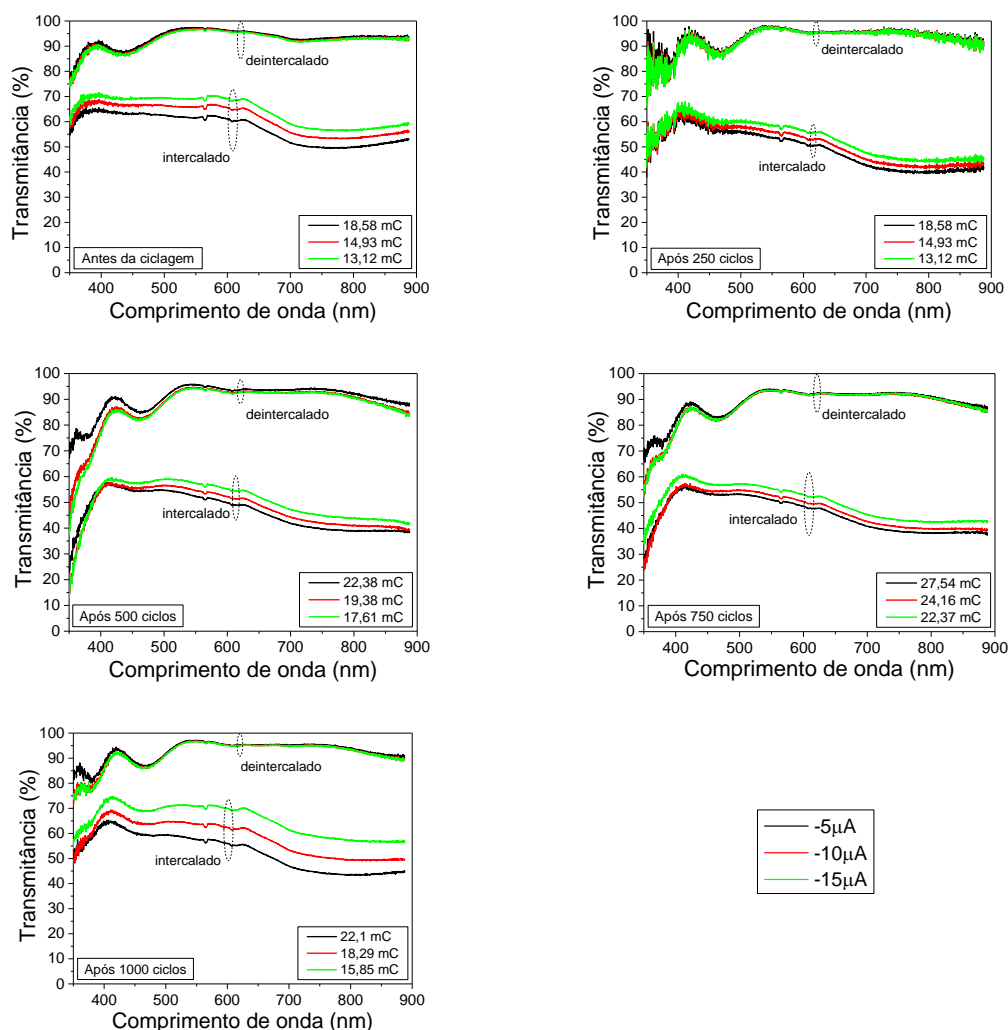
Analisando a Figura 5.32 nota-se que antes dos experimentos da ciclagem, o filme apresentou uma maior quantidade de carga intercalada. Isso pode ser explicado por uma maior disponibilidade de sítios para a intercalação de  $\text{Li}^+$ . Comparando os resultados obtidos antes e após os experimentos da ciclagem, percebe-se que conforme diminui-se a quantidade de carga intercalada, diminuindo assim a variação da transmitância óptica. Esse fenômeno ocorre devido a diminuição da criação de centros de absorção óptica no material. Desta forma, após 1000 ciclos, a cinética da reação parece não interferir mais na quantidade de carga intercalada, isso se deve muito possivelmente ao desgaste da estrutura do material, indisponibilizando sítios e/ou caminho de difusão de íons de lítio.

Analisando as curvas de transmitância, pode-se perceber que, para o estado claro, há um efeito de interferência óptica na região do visível entre 400 e 500 nm, enquanto que para o estado colorido esse efeito é menos evidenciado. Essa interferência é devido às múltiplas reflexões que ocorrem no filme. Conforme se aumenta o coeficiente de absorção do material, intercalando íons de lítio, o filme deixa de apresentar essas múltiplas reflexões. Esse aumento no coeficiente de absorção óptica pode ser explicado pela criação de centros de absorção no material, conforme mencionado anteriormente.

A variação da transmitância óptica, para  $\lambda = 550$  nm, antes do experimento da ciclagem eletroquímica, foi de aproximadamente 53%, após o 1000º ciclo essa variação diminuiu para 33%. Lin et al. (LIN, CHEN, WANG, 2008) descreve uma variação de aproximadamente 9,6% na transmitância, em  $\lambda = 550$  nm, com a inserção de  $\text{Li}^+$  em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, depositados pela técnica de *spin-coated* e posteriormente tratados termicamente a 300 °C. Wang e Lin (WANG, C. M.; LIN, 2006) ao depositarem filmes de  $\text{TiO}_2$ , nas fases anatase e rutilo, por *RF magnetron sputtering* obtiveram uma variação da transmitância óptica de 22% e uma eficiência eletrocromica de 4,5  $\text{cm}^2/\text{C}$ , também para  $\lambda = 550$  nm. Triana et al. (TRIANA, GRANQVIST, NIKLASSON, 2014) depositou filmes finos de óxido de titânio amorfo por *DC reactive magnetron sputtering*, com a inserção de íons  $\text{Li}^+$  na estrutura do material obteve uma variação de aproximadamente 51% na transmitância óptica de filmes de  $\text{a-TiO}_{1,87}$  de aproximadamente 50% para filmes de  $\text{a-TiO}_2$ .

Os espectros para a amostra depositada com pressão parcial de oxigênio igual a  $5 \times 10^{-4}$  mbar obtido a partir do experimento da espectroeletroquímica, antes e após os sucessivos ciclos no experimento da ciclagem, estão na Figura 5.33. Estão indicadas as curvas obtidas quando o filme estava intercalado e deintercalado, e as respectivas quantidades de carga para a intercalação.

**Figura 5.33** – Transmitância óptica em função do comprimento de onda para a amostra P5, antes e após a ciclagem.



**Fonte:** A própria autora.

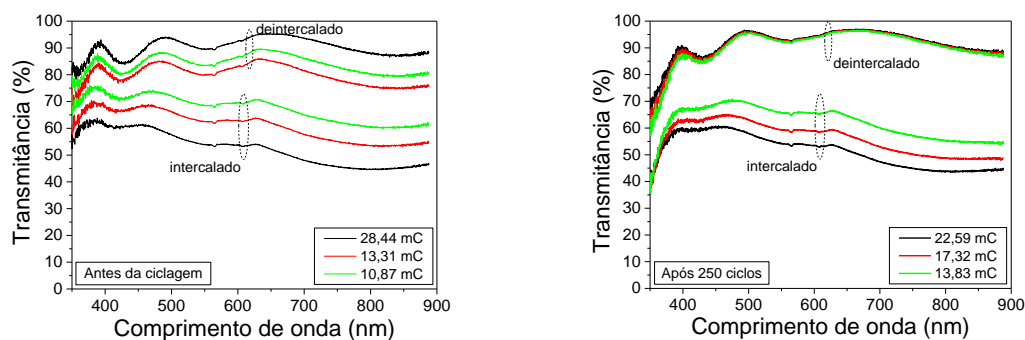
Comparando os resultados antes e após os primeiros 250 ciclos não houve variação na quantidade de carga intercalada, mas houve aumento na variação da transmitância do filme. Após os primeiros 500 ciclos houve um aumento na quantidade de carga intercalada, não se alterando significativamente após 1000 ciclos, em comparação a corrente de descarga fixa em  $-5 \mu\text{A}$ .

A variação da transmitância óptica, para  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , considerando a corrente de descarga de  $-5 \mu\text{A}$ , antes do experimento da ciclagem eletroquímica, foi de aproximadamente 35%, e após o 1000º ciclo essa variação foi em torno de 39%. Portanto, o filme P5 se mostrou muito estável na sua variação de transmitância, mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga.

Para a amostra P6 os espectros obtidos a partir do experimento da espectroeletroquímica, antes e após os sucessivos ciclos no experimento da ciclagem,

estão dispostos na Figura 5.34. São indicadas as curvas obtidas quando o filme estava intercalado e deintercalado, e as suas respectivas quantidades de carga para a intercalação.

**Figura 5.34** – Transmitância óptica em função do comprimento de onda para a amostra P6, antes e após a ciclagem.

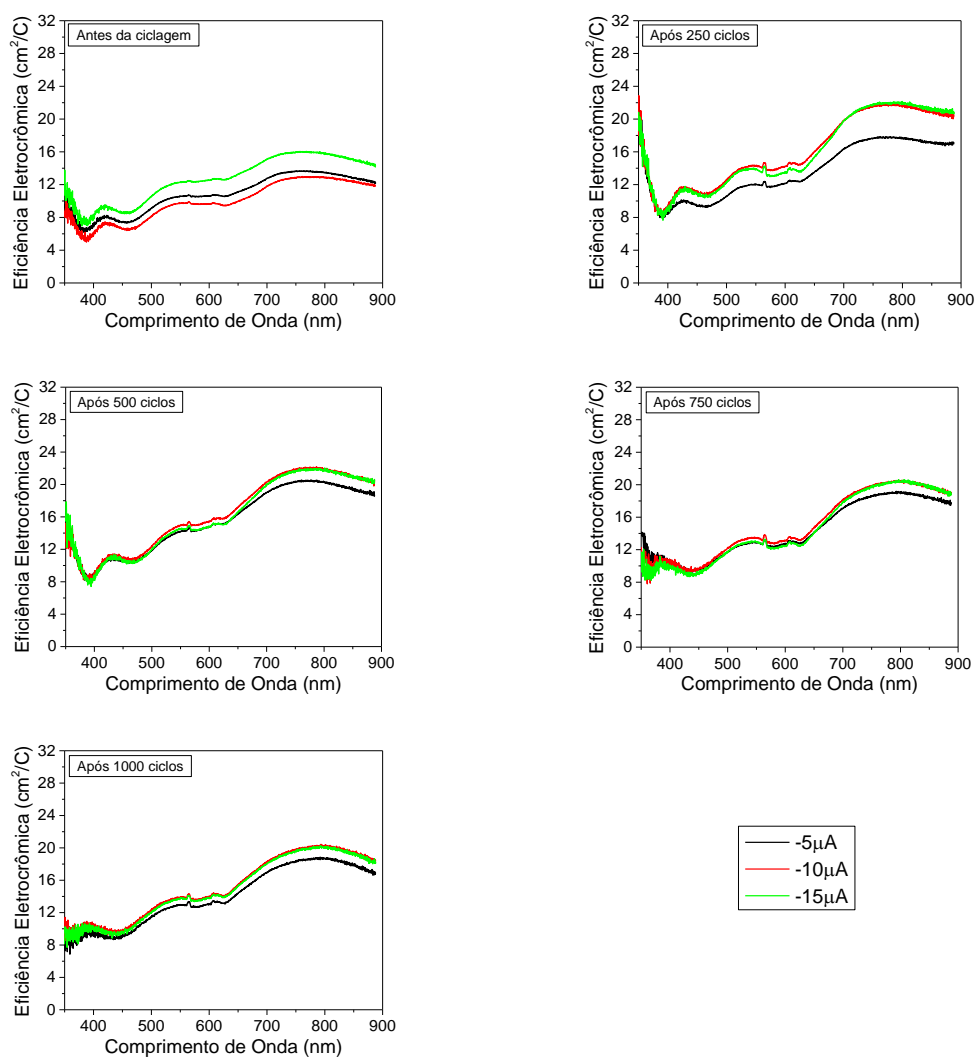


**Fonte:** A própria autora.

Analisando a Figura 5.34 observa-se que houve uma pequena diminuição na quantidade de carga intercalada, considerando a corrente de  $-5 \mu\text{A}$ , comparando o experimento realizado antes e após os 250 ciclos. Ao considerar a corrente de descarga de  $-5 \mu\text{A}$ , a variação na transmitância óptica do filme P6, em  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , foi em torno de 35% (antes do experimento da ciclagem eletroquímica) e de aproximadamente 40% (após 250 ciclos). Mostrando-se, assim, estável na sua variação da transmitância, mesmo após sucessivos ciclos de carga e descarga.

Os gráficos da Figura 5.35 mostram as eficiências eletrocromáticas espectrais na intercalação na faixa de 350 a 900 nm, para o filme depositado com  $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ , antes e após o experimento da ciclagem.

**Figura 5.35** – Eficiência electrocrômica em função do comprimento de onda para a amostra P4, antes e após a ciclagem.

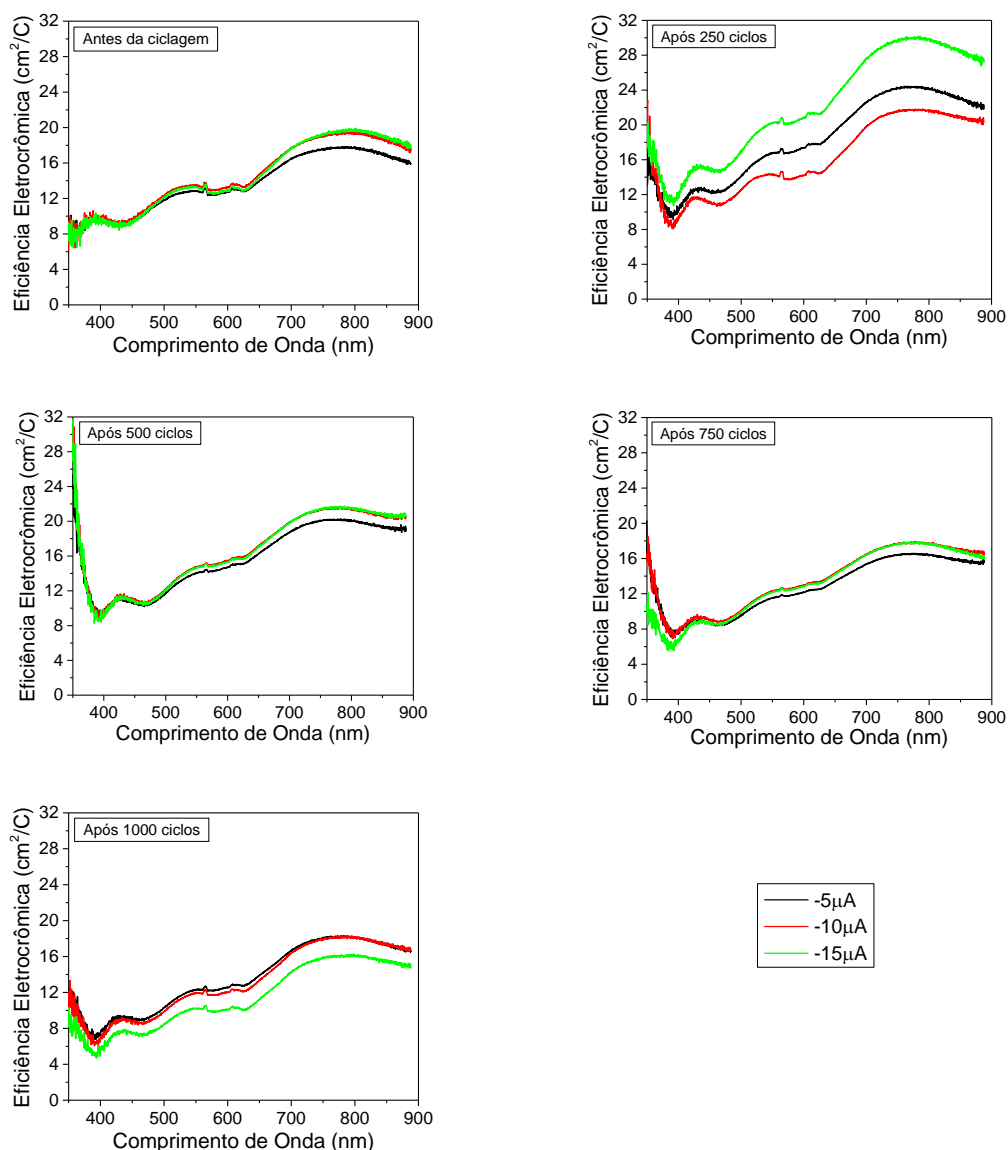


**Fonte:** A própria autora.

Analisando os resultados obtidos, observa-se, para  $\lambda = 550$  nm, que não houve uma grande variação na eficiência electrocrômica com o decorrer da ciclagem electroquímica. O maior valor de eficiência electrocrômica foi observado, em  $\lambda = 550$  nm, após o 500º ciclo, e foi de aproximadamente  $14 \text{ cm}^2/\text{C}$ .

As eficiências electrocrômicas espectrais para o filme depositado com  $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-4}$  mbar, antes e após o experimento da ciclagem, estão na Figura 5.36.

**Figura 5.36** – Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda para a amostra P5, antes e após a ciclagem.

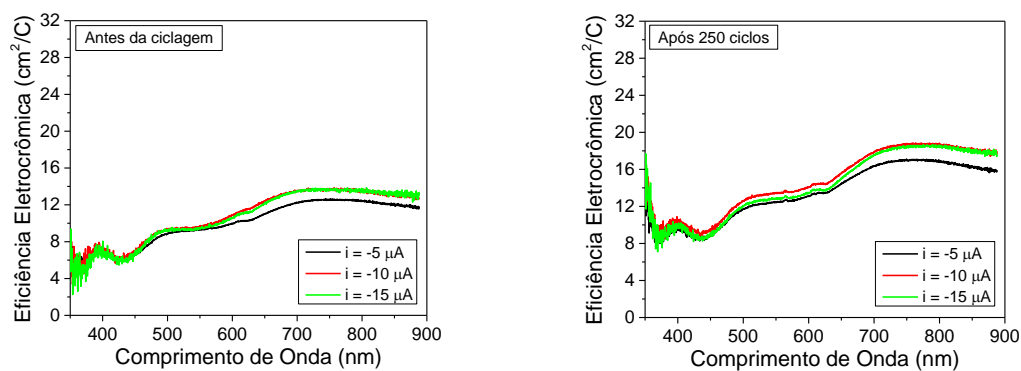


**Fonte:** A própria autora.

Observando as curvas da Figura 5.36, nota-se que não há variação da eficiência eletrocromica após 1000 ciclos, ao se comparar com a eficiência obtida antes do experimento da ciclagem eletroquímica. O valor se mantém em torno de 13 cm<sup>2</sup>/C, para  $\lambda = 550$  nm. O experimento realizado após os primeiros 250 ciclos foi o que apresentou a maior eficiência eletrocromica, de aproximadamente 17 cm<sup>2</sup>/C, 14 cm<sup>2</sup>/C e 20 cm<sup>2</sup>/C, para as correntes de descarga de -5, -10 e -15 μA, respectivamente, em  $\lambda = 550$  nm.

As eficiências eletrocromicas espectrais para o filme depositado com  $P_{O_2} = 6 \times 10^{-4}$  mbar, antes e após o experimento da ciclagem, estão na Figura 5.37.

**Figura 5.37** – Eficiência electrocrômica em função do comprimento de onda para a amostra P6, antes e após a ciclagem.



**Fonte:** A própria autora.

Comparando os resultados obtidos antes e após os experimentos da ciclagem electroquímica, percebe-se que há um aumento na eficiência electrocrômica após os 250 ciclos, de aproximadamente 9 cm<sup>2</sup>/C para 12 cm<sup>2</sup>/C, em  $\lambda = 550$  nm.

## CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado, as propriedades optoeletrônicas de filmes amorfos de óxido de titânio depositados em diferentes concentrações de O<sub>2</sub>/Ar são estudadas. Sendo a principal colaboração o estudo do efeito electrocrômico antes e após intervalos de ciclagem electroquímica, até completar 1000 ciclos.

Os filmes finos de óxido de titânio foram depositados pela técnica de pulverização catódica reativa, utilizando uma fonte *magnetron* para induzir o bombardeamento do alvo. As deposições foram realizadas em uma câmara de vácuo variando-se as pressões parciais de oxigênio entre 0 e 6 x 10<sup>-4</sup> mbar. As amostras então foram submetidas às caracterizações estruturais, elementares e optoeletrônicas.

A composição elementar dos filmes foi obtida pela técnica IBA e mostrou que as amostras eram formadas basicamente de titânio e oxigênio, apresentando uma concentração de hidrogênio e carbono. A quantidade desses elementos presente nos filmes depende da pressão parcial de oxigênio. Esses elementos também foram caracterizados pela técnica de FTIR, mostrando estiramentos O-H e C-H. A partir desses resultados foi construído um modelo para se estimar a estequiometria dos filmes. Foi possível concluir que a quantidade absoluta de hidrogênio está diretamente relacionada com o número de vacâncias de oxigênio na estrutura do filme. Essa quantidade de vacâncias diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio na deposição, diminuindo a quantidade de hidrogênio. Desse modo, o aumento da pressão parcial de oxigênio conduz a formação de um filme de óxido de titânio com uma estequiometria em torno de TiO<sub>2</sub>.

Os difratogramas de raios X mostraram que os filmes eram amorfos ou possuíam uma estrutura nanocristalina. Um único pico referente ao óxido de titânio foi observado para as amostras depositadas com pressão parcial de 0 e 1 x 10<sup>-4</sup> mbar, em 2θ = 34,9° e 35° referentes ao TiO<sub>0,5</sub> TiO<sub>1,5</sub>, condizente com a estequiometria estimada a partir do modelo proposto.

Pela caracterização óptica foi possível analisar que as amostras apresentaram-se opacas quando depositadas com pressões parciais de oxigênio de 0 a 2 x 10<sup>-4</sup> mbar, enquanto que as amostras depositadas entre 3 e 6 x 10<sup>-4</sup> mbar mostraram ser transparentes. O aspecto opaco das amostras depositadas com baixa pressão parcial de oxigênio se deve à grande quantidade de hidrogênio na sua estrutura. À medida que aumenta a pressão parcial, o número de vacâncias de oxigênio nos filmes diminui, reduzindo a quantidade de hidrogênio e as películas tornam-se transparentes. Para as

amostras transparentes o índice de refração foi de aproximadamente 2,2 e a energia de *gap* variou em torno de 3,0 eV.

Pela técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) observou-se que os filmes possuem característica amorfa. E, em termos de valores absolutos do coeficiente de difusão, as amostras apresentaram valores condizentes com os encontrados na literatura, e observou-se que o coeficiente de difusão dos filmes apresentaram valores distintos (entre  $9,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $9,6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), mas sem uma definida dependência com a pressão parcial de oxigênio.

Durante a realização dos experimentos optoeletróquímicos, as amostras depositadas em pressões parciais de oxigênio de 3, 4,5 e  $6 \times 10^{-4}$  mbar não conseguiram completar a ciclagem eletroquímica de 1000 ciclos. Isso pode ser atribuído à degradação dos filmes pelos consecutivos processos de intercalação e extração de íons da estrutura do material. Por outro lado, os filmes depositados em 4 e  $5 \times 10^{-4}$  mbar concluíram a ciclagem eletroquímica estabelecida.

Com os resultados obtidos antes e após os experimentos da ciclagem percebeu-se que conforme se diminui a quantidade de carga intercalada, também se diminui a variação da transmitância óptica. Esse fenômeno ocorre devido à diminuição da criação de centros de absorção óptica do tipo *small polaron* no material.

De modo geral, mesmo após 1000 ciclos os filmes mantiveram as suas propriedades eletrocromáticas. Além disso, os valores obtidos da eficiência eletrocromática foram próximos aos encontrados na literatura para materiais submetidos a poucos ciclos de carga e descarga. Observou-se, ainda, que a eficiência eletrocromática possui valores muitas vezes maiores do que os obtidos antes da ciclagem. O filme depositado em  $4 \times 10^{-4}$  mbar foi o que apresentou maior contraste óptico (variação na transmitância) e a maior capacidade de carga.

O desempenho opto-eletróquímico dos eletrodos não mantém um padrão no decorrer da ciclagem eletroquímica, possivelmente devido ao fato do filme ser amorfo e possibilitar uma alteração na sua estrutura e na disponibilidade de sítios e/ou caminho de difusão de íons de lítio. Mesmo não mantendo um padrão em relação as diferentes pressões parciais de oxigênio, os filmes que suportaram a ciclagem mantiveram-se estáveis.

Por todas essas razões acredita-se que este trabalho tenha produzido resultados importantes dentro do estudo das propriedades opto-eletróquímicas de filmes finos. Por outro lado, naturalmente, novas questões são levantadas, para as quais seriam

necessários outros enfoques ou metodologias experimentais para a complementação do trabalho.

## TRABALHOS FUTUROS

O estudo apresentado nesta tese de doutorado mostrou-se bastante amplo e interessante, abrindo mais possibilidades nos estudos referentes a filmes finos de  $\text{TiO}_x$ , visto sua grande variedade de aplicações, deixando assim um bom leque de opções para trabalhos futuros. Abaixo são listadas algumas sugestões para continuação dos estudos conduzidos neste trabalho:

- realizar tratamento térmico após a deposição em diferentes atmosferas, como argônio e oxigênio, com o objetivo de analisar as propriedades estruturais e opto-eletroquímicas desses filmes.

- determinação da estrutura eletrônica e estequiometria desses filmes pela técnica de XPS, para comprovar a formação de estados de *gap* intermediário através da incorporação de hidrogênio na amostra.

- realizar um estudo detalhado da atividade fotocatalítica dos filmes opacos.

Além disso, esta tese de doutorado é de grande importância visto a chegada de um equipamento de *sputtering* na Universidade Estadual de Londrina. Assim, a partir dela a Universidade Estadual de Londrina abre um caminho para o estudo desta técnica de deposição, dando continuidade a este trabalho. Desta forma, pode-se reproduzir os resultados obtidos nesta tese e ampliar o estudo, até de outros materiais. Aumentando, assim, a produção de artigos nesta área de estudo, e com isso engrandecendo o conhecimento da comunidade científica.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-AZIZ, M. M.; YAHIA, I. S.; WAHAB, L. A.; FABEL, M.; AFIFI, M.A. Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8163–8170, 2006.
- ABREU, C. P. **Deposição e caracterização óptica e morfológica de filmes finos de TiO<sub>x</sub> depositados por sputtering RF**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- AÏNOUCHE, L.; HAMADOU, L.; KADRI, A.; BENBRAHIM, N. BRADAI, D. Ti<sup>3+</sup> states induced band gap reduction and enhanced visible light absorption of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Effect of the surface solid fraction factor. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 151, p. 179-190, 2016.
- ALEV, O.; SENNIK, E.; KILINÇ, N.; ÖZTÜRK, Z. Z. Gas sensor application of hydrothermally growth TiO<sub>2</sub> nanorods. **Procedia Engineering**, v. 120, p. 1162–1165, 2015.
- ALMEIDA, E. O. **Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- ARCONADA, N.; CASTRO, Y.; DÚRAN, A. Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1–2, p. 101–107, 2010.
- ARVIZU, M.A.; TRIANA, C.A.; STEFAVOV, B.I.; Granqvist, C.G.; NIKLASSON, G.A. Electrochromics in sputter-deposited W-Ti oxide filmes: Durability enhancement due to Ti. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 125, p. 184-189, 2014.
- ASANUMA, T.; MATSUTANI, T.; LIU, C.; MIHARA, T.; KIUCHI. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11 I, p. 6011–6016, 2004.
- ATANASSOV, G.; THIELSCH, R.; POPOV, D. Optical properties of TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> thin films deposited by electron beam evaporation. **Thin Solid Films**, v. 223, p. 288–292, 1993.
- BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J. P.; WILLMAN, P. Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO<sub>2</sub> by impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 17, p. 4952–4959, 2010.
- BALLY, A. **Electronic properties of nanocrystalline titanium dioxide thin films**. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.
- BEZRODNA, T.; PUCHKOVSKA, G.; SHYMANOVSKA, V.; BARAN, J.; RATAJCZAK, H. IR-analysis of H-bonded H<sub>2</sub>O on the pure TiO<sub>2</sub> surface. **Journal of Molecular Structure**, v. 700, n. 1–3, p. 175–181, 2004.
- BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T. Characterization of thin films by low incidence X-ray diffraction. **Crystal Structure Theory and Applications**, v. 1, p. 35–39, 2012.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.

BRIMM, E. O.; BRANTLEY, J. C.; LORENZ, J. H.; JELLINEK, M. H. Solium and potassium tungsten bronzes. **Journal American Chemical Society**, v. 73, p. 5427, 1951.

CADILLO, R. F. **Microestruturas em Filmes Finos de  $WO_3$  - Aplicações em microbaterias**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

CALERO, A. C. I. **Estudo de filmes finos de  $TiO_x$  crescidos por sputtering para aplicações fotoeletroquímicas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2004.

CANTÃO, M. P. **Eletro-inserção de  $Li^+$  em filmes de óxido de titânio: Relação entre eletrocromismo e propriedades fisicoquímicas do material**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1993.

CARVALHO, M. DE C. **Redes de Bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP)**. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, 2010.

CESARIA, M.; CARICATO, A. P.; MARTINO, M. Realistic absorption coefficient of ultrathin films. **Journal of Optics**, v. 14, n. 10, p. 105701, 2012.

CHAWLA, V.; JAYAGANTHAN, R.; CHAWLA, A. K.; CHANDRA, R. Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 3444–3451, 2009.

CHEN, X.; LIU, L.; YU, P. Y.; MAO, S. S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. **Science**, v. 331, n. 6018, p. 746–750, 2011.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

CHIA, L.; RICKETTS, S. **Basic techniques and experiments in infrared and FTIR spectroscopy**. New York, 1998.

CHROMOGENICS. Disponível em: <<http://www.chromogenics.com>>. Acessado em 15/09/2015.

CHU, W.K., MAYER, J. W., NICOLET, M. A. **Backscattered spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.

CINNSEALACH, R.; BOSCHLOO, G.; RAO, N.; FITZMAURICE, D. Coloured electrochromic windows based on nanostructured  $TiO_2$  films modified by adsorbed redox chromophores. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 57, p. 107–125, 1999.

CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas: Fundamentos e aplicações**. Editora Unicamp. Campinas, SP, 2001.

CORONADO, D. R.; GATTORNO, G. R.; PESQUEIRA, M.E.E.; CAB, C.; COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure  $TiO_2$  nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, p. 145605, 2008.

CRENDALL, R. S.; FAUGHNAN, B. W. Measurement of the diffusion coefficient of electrons in  $WO_3$  films. **Applied Physics Letters**, v. 26, p. 120–121, 1975.

CRENDALL, R. S.; FAUGHNAN, W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of  $WO_3$  at low voltages. **Applied Physics Letters**, v. 28, p. 95–97, 1976.

CRONEMEYER, D. C. Electrical and optical properties of rutile single crystal. **Physical Review**, v. 87, p. 876–886, 1952.

CRUZ, T. G. S. **Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio**. Universidade Estadual de Campinas, 1998.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2ª edição ed. Assison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts, 1967.

CZANDERNA, A. W.; BENSON, D.K.; JOEGENSEN, G.J.; ZHANG, J. G.; TRACY, C.E.; DEB, S.K. Durability issues and service lifetime prediction of electrochromic windows for buildings applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 56, p. 419–436, 1999.

DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. **Physical Review B**, v. 15, n. 6, p. 3229–3235, 1977.

DEB, S. K. A novel electrophotographic system. **Applied Optics**, v. 8, p. 192–195, 1969.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.

DONG, S.; WANG, H.; GU, L.; ZHOU, X.; LIU, Z.; HAN, P.; WANG, Y.; CHEN, X.; CUI, G.; CHEN, L. Rutile  $TiO_2$  nanorod arrays directly grown on Ti foil substrates towards lithium-ion micro-batteries. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 18, p. 5978–5982, 2011.

**Electrochromic Glass and Devices Market by Material, Device, Application, and Geography – Global Forecast to 2020**. Disponível em: <[www.researchandmarkets.com/research/658v8h/electrochromic](http://www.researchandmarkets.com/research/658v8h/electrochromic)>. Acesso em: 20 fev. 2016.

EUFINGER, K.; JANSSEN, E. N.; POELMAN, H.; POELMAN, D.; GRYSSE, R.; MARIN, G. B. The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of  $TiO_2$  thin films deposited by d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 425 – 429, 2006.

FAHMI, A. et al. Theoretical-analysis of the structures of titanium-dioxide crystals. **Physical Review B**, v. 47, n. 18, p. 11717–11724, 1993.

FATTAKHOVA, D.; KAVAN, L.; KRTIL, P. Lithium insertion into titanium dioxide (anatase) electrodes: Microstructure and electrolyte effects. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 3, p. 196–204, 2001.

FIORINI, E. D. J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR. **Universidade Estadual de Campinas**, p. 44, 2000.

FRANZ, V. W. Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 13, n. 2, p. 484–489, 1958.

FU, Z.; QIN, Q. Lithium ion diffusion behavior in laser-deposited TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5505–5510, 2000.

FU, Z. W.; KONG, J.; QIN, Q.; TIAN, Z. In situ spectroelectrochemical behaviour of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films electrode fabricated by pulsed laser deposition. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 493–500, 1999.

GALVÃO, J. R.; SCARMINIO, J. Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 488–492, 2003.

GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, E.; FRIGERI, C.; SBERVEGLIERI, G. TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol–gel processing for gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 68 p. 189–196, 2000.

GENTEX. Disponível em: <<http://www.gentex.com>.. Acessado em 15/09/2015.

GERAGHTY, K. G.; DONAGHEY, L. F. Preparation of suboxides in the Ti-O system by reactive sputtering. **Thin Solid Films**, v. 40, p. 375–383, 1977.

GESIMAT. Disponível em: <<http://www.gesimat.de/elektrochrom>. Acessado em 24/10/2015.

GHAMSARI, M. S.; BAHRAMIAN, A. R. High transparent sol–gel derived nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film. **Materials Letters**, v. 62, p. 361–364, 2008.

GLASSFORD, K. M.; CHELIKOWSKY, J. R. Structural and electronic properties of titanium dioxide. **Physical Review B**, v. 46, p. 1284–1298, 1992.

GLATTER, O; KRATKY, O. **Small angle X-ray scattering**. London: Academic Press, 1982.

GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. 2<sup>a</sup> edição ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.

GRANQVIST, C. G. et al. Towards the smart window: progress in electrochromics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 218, p. 273–279, 1997.

GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L. NIKLASSON, G.A.; RONNOW, D.; MATTSSON, M.S.; VESZELEI, M.; VAIVARS, G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199–216, 1998.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 60, n. 3, p. 201–262, 2000.

GRANQVIST, C. G.; GREEN, S.; NIKLASSON, G.A.; MLYUKA, N.R.; KRAEMER, S.; GEORÉN, P. Advances in chromogenic materials and devices. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 11, p. 3046–3053, 2010.

GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, p. 1–13, 2012.

HAGFELDT, A. et al. Verification of high efficiencies for the Gr itzel-cell . A 7 % efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Solar Energy Materials and Solar**

**Cells**, v. 31, p. 481–488, 1994.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.

HERMAN, D.; SÍCHA, J.; MUSIL, J. Magnetron sputtering of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  films. **Vacuum**, v. 81, n. 3, p. 285–290, 2006.

HOSSEIN, M.; TALEBIAN, N.; CHOI, J. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 103–110, 2007.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry – Disponível em: <<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>>.. Acessado em: 03/12/2016.

JERMAN, M.; MERGEL, D. Structural investigation of thin  $\text{TiO}_2$  films prepared by evaporation and post-heating. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6904–6908, 2007.

JIN, H.; WANG, L. SEARLES, D. J.; SUN, C. Comparison of the effect of hydrogen incorporation and oxygen vacancies on the properties of anatase  $\text{TiO}_2$ : electronics, optical absorption, and interaction with water. **Chinese Science Bulletin**, v. 59, n. 18, p. 2175–2180, 2014.

JIN, H. et al. Comparison of the effect of hydrogen incorporation and oxygen vacancies on the properties of anatase  $\text{TiO}_2$ : electronics, optical absorption, and interaction with water. **Chinese Science Bulletin**, v. 59, n. 18, p. 2175–2180, 2014.

JOHANSSON, S.A.E.; CAMPBELL, J.L.; MALMQVIST, K. G. **Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)**. New York: John Willey & Sons, Inc., 1995.

JU, Y. et al. Effect of oxygen partial pressure on the optical property of amorphous titanium oxide thin films. **Energy Procedia**, v. 12, p. 450–455, 2011.

KANAMURA, K.; YUASA, K.; TAKEHARA, Z. Diffusion lithium in the  $\text{TiO}_2$  cathode of a lithium. **Journal of Power Sources**, v. 20, p. 127–134, 1987.

KARUPPASAMY, A.; SUBRAHMANYAM, A. Studies on the room temperature growth of nanoanatase phase  $\text{TiO}_2$  thin films by pulsed dc magnetron with oxygen as sputter gas. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 64318, 2007.

KHALIFA, Z. S. Electronic structure changes of  $\text{TiO}_2$  thin films due to electrochromism. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 124, p. 186–191, 2014.

KINBARA, A.; KUSANO, E.; BABA, S.  $\text{TiO}_x$  film formation process by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 10, n. 4, p. 1483, 1992.

KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. Editora LTC. 5ª edição ed. Rio de Janeiro.

KUMAR, A. B. R.; UTHANNA, S.; NAIBU, B.S.; REDDY, P.S. Effect of oxygen partial pressure on the optical properties of DC magnetron sputtered  $\text{TiO}_2$  films. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 81, p. 573–577, 2001.

KUMAR, K. Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile

transformation in pure titania and in titania- alumina nanocomposites. **Scripta Metallurgica et Materiali**, v. 32, n. 6, p. 873–877, 1995.

KUMAR, Y. A. et al. Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered  $\text{TiO}_{2-x}$  films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 32, p. 107–116, 2015.

LAMPERT, C. M.; GRANQVIST, C. G. Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control. **Society of Photo Optical**, p. 606, 1990.

LAMPERT, C. M.; AGRAWAL, A.; BAERTLIEN, C.; NAGAI, J. Durability evaluation of electrochromic devices — an industry perspective. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 56, p.449-463, 1999.

LAURENT DREESEN, FRANCESCA CECCHET, S. L. DC magnetron sputtering deposition of titanium oxide nanoparticles: influence of temperature, pressure and deposition time on the deposited layer morphology, the wetting and optical surface properties. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, p. 849–854, 2009.

LEE, E. S.; DIBARTOLOMEO, D. L. Application issues for large-area electrochromic windows in commercial buildings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 71, n. 4, p. 465–491, 2002.

LIN, H.-M. ET. AL. Hydrogen sulfide detection by nanocrystal Pt doped  $\text{TiO}_2$ -based gas sensors. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 1001–1004, 1995.

LIN, S.; CHEN, Y.; WANG, C. Effect of heat treatment on electrochromic properties of  $\text{TiO}_2$  thin films. **Journal Solid State Electrochem**, v. 12, p. 1481–1486, 2008.

LINDGREN, T. et al. Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5709–5716, 2003.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms and select results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995.

LIU, T., LIU, B., WANG, J., YANG, L., MA, X., LI, H., ZHANG, Y., YIN, S., SATO, T., SEKINO, T., WANG, Y. Smart window coating based on F- $\text{TiO}_2$ - $\text{K}_x\text{WO}_3$  nanocomposites with heat shielding, ultraviolet isolating, hydrophilic and photocatalytic performance. **Scientific Reports**, v. 6, p. 27373, 2016.

LÖBL, P.; HUPPERTZ, M.; MERGEL, D. Nucleation and growth in  $\text{TiO}_2$  films prepared by sputtering and evaporation. **Thin Solid Films**, v. 251, p. 72–79, 1994.

LUCIU, I.; BARTALI, R.; LAIDANI, N. Influence of hydrogen addition to an Ar plasma on the structural properties of  $\text{TiO}_{2-x}$  thin films deposited by RF sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, p. 345302, 2012.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial  $\text{TiO}_2$  films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043, 2014.

**Magnetron Sputtering Technology.** Disponible em:  
<<http://www.directvacuum.com/sputter.asp>>.

MARTINS, L. DA S. **Investigação das propriedades estruturais e óticas de filmes finos e nanoestruturados de óxido de vanádio depositados por feixe de elétrons**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, 2012.

MAYER, M. **SIMNRA User's Guide**. Garching, Germany: Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1997.

MENG, L.J.; SANTOS, M. P. The influence of oxygen partial pressure on the properties of DC reactive magnetron sputtered titanium oxide films. **Applied Surface Science**, v. 68, p. 319–325, 1993.

MENG, L.; ANDRITSCHKY, M.; SANTOS, M. P. The effect of substrate temperature on the properties of d.c. reactive magnetron sputtered titanium oxide films. **Thin Solid Films**, v. 223, p. 242–247, 1993.

MENG, L. J.; DOSSANTOS, M. P. Investigations of titanium-oxide films deposited by DC reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures. **Thin Solid Films**, v. 226, n. 1, p. 22–29, 1993.

MONK, P. M. S. ; MONTIMER, R. J. ; ROSSEINSKY, D. R. **Electrochromism and electrochromic devices**. Cambridge University, 2007.

MONK, P. M. S. ; MORTIMER, D. R. **Electrochromism: Fundamentals and Applications**. Weinheim:..

MOSADDEQ-UR-RAHMAN, M. et al. Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of substrate and annealing temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 8, p. 4634, 2000.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326–1337, 2007.

NABAVI, M. et al. Sol-gel synthesis of electrochromic films. **Materials Science and Engineering B**, v. 3, n. 1–2, p. 203–207, 1989.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. 6<sup>a</sup> edição ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. 2<sup>a</sup> edição ed. Academic Press, 2002.

OJEDA, M. L.; BIZARRO, M.; CAMPERO, A. Evaluation of the structural, optical and photocatalytic properties of nitrogen-fluorine co-doped TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 108–115, 2011.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79–87, 2000.

ORIGO, F. D. **Propriedades óptico-estruturais de filmes de a-Ge:H crescidos por sputtering assistido por feixe de íons**. Universidade Estadual de Campinas, 1998.

OTTAVIANI, M. et al. The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes. **Solid State Ionics**, v. 20, n. 3, p. 197–202, 1986.

PATIL, P. S. Gas-chromism in ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. **Bulletin of Material Science**, v. 23, n. 4, p. 309–312, 2000.

PAZIM, R. C. **Caracterização óptica de filmes finos**. Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.

PJEVI, D. et al. Properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films as a function of deposition and annealing parameters. **Physica B**, v. 463, p. 20–25, 2015.

PLATT, J. R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 862, 1961.

REDDY MANORAMA, S.V., REDDY, A.R., K. M. Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 239–245, 2002.

RICHARDS, B. S. Single-material TiO<sub>2</sub> double-layer antireflection coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 79, p. 369–390, 2003.

RICHARDS, B. S. **Comparison of TiO<sub>2</sub> and other dielectric coatings for buried-contact solar cells : A review**. 2004.

ROSSE, B.; PATHAK, S.; STEINER, U. Doping of TiO<sub>2</sub> for sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 8326-8349, 2015.

ROSTIROLLA, T. G. G. **Eletrocromismo em filmes finos de TiO<sub>2</sub> depositados por sputtering reativo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, 2013.

ROTH, R. J. **Industrial Plasma Engineering**, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, p. 149-151, 1995.

ROTHSCHILD, A; EDELMANA, F.; KOMEM, Y.; COSANDEY, F. Sensing behavior of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low temperatures. **Sensors and Actuators B**, v. 67, p. 282–289, 2003.

SAGLE GLASS. Disponível em: <<http://www.sageglass.com>. Acessado em 24/10/2015.

SAMSONOV, G. V. **The Oxide Handbook**. New York: IFI/Plenum Press, 1992.

SANTOS, H. C. **Caracterização de espadas antigas por técnicas não destrutivas**. Universidade de São Paulo, 2013.

SÉRIO, S. et al. Influence of O<sub>2</sub> partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 73–81, 2011.

SHUKLA, G.; MISHRA, P. K.; KHARE, A. Effect of annealing and O<sub>2</sub> pressure on structural and optical properties of pulsed laser deposited TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n. 1, p. 246–251, 2010.

SIGNORE, M. A. et al. Investigation of the physical properties of ion assisted ZrN thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p.

225401, 2010.

SILVA, A. A. **Efeitos topográficos em espectros RBS** Alessandro Alves da Silva. Universidade de São Paulo, 2006.

SILVA, P. R. C. **Estudo Da Difusão Química De Íons Li+ Em Filmes de materiais de intercalação**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, 2006.

SILVA, P. R. C. DA. **Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxidos de W, Mo e V e de seus óxidos binários**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Londrina, 2011.

SMITH, D. L. **Thin-film deposition: Principles and practice**. MC Graw Hill, 1995.

SORAR, I.; PEHLIVAN, E.; NIKLASSON, G.; GRANQVIST, C.G. Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO<sub>2</sub> thin films: Role of deposition parameters. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 115, p. 172–180, 2013.

SORAR, I. PEHLIVAN, E.; NIKLASSON, G.; GRANQVIST, C.G. Electrochromism of DC magnetron-sputtered TiO<sub>2</sub>: Role of film thickness. **Applied Surface Science**, v. 318, p. 24–27, 2014.

SPROUL, W. D.; CHRISTIE, D. J.; CARTER, D. C. Control of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 491, n. 1–2, p. 1–17, 2005.

STROMME, M. et al. Impedance spectroscopy on lithiated Ti oxide and Ti oxyfluoride thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 7, p. 3749, 1996.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. v. 8, 2004.

SUN, H. et al. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 1440–1443, 2008.

SUNG, Y.; KIM, H. Sputter deposition and surface treatment of TiO<sub>2</sub> films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma. v. 515, p. 4996–4999, 2007.

SWANEPOEL, R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 17, p. 896–903, 1984.

TABACNIKS, M. H. Análise de filmes finos por PIXE e RBS. 1998.

TABACNIKS, M. H. **Os Elementos Na Matéria**. Universidade de São Paulo, 2005.

TAKAMURA, K.; ABE, Y.; SASAKI, K. Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO<sub>2</sub> films by reactive sputtering. **Vacuum**, v. 74, n. 3–4, p. 397–401, 2004.

TAKEDA, S. et al. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. p. 338–344, 2001.

TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 4, p. 2042–2047, 1994.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi (B)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

TAVARES, C. J. et al. Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates. v. 138, p. 139–143, 2007.

TESMER, J. R.; NASTASI, M. **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. Pittsburgh, PA, USA: MRS, 1995.

THIEL, PATRICIA A; MADEY, T. E. The interaction of water with solid surface: Fundamental aspects. **Surface Science Reports**, v. 7, n. 1987, p. 211–385, 1987.

TICIANELLI, EDSON ANTÔNIO; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2<sup>a</sup> edição ed. Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

TOKU, H.; PESSOA, R. S.; LIBERATO, T. B.; MASSI, M.; MACIEL, H. S.; SOBRINHO, A. S. S. Effect of the substrate heating due to the sputtering process on the crystallinity of TiO<sub>2</sub> thin films. **Electrochemical Society Trans.**, v. 9, p. 227–234, 2007.

TONIATO, R. G. **Efeitos de tratamento térmico em filmes nanocristalinos de TiO<sub>2</sub> preparados por sputtering**. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2013.

TRIANA, C. A.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Electrochromic properties of Li<sup>+</sup> - intercalated amorphous tungsten (a-WO<sub>3-x</sub>) and titanium (a-TiO<sub>2-x</sub>) oxide thin films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 559, p. 12004, 2014.

VAGHARI, H.; SADEGHIAN, Z.; SHAHMIRI, M. Investigation on synthesis, characterisation and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite thin film coated on 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 23–24, p. 5414–5421, 2011.

VANCOPPENOLLE, V. ET AL. Glow discharge mass spectrometry study of the deposition of TiO<sub>2</sub> thin films by direct current reactive magnetron sputtering of a Ti target. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 17, n. 6, p. 3317–3321, 1999.

VERMA, A.; BASU, A.; BAKNSHI, A.K.; AGNINHOTRY, S. A. Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films: Annealing effects. **Solid State Ionics**, p. 2285–2295, 2005.

WANG, C. M.; LIN, S. Y. Electrochromic properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal Solid State Electrochem**, v. 10, p. 255–259, 2006.

WANG, Z.; HELMERSSON, U.; KÄLL, P.-O. Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature. **Thin Solid Films**, v. 405, p. 50–54, 2002.

WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li<sub>3</sub>Sb. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, n. 10, p. 1569–1578, 1977.

WEST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Cleveland:.

WU, L. C.; GREENE, J. E. Mechanisms of the reactive- and chemical-sputter deposition of

TiO<sub>2</sub> from Ti and TiC targets in mixed Ar+O<sub>2</sub> discharges. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 7, p. 4966–4971, 1979.

WUNDE, F.; BERKEMEIER, F.; SCHMITZ, G. Lithium diffusion in sputter-deposited Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin films. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 109–115, 2012.

YANG, C. et al. Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2685–2689, 2008.

YANG, W.; WOLDEN, C. A. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of TiO<sub>2</sub> thin films for dielectric applications. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1708–1713, 2006.

YOSHIMURA, K; MIKI, T; TANEMURA, S. TiO<sub>2</sub> electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 15, p. 2673, 1997.

YU, J.-G. J. C. et al. The Effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13871–13879, 2003.

ZEMAN, P.; TAKABAYASHI, S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films sputtered on unheated substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, p. 93–99, 2002.

ZHANG, M. et al. Amorphous TiO<sub>2</sub> films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 7252–7258, 2007.

ZHAO, BAO-XING; ZHOU, JI-CHENG; RONG, L. Microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at different oxygen flow rates. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 8, p. 1429–1433, 2010.

ZHAO, Y. et al. Effective increasing of optical absorption of TiO<sub>2</sub> by introducing trivalent titanium. **Applied Physics Letters**, v. 102, p. 171902, 2013.

ZHU, J.; ZHENG, K.; LU, L. Cycling effects on interfacial reliability of TiO<sub>2</sub> anode film in thin film lithium-ion microbatteries. **Journal of Solid State Electrochem**, v. 16, p. 1877–1881, 2012.

ZYWITZKI, O. et al. Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 180–181, p. 538–543, 2004.

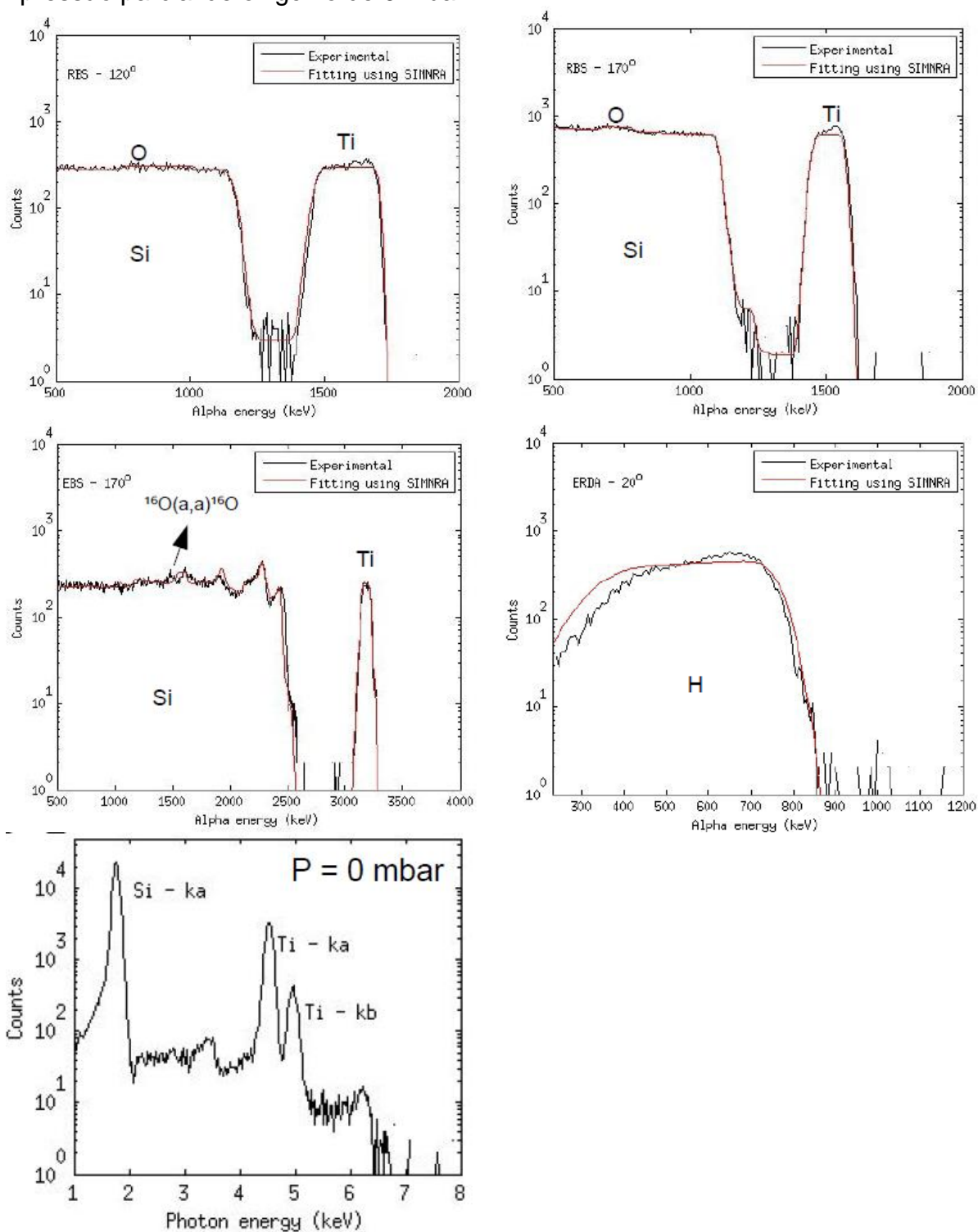
## APÉNDICE

## APÊNDICE A

### Ion Beam Analysis (IBA)

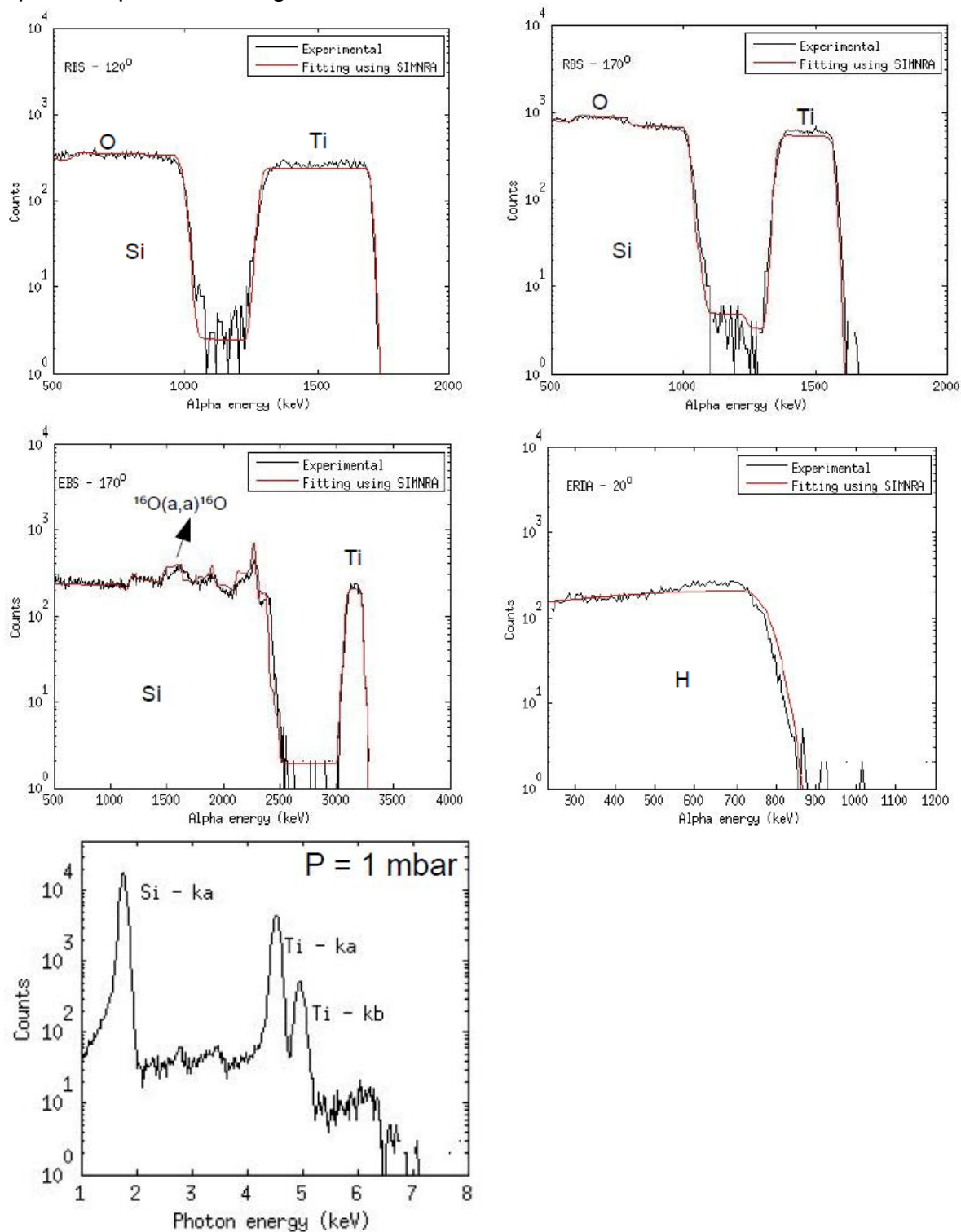
Neste apêndice, serão apresentados os gráficos obtidos das medidas de IBA, dos filmes objeto de estudo. Todas as figuras foram separadas da seguinte maneira: (a) espectro RBS, obtido e simulado, ângulo de espalhamento  $\theta = 120^\circ$ ; (b) espectro RBS, obtido e simulado, ângulo de espalhamento  $\theta = 170^\circ$ ; (c) EBS, obtido e simulado; (d) ERDA, experimental e simulação; (e) PIXE. Para determinar a composição dos filmes finos, um espectro simulado no software MultiSINMRA foi gerado e ajustado até sobrepor o espectro experimental.

**Figura A.1** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de 0 mbar.



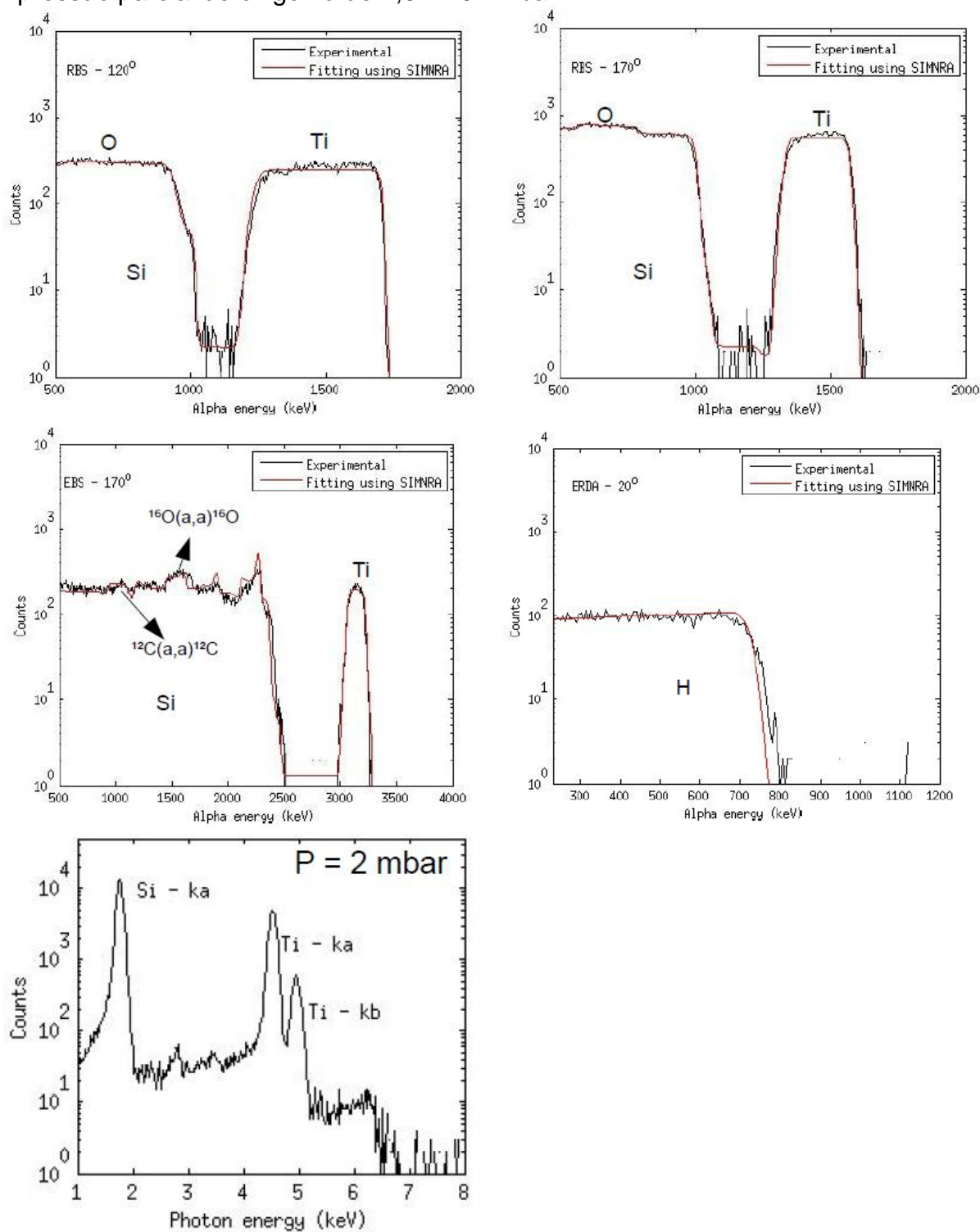
Fonte: A própria autora.

**Figura A.2** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $1,0 \times 10^{-4}$  mbar.



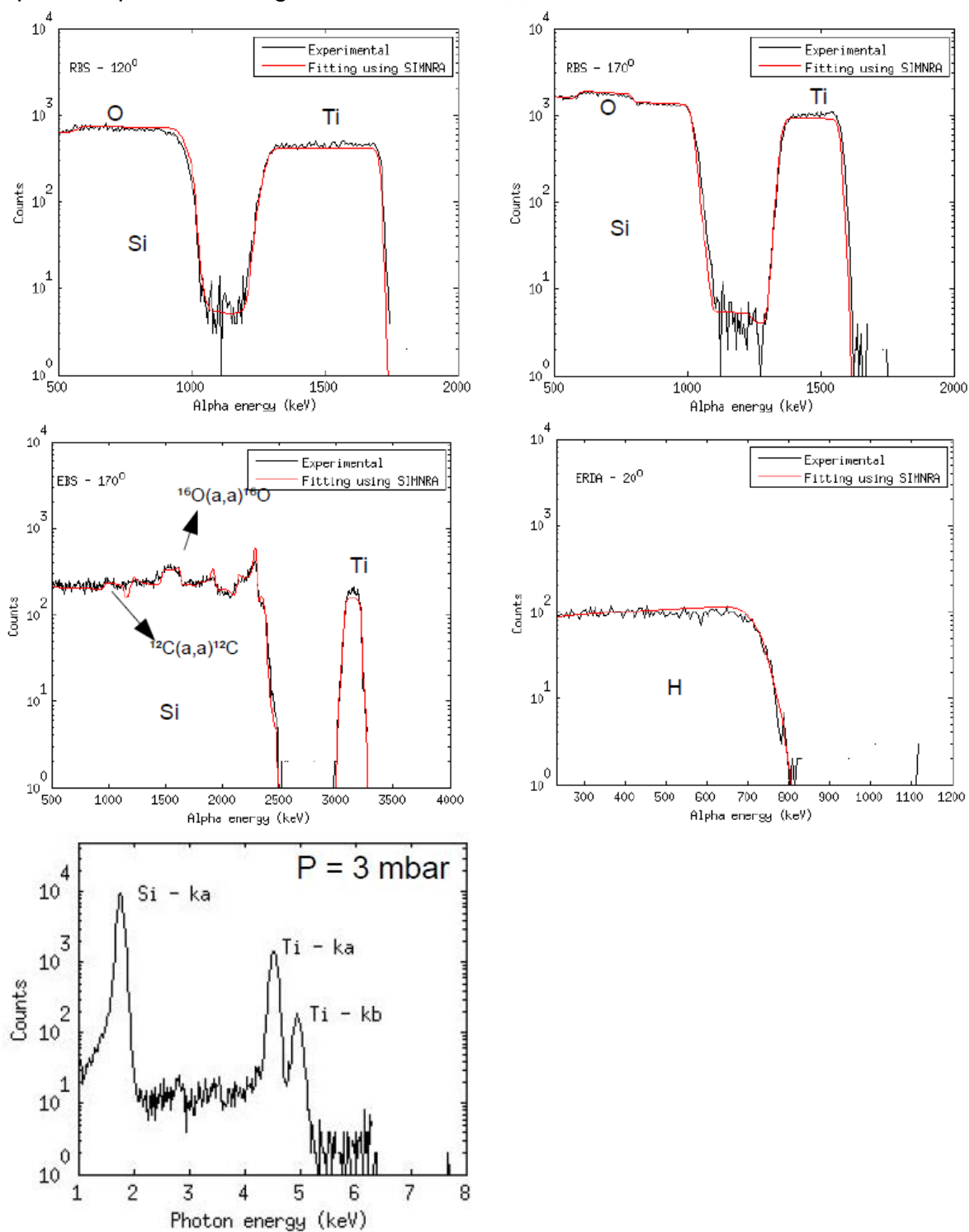
Fonte: A própria autora.

**Figura A.3** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $2,0 \times 10^{-4}$  mbar.



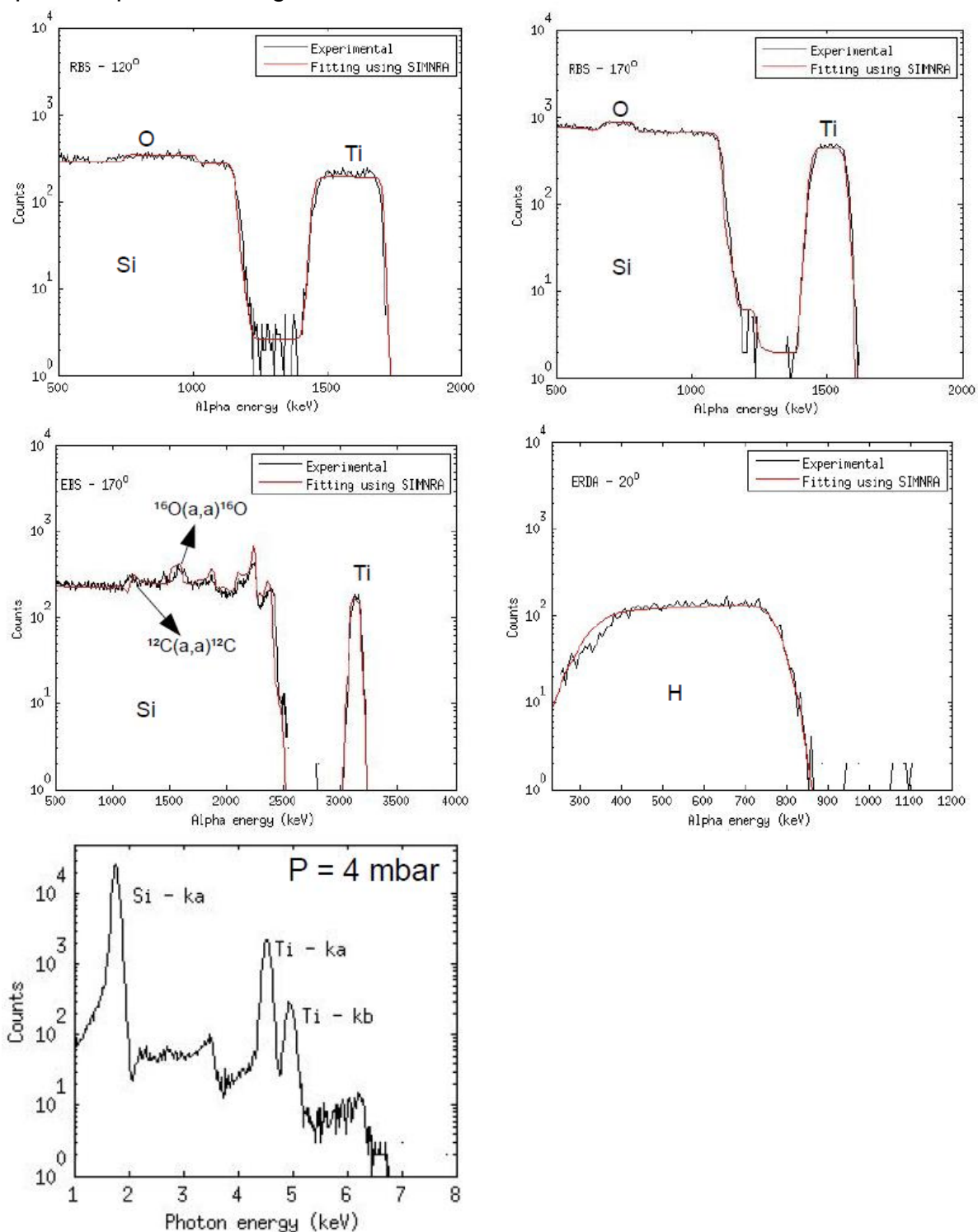
Fonte: A própria autora.

**Figura A.4** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $3,0 \times 10^{-4}$  mbar.



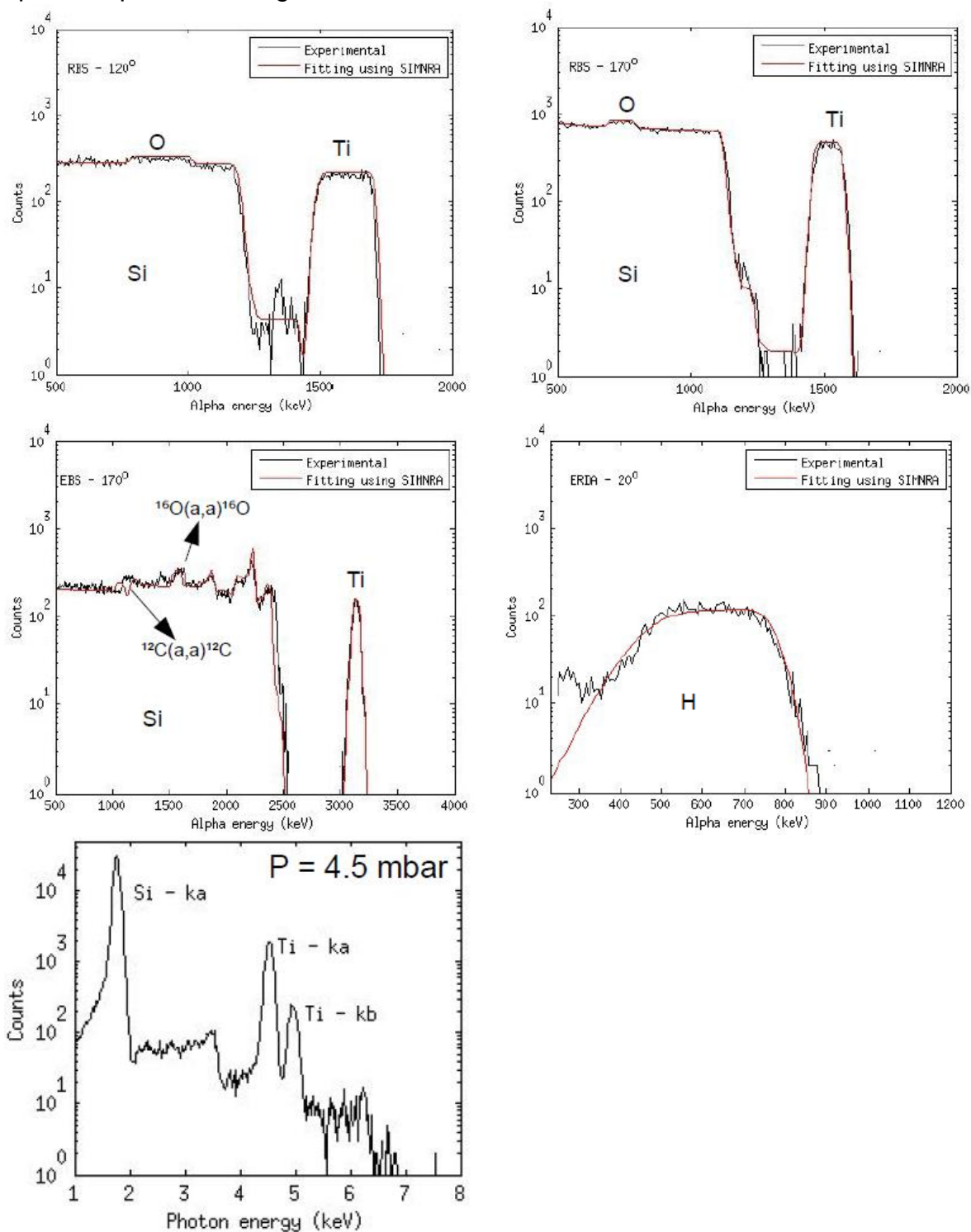
Fonte: A própria autora.

**Figura A.5** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $4,0 \times 10^{-4}$  mbar.



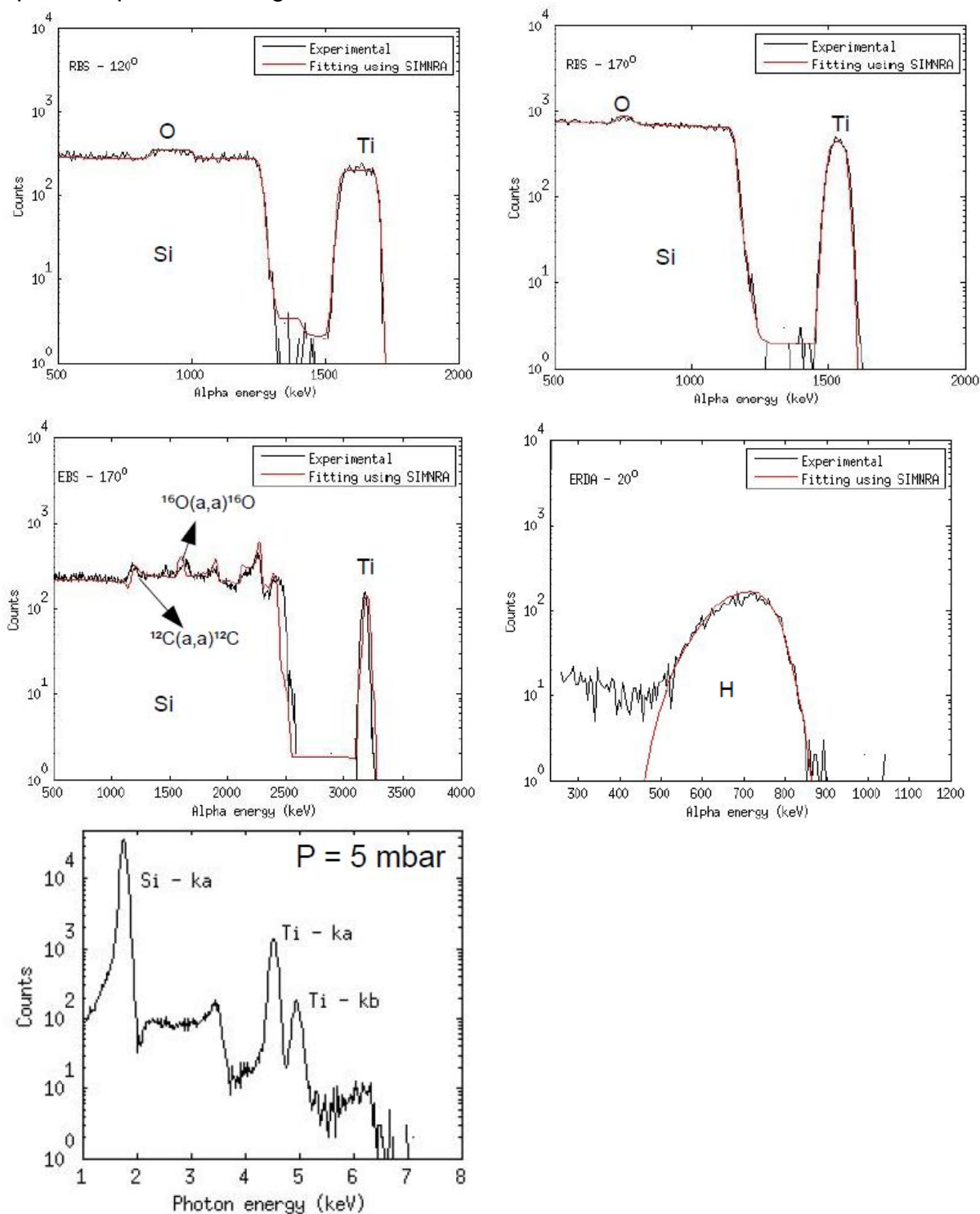
Fonte: A própria autora.

**Figura A.6** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $4,5 \times 10^{-4}$  mbar.



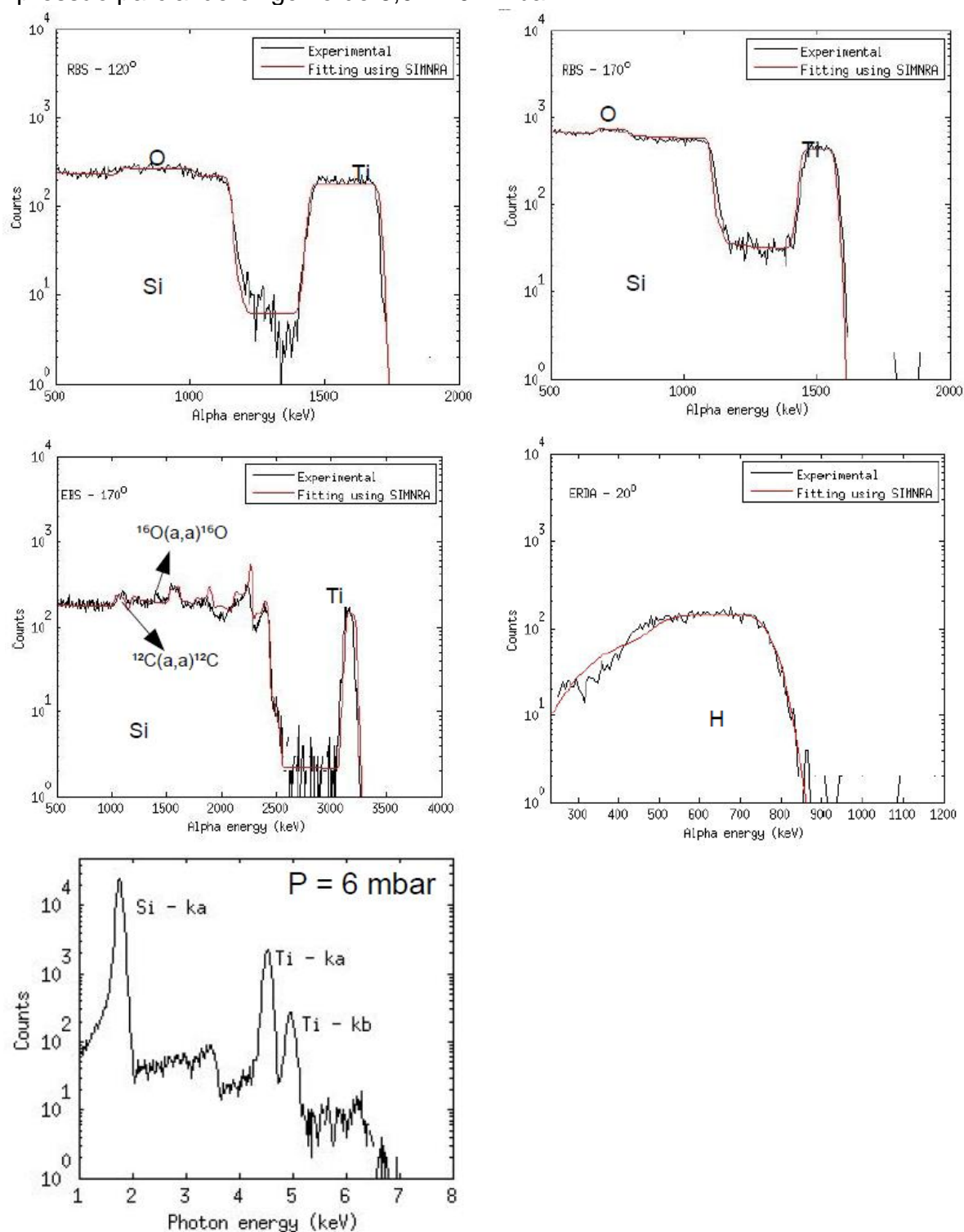
Fonte: A própria autora.

**Figura A.7** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $5,0 \times 10^{-4}$  mbar.



**Fonte:** A própria autora.

**Figura A.8** – Resultados obtidos pela técnica IBA, para o filme depositado com pressão parcial de oxigênio de  $6,0 \times 10^{-4}$  mbar.



Fonte: A própria autora.

**ANEXO**

## Influence of the hydrogen content on the optical properties of TiO<sub>x</sub> thin films

Larissa da Silva Martins<sup>a</sup>, Luís Henrique Cardozo Amorin<sup>a</sup>, Alexandre Urbano<sup>a,‡</sup>, Marcos Vinicius Moro<sup>b</sup>, Tiago Fiorini da Silva<sup>b</sup>, Cleber Lima Rodrigues<sup>b</sup>, Manfredo Harri Tabacniks<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brazil*

<sup>b</sup>*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil*

### Highlights

- Hydrogen incorporation in the film decreases as the oxygen content increases.
- The higher the amount of hydrogen the greater is the oxygen vacancies.
- Oxygen vacancies cause an increase in the visible light absorption.
- The band gap energy increases with an increase in the oxygen content.

### Abstract

*Thin titanium oxide films present several interesting properties that can be used in solar cells, electrochromic or photocatalytic devices, and the films act as electroactive, photoactive, protective or anti-reflective layers. The gap energy of titanium oxide films can be modulated in a reactive sputtering process by modifying the oxygen and argon atmosphere ratio during deposition. The visible light absorption process has been attributed to TiO<sub>x</sub> oxygen vacancies, which are induced and stabilized by the hydrogen concentration in the film. In this work, TiO<sub>x</sub> thin films were deposited by DC magnetron reactive sputtering under different oxygen partial plasma pressures ( $P_{O_2}$ ) to investigate the visible light absorption dependence of the hydrogen content and stoichiometry. The titanium oxide film compositions, thicknesses and elemental depth profiles were measured by ion beam analysis (IBA) techniques in a self-consistent approach. The optical properties were investigated by visible and near infrared spectrophotometry (FTIR), and the crystallography was investigated by small angle X-ray diffraction (XRD). The films deposited at a low  $P_{O_2}$  were dark, and those that were deposited at a high  $P_{O_2}$  were transparent. The IBA showed that the hydrogen content was high in the dark samples and exponentially decreased as the  $P_{O_2}$  increased as a result of a reduction in the oxygen vacancies. In addition, when the  $P_{O_2}$  increased, the oxygen to titanium ratio approached 2, and the film became more transparent with a refraction index of approximately 2.2. In the dark samples produced with a small quantity or no oxygen in the deposition atmosphere, the oxygen to titanium ratio was close to 0.5, which was confirmed by XRD. The film band gap showed that the dark samples improved the visible light absorption in solar cells, and the transparent ones can be applied as anti-reflective layers in silicon solar cell technology.*

Keywords: DC reactive magnetron sputtering, titanium oxide thin film, hydrogen, optical properties, solar cells, Ion Beam Analysis.

### 1. Introduction

Titanium oxide (TiO<sub>x</sub>) thin films have been intensively investigated in recent years due to their potential applications in a wide range of fields, such as n-type inorganic semiconductors for solar cells, protective and anti-reflective purposes, photocatalysis, electrochromism, gas sensors, self-cleaning surfaces, and anti-bacterial coatings [1–6]. A number of techniques, such as thermal oxidation, pulsed laser deposition, chemical vapor deposition (CVD), and sol–gel deposition, have

---

<sup>‡</sup>Corresponding author: Tel.: +55 43 3371-4889, fax: +55 43 3371-4166  
E-mail address: [aurbano@uel.br](mailto:aurbano@uel.br) (A. Urbano)

been used to grow  $\text{TiO}_x$  films. Reactive sputtering with RF or DC plasma excitation using oxygen and argon gas mixtures has been used to deposit  $\text{TiO}_x$  thin films from a metallic Ti target [7–13]. The sputtering technique is very sensitive to deposition parameters such as the target composition (metallic or oxide), RF or DC electrical power, substrate temperature and bias, partial reactive gas pressure, plasma pressure, and base pressure (cleaning system pressure). By depositing a transparent thin film with the appropriate optical transmittance characteristics, it is possible to design a great number of products such as antireflective coatings, electrochromic passive or active electrodes and filters [14–16].

In recent years, apart from transparent titanium oxide films, hydrogen-incorporated titanium oxide thin films have attracted attention for band gap modulation, which can be applied to photocatalysts [17–20]. Hydrogen incorporation in  $\text{TiO}_x$  thin films can lead to a significant band gap reduction, resulting in efficient photocatalytic activity under visible light [18]. According to Islam et al., hydrogen can pass through the anatase  $\text{TiO}_2$  surface and incorporate in the lattice with barriers varying from 0.70 up to 2.25 eV depending on the diffusion path [21–23]. Zhao et al. [24] found that oxygen hydrogenation is more favorable on titanium; as a result,  $\text{Ti}^{+3}$  is generated and mid-gap states are introduced, which determine the visible light absorption. Jin et al. [25] also showed by density functional theory calculations that hydrogen and oxygen vacancies create local states between the valence and conduction bands, reducing the excitation energy.

In several works, the quantification of hydrogenic species was performed indirectly by XPS or simulation methods [25–28]. The elemental quantification, element depth profile and optical properties of titanium oxide thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering under different oxygen and argon partial deposition pressures and pumped at a high base pressure will be reported. The elemental composition was checked by ion beam analysis (IBA) techniques, and the optical properties, refraction index and extinction coefficient were checked by UV-Vis spectrophotometry. X-ray diffraction and FTIR were used to determine the crystalline structure and molecular composition. These analyses seem to indicate that visible light absorption is strongly dependent on the hydrogen incorporation in the films.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Deposition**

Titanium oxide films were deposited at room temperature by DC reactive magnetron sputtering in a Balzers BAE250 system. A 99.9% metallic titanium disc was used as the sputtering target. The films were reactively sputtered in a mixture of 99.99% argon and 99.9% oxygen. Silicon amorphized substrates were used for the IBA, and glass was used for the optical evaluation. Prior to the deposition, the substrates were cleaned to remove light contaminants. The magnetron sputtering

source was operated at 200 W with a DC power supply. The base pressure, or cleaning pressure, provided by the vacuum system was  $5.0 \times 10^{-5}$  mbar, and the deposition pressure was  $1.2 \times 10^{-2}$  mbar for all the depositions. Pre-sputtering was performed for at least 15 min before the film growth to remove any impurities from the target surface. Different films were obtained by changing the oxygen/argon partial pressure ( $P_{O_2}/P_{Ar}$ ), which will be discussed later. Atmosphere conditioning was performed by first pumping the system to the base pressure, then introducing  $O_2$  until the chosen  $P_{O_2}$  partial pressure, ranging from  $1 \times 10^{-4}$  up to  $7 \times 10^{-4}$  mbar (including zero oxygen), and finally introducing argon to set the deposition pressure (see Table 1 for more details).

## 2.2. Characterization

The thickness and elemental content of the sputtered films were measured by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), elastic backscattering spectrometry (EBS) and elastic recoil detection analysis (ERDA) in a self-consistent approach to fit the sample using the MultiSIMNRA software [29,30]. This approach basically consists of finding a sample description that best adjusts to all the IBA spectra (i.e., RBS, EBS and ERDA) simultaneously. The presence of impurities on the films was checked by particle-induced X-ray emission (PIXE). The IBA measurements were carried out using the 5SDH Tandem accelerator (1.7 MV). The beam energy calibration was made using  $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$  at 3.031(1) MeV [31]. The solid angles of the surface barrier detectors (one fixed at  $170^\circ$  and the other moving from  $170^\circ$  up to  $0^\circ$ ) were previously checked by backscattering measurements with 2.2 MeV alpha particles on an amorphous silicon sample because the Rutherford cross sections on silicon are known with an accuracy better than 1.5%. The detector angular position determination was better than  $0.5^\circ$ . The sample holder was surrounded by a suppressor with a negative high-voltage potential to avoid losses by emission of secondary electrons due to the beam hitting the sample. The charge collection system had a total accuracy better than 1%. The detector plus the acquisition electronic system resolution (FWHM) was 20 keV for the fixed detector and 19 keV for the mobile detector for the  $He^+$  beam. The atomic stoichiometry of the titanium was determined by RBS measurements with a 2.200(13) MeV energy  $He^+$  beam at  $170^\circ$  and  $120^\circ$  detection angles with 5  $\mu C$  of integrated charge. The EBS measurements were carried out using a 4.509(1)  $He^+$  beam energy at a  $170^\circ$  scattered angle, which explored the non-Rutherford cross sections of the  $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$  and the  $^{12}C(\alpha,\alpha)^{12}C$  reactions [32]. This technique improves the oxygen sensitivity on the films since it enhances the oxygen (or carbon) signal that overlaps with the silicon signal from the substrate. The ERDA measurements for hydrogen quantification were done using a 2.200(13) MeV energy  $He^+$  beam with the detector in the forward direction at  $20^\circ$ , and the solid angle was previously determined using a Kapton foil as the calibration sample. An aluminum foil (99% of purity) placed in front of the detector prevented

elastically scattered alphas from hitting the detector. The PIXE analysis was done at the same time as the RBS measurements using an X-ray detector with a 144 eV FWHM @ Mn-K $\alpha$  to determine the presence of heavy contaminants in the films, such as Ar, during the film deposition.

The crystallographic structures of the films were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker model D8 Advance diffractometer with CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) radiation operated at 40 kV and 40 mA. Measurements were performed at a constant incident angle of  $3^\circ$  in a grazing incidence (GIXRD) configuration over a range of  $2\theta$  from  $20$  to  $60^\circ$  with a step width of  $0.005^\circ$  and data collection time of 1 s per step.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra in transmittance mode ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) were obtained using a Shimadzu spectrophotometer, model IR PRESTIGE-21, with a glass substrate as the reference signal. All spectra were recorded using a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ . The spectra were the result of averaging 32 scans obtained at room temperature.

The optical properties were evaluated based on transmission and reflection measurements. The spectrophotometric evaluation was done with an USB 2000+ Ocean Optics glass fiber spectrophotometer in the wavelength range of 350 - 900 nm at a normal incidence using a glass substrate as a blank reference. Real and imaginary parts of the refractive index and optical band gap were evaluated. The real refraction index was obtained from the spectral reflectance (below) [33], with  $n_{\text{air}} = 1$ ,

$$R^{\text{odd}}_{\text{air/film/substrate}}(\lambda) = [n_{\text{air}} n_{\text{substrate}} - n_{\text{film}}^2 / n_{\text{air}} n_{\text{substrate}} + n_{\text{film}}^2]^2 \quad (1)$$

The superscript "odd" refers to the constructive interference points that result in high reflectance values in the spectra. The mean extinction coefficient ( $\kappa$ ) was given by  $\kappa = \alpha_{(\lambda)}\lambda/4\pi$  [34]. The optical absorption coefficient ( $\alpha_{\text{film}}(\lambda)$ ) of the films was evaluated using the following relation:

$$\alpha_{\text{film}}(\lambda) = (1/x_{\text{film}}) \ln[(1-R_{\text{film}}(\lambda))/T_{\text{film}}(\lambda)] \quad (2)$$

where  $x_{\text{film}}$ ,  $R_{\text{film}}(\lambda)$  and  $T_{\text{film}}(\lambda)$  are the film absorption coefficient, thickness, and spectral reflectance and transmittance, respectively [35].

The optical band gap of the film was calculated using the Tauc method [36] in the high absorbance region applying the following well-known equation:

$$\alpha_{\text{film}}h\nu = B(h\nu - E_g)^r \quad (3)$$

where  $\alpha_{film}$  is the absorption coefficient,  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the optical band gap,  $B$  is a constant that does not depend on the photon energy, and  $r$  determines the electronic transition type. The parameter  $r$  has values of 1/2, 2, 3/2 or 3 for the direct allowed, indirect allowed, direct forbidden and indirect forbidden transitions, respectively [37]. In the present case, it was assumed that the fundamental absorption has an indirect transition ( $r = 2$ ), according to previously reported theoretical and experimental results for TiO<sub>2</sub> [38–40]. The energy gap,  $E_g$ , value was determined by plotting  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  and extrapolating the linear region to the energy ( $h\nu$ ) axis.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Samples

Table 1 shows the deposition parameters for all the sputtered samples, the O<sub>2</sub> partial pressure, the P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>Ar</sub> ratio, the film thickness, and the consequent deposition rate.

Table 1 - Sputtering deposition parameters, film thickness and deposition rate.

Sputtering power (W)	Sample	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (10 <sup>-4</sup> mbar)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> /P <sub>Ar</sub> ratio (%)	Thickness (Å)	Deposition rate (Å/s)
200	P0	0.00	0.00	3620	3.35
	P1	1.00	0.42	7690	5.45
	P2	2.00	1.27	7890	5.72
	P3	3.00	2.14	8130	7.13
	P4	4.00	3.02	5070	6.04
	P4.5	4.50	3.46	4010	2.57
	P5	5.00	3.91	2970	0.95
	P6	6.00	4.82	4620	0.64
	P7	7.00	5.75	1910	0.35

As seen in Fig. 1, the deposition rate of the samples increased from 0.00 up to 3.00x10<sup>-4</sup> mbar and decreased until 7.00x10<sup>-4</sup> mbar of P<sub>O<sub>2</sub></sub>. From the high to low deposition rate, there is evidently a transition that occurs between the 3.0 and 5.0x10<sup>-4</sup> mbar P<sub>O<sub>2</sub></sub> samples. This transition agrees with the optical change from opaque to highly transparent in the sample. The drop in the deposition rate is a typical characteristic of DC reactive sputtering [41–43]. According to Schiller et al. [44] and Zhao et al. [45], the deposition rate variation is due to the titanium target surface composition changing from metallic to an oxide as the oxygen partial pressure increases, decreasing the effective electrical field between the DC sputter electrodes and resulting in a low oxide sputtering yield.

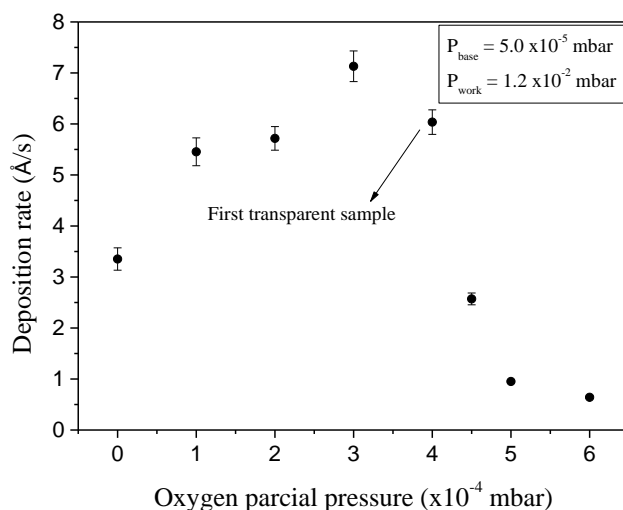


Fig. 1. Deposition rate versus oxygen partial pressure.

### 3.2. FTIR

The FTIR transmission spectra of the films and glass substrate are shown in Fig. 2. Although the experiment was conducted from  $4000$  to  $400$   $\text{cm}^{-1}$ , no absorption peaks were found in the range  $2000$  -  $400$   $\text{cm}^{-1}$  for any of samples due to interference in the transmittance signal. The broad band appearing at  $3700$  –  $3300$   $\text{cm}^{-1}$  was assigned to the fundamental stretching vibration of O-H hydroxyl groups or to surface adsorbed water [46–48]. The peaks located at  $2920$  and  $2850$   $\text{cm}^{-1}$  are associated with asymmetric and symmetric vibrations, respectively, of C-H stretching bands from aliphatic compounds [49]. The absorption peaks observed at  $2360$  and  $2330$   $\text{cm}^{-1}$  were attributed to atmospheric carbon,  $\text{CO}_2$  [50].

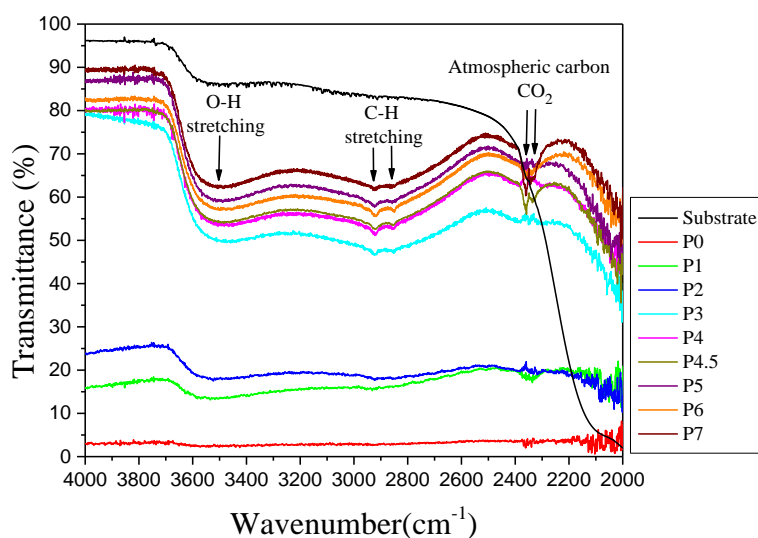


Fig. 2. FTIR transmission spectra of titanium oxide films prepared at different oxygen partial pressures and the glass substrate.

### 3.3. Ion Beam Analysis

The film composition was obtained by simultaneously fitting the RBS, EBS and ERDA spectra using the MultiSIMNRA code [29,30] and applying the same sample composition to all the spectra. Fig. 3a and Fig. 3b show the typical RBS spectra. The peak indicated by A in the EBS plot (Fig. 3c) is probably a small  $\text{Si}(\alpha,\alpha)\text{Si}$  resonance from the substrate and was not included in the code database since it did not influence the final results. The ERDA (Fig. 3d) analysis showed the presence of hydrogen in the structure of the sputtered thin films. Since the hydrogen signal was not present in the RBS and EBS spectra, the joint interpretation of all the spectra in a self-consistent approach was used to account for all the elements in the total stopping power of the calculations during the analysis. The MultiSIMNRA uses the latest version of the SRIM stopping powers database [51]. The miscounting of elements produces a biased result for the atomic profiles if a standard and separate RBS and EBS analysis are used. The hydrogen concentration was estimated with a 5% uncertainty.

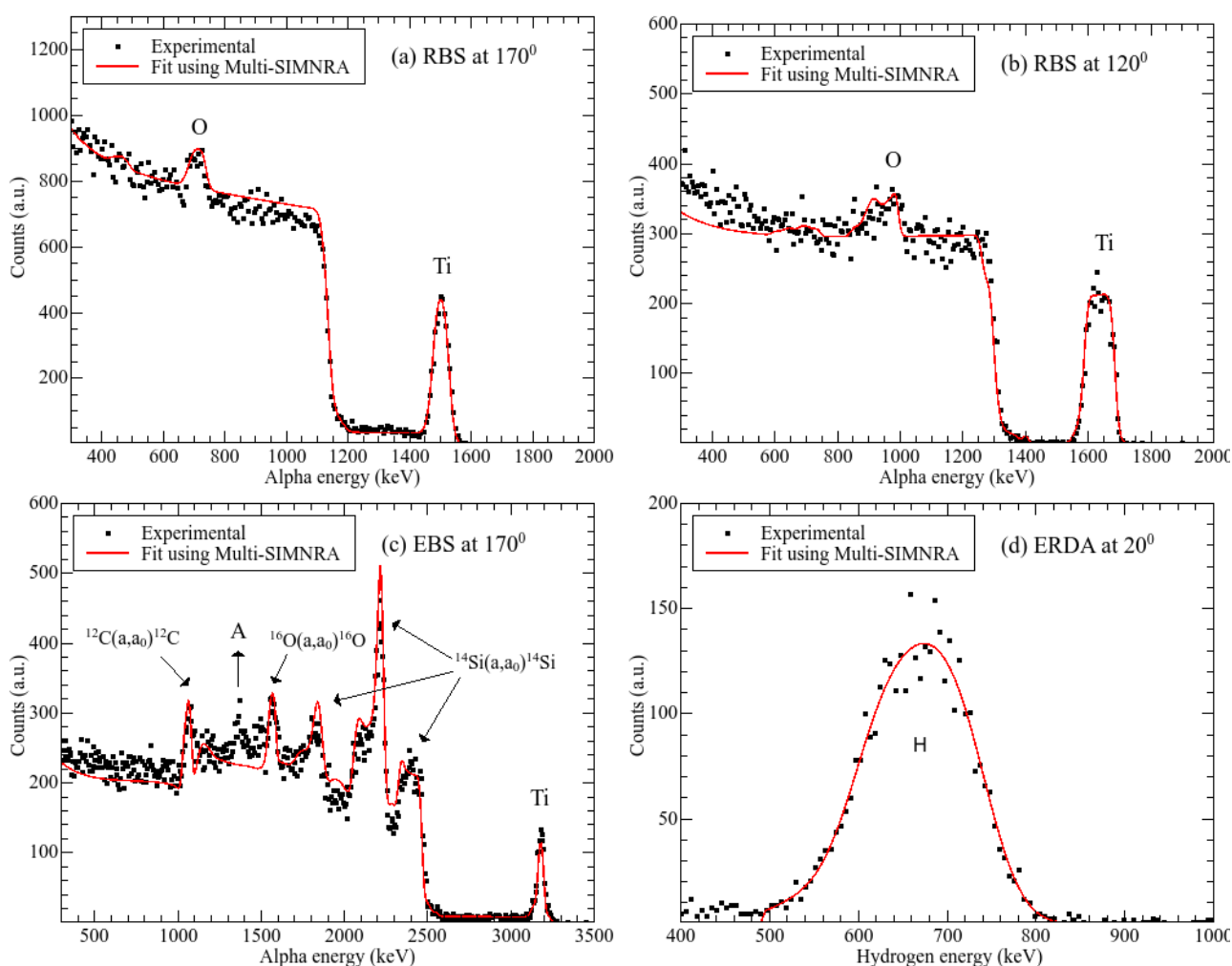


Fig. 1. Example of IBA for the stoichiometric quantification of the P7 sample.

The atomic compositions (in  $10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>) of the TiO<sub>x</sub> thin films sputtered at different oxygen partial pressures are shown in Fig. 4. It can be seen that the films are made up of Ti, O, C and H. The carbon was characterized as a contaminant and had no significant variation.

In Fig. 4, the plot of the atomic composition for all the elements versus P<sub>O2</sub> is shown. It is important to remember that for the P0 film, no oxygen was introduced into the chamber, but oxygen and hydrogen levels were found. This can be attributed to the high reactivity of the pristine titanium film while the deposition occurred. As the oxygen is provided, a titanium oxide film starts to be deposited on the substrates, and the film surface reactivity decreases, reducing the hydrogen concentration. For samples P3 to P7, the oxygen and titanium have a good ratio and form a titanium oxide molecule close to TiO<sub>2</sub>.

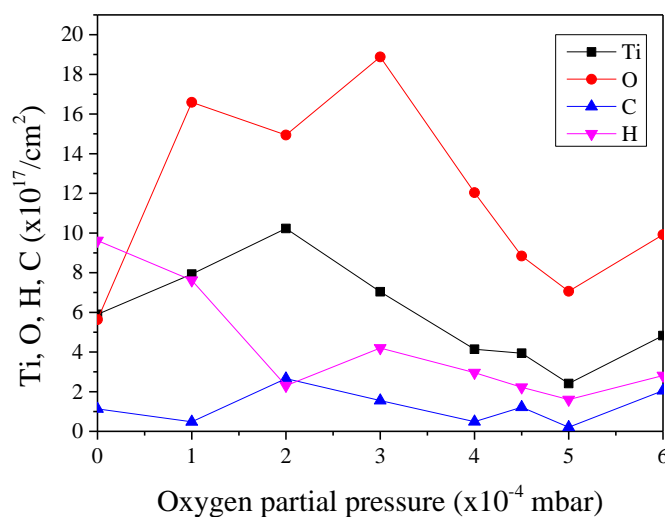


Fig. 2. Film element content versus oxygen partial pressure by IBA analysis.

From the film composition obtained by IBA (Fig. 4) and based on the FTIR analysis results (Fig. 1), the stoichiometry of the samples was built. First, each hydrogen atom bonded to each carbon and oxygen atom to form CH and OH molecules; after that, the amount of remaining oxygen made the titanium oxide stoichiometry. Fig. 5 shows the plot of the H/Ti ratio and O/Ti ratio versus the oxygen partial pressure, and the H/Ti ratio decreases while the O/Ti ratio increases as the P<sub>O2</sub> increases. The film stoichiometry analysis revealed that the films from P0 to P2 are oxygen deficient, and the P3 to P7 films have a stoichiometry around  $x = 2$  in TiO<sub>x</sub>. It has been reported that the oxygen vacancies in the film decrease with an increase in the oxygen partial pressure, making the film more stoichiometric and, as a consequence, the H/Ti ratio declined [11,41–43]. Luciu et al. [27] observed a stoichiometric decrease in TiO<sub>2-x</sub> films as H<sub>2</sub> was inserted during the plasma deposition, which resulted in the Ti<sup>3+</sup> states [24,25].

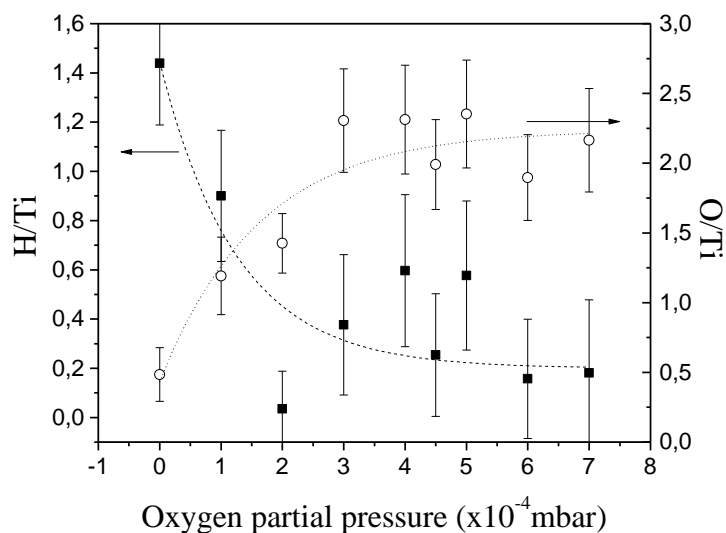


Fig. 3. Ratios of H/Ti and O/Ti versus the oxygen partial pressure.

### 3.3. Crystallographic properties

The X-ray diffraction patterns of the titanium oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures on indium tin oxide (ITO)-coated glass substrates are shown in Fig. 6. Samples exhibited amorphous or nanostructured crystallites, which can be attributed to the low surface mobility of the deposition particles due to the substrate temperature and lower energy of the impinging particles [52–54]. However, for samples P0 and P1, diffraction peaks at  $2\theta = 34.9^\circ$  and  $35^\circ$ , related to  $\text{TiO}_{0.5}$  and  $\text{TiO}_{1.5}$  compounds, respectively, were observed [55]. These results confirm the stoichiometry observed by IBA (Fig. 5).

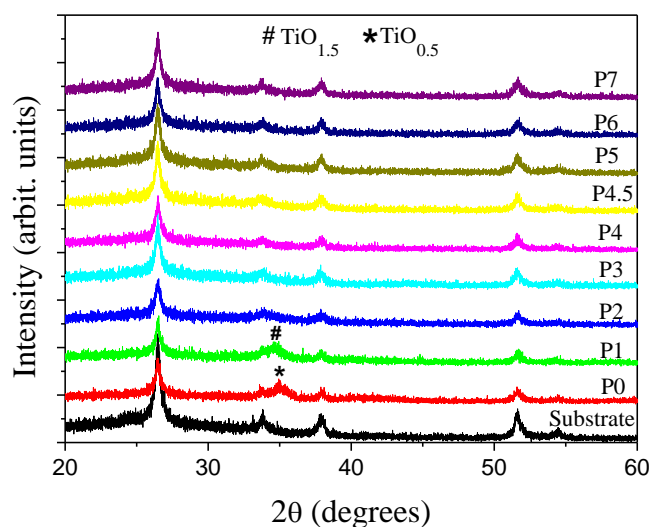


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the titanium oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures on indium tin oxide (ITO)-coated glass substrates.

### 3.4. Optical properties

Fig. 7 shows the optical transmittance and reflectance spectra for the samples deposited at various oxygen partial pressures and for a glass substrate. For the films P0, P1 and P2, the transmittance was close to zero ( $T \sim 0\%$ ), and the reflectance decreased as  $P_{O_2}$  increased (Fig. 7a). For these samples, the reflectance spectra do not exhibit interference fringes because of the large dielectric constant value. From sample P3 to P7 (Fig. 7b, c and d), the transmittance and reflectance values were modulated by an interference phenomenon due to the film thickness, and consequently, constructive and destructive interferences were seen [45,56]. For samples P4 to P7, the transmittance values reached almost 90% for visible light, and the reflectances exhibited a minimum that coincided with the substrate reflectance, which was in agreement with Pjević and Sério [57, 58]. Therefore, the amount of hydrogen and the oxygen vacancies in the films, as revealed by the IBA analysis, seem to be the main parameters that influence the visible light absorption.

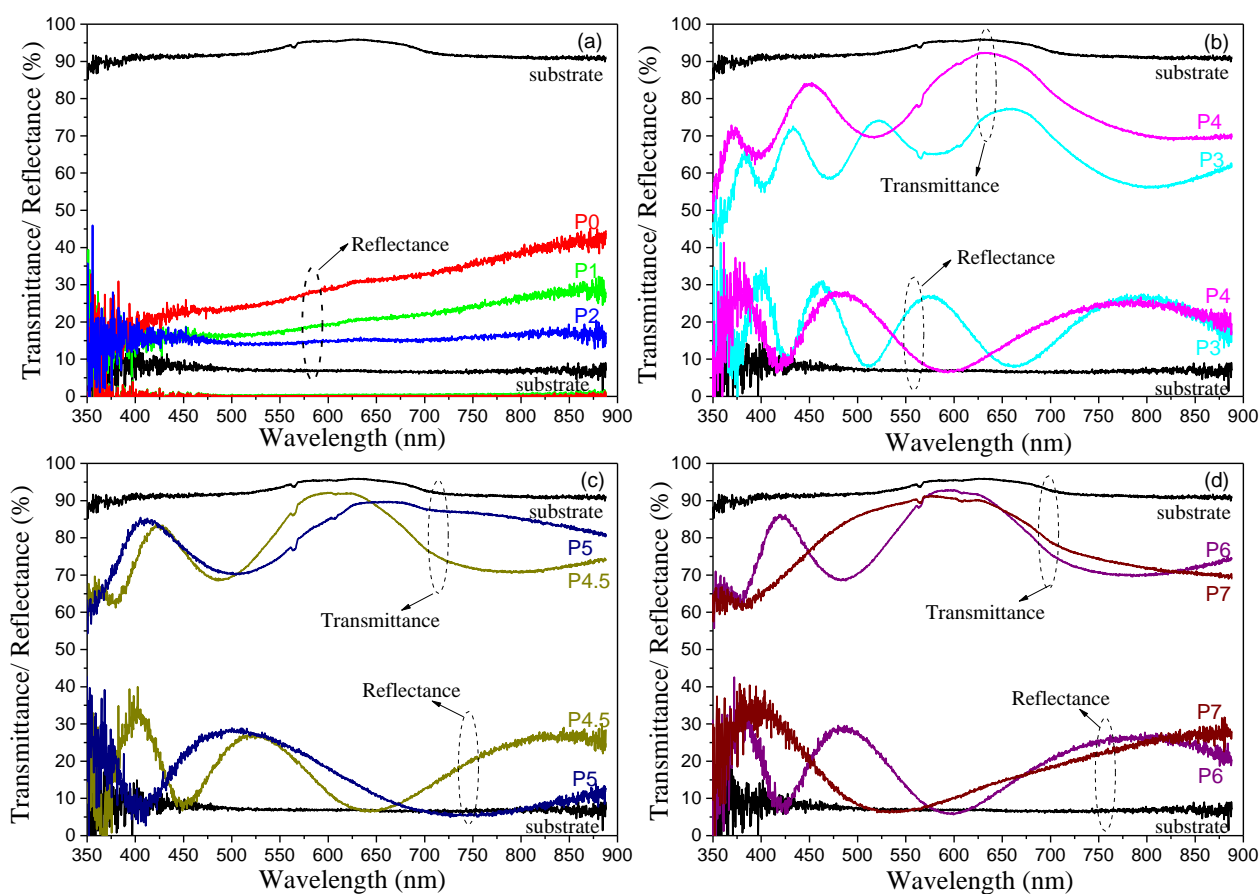


Fig. 5. Transmittance and reflectance spectra for all the samples as a function of wavelength. The graphics show the transmittance and reflectance for the substrate as reference curves. In each layer, the sample transmittance and reflectance for each film are the same symbol.

The refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $\kappa$ ) of the films are dependent on  $P_{O_2}$  (Fig. 8). The values were calculated where the reflectance maximum and the transmittance minimum coincide in the visible light region. For the P3, P4, P4.5 and P5 samples, the coincidence was less evident, which can be attributed to the inhomogeneity of the top surface of the film [59]. The real refractive index decreased (P0 to P2) and then increased as the oxygen partial pressure increased. For the P3 to P7 samples, the refractive index was constant and approximately 2.18. This value is appropriate for use as an anti-reflective film for silicon and amorphous silicon solar cells [60–65]. As the oxygen partial pressure increased, the transmittance increased, which decreased the extinction coefficient [66].

The refraction index and extinction coefficient variation are directly dependent on the oxygen partial pressure during film growth. The refractive index increase may be attributed to the increased film packing density [41,56,67,68]. A  $TiO_x$  film with a high porosity, or low packing density, will have a reduced refractive index. In addition, according to Karuppasamy and Subrahmanyam [67], stoichiometric  $TiO_2$  thin films possess a high refractive index and low absorption coefficient.

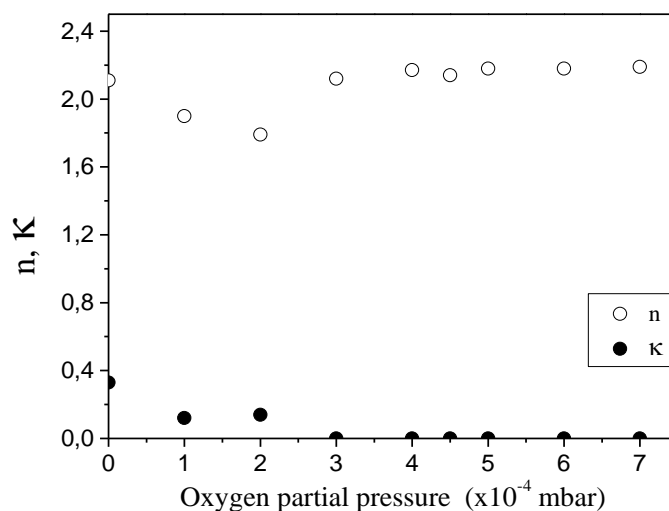


Fig. 6. Refraction index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $\kappa$ ) versus the oxygen partial pressure.

The optical band gap energies ( $E_g$ ) for the  $TiO_x$  films are shown in Table . From the P0 to P2 samples, the  $E_g$  was low, which is possibly due to the large amount of hydrogen and oxygen vacancies providing electron mobility, charge separation and enhancement of the visible light absorption. For the amorphous samples,  $E_g$  was approximately 3.0 eV, which is similar to that observed for the stoichiometric  $TiO_2$  films [11].

Table 2 - TiO<sub>x</sub> thin film optical band gap energies as a function of the oxygen partial pressure.

Oxygen partial pressure P <sub>O<sub>2</sub></sub> (x10 <sup>-4</sup> mbar)	Optical band gap, E <sub>g</sub> (eV)
0.0	0.25
1.0	0.40
2.0	0.43
3.0	3.13
4.0	3.25
4.5	2.90
5.0	3.00
6.0	2.96

#### 4. Conclusions

Titanium oxide thin films were deposited on unheated substrates by DC reactive magnetron sputtering using different O<sub>2</sub>/Ar gas pressure ratios and pre-cleaning the vacuum system with a high base pressure. The sputtering oxygen partial pressure proved to be a crucial parameter and affected the film elemental composition and optical and crystallographic structures. The IBA analysis showed a strong correlation between the hydrogen absolute quantity and the TiO<sub>x</sub> optical properties. Thus, increasing the partial pressure decreases the number of oxygen vacancies in the films and reduces the amount of hydrogen, causing the films to become transparent. Samples with a high dielectric constant can be used to improve visible light absorption in solar cells and the photoelectrochemical efficiency, and the transparent films can be applied to electrochromic windows and anti-reflective layers.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge the CAPES and the FAPESP who financially supported this study; LAMULT from the University of Campinas (Unicamp) for technique support and sample deposition and the Laboratory of Ion Beam analysis of the University of São Paulo (LAMFI-USP) for the IBA measurements. M.V.M. acknowledges the financial support from the São Paulo state agency FAPESP (contract FAPESP2013/09105-0).

#### References

- [1] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53–229.
- [2] C.G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens, Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances, Thin Solid Films 442 (2003) 201–211.
- [3] J. Sícha, J. Musil, M. Meissner, R. Cerstvý, Nanostructure of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films

sputtered at temperatures below 200 °C, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3793–3800.

- [4] S.H. Kang, J.W. Lim, H.S. Kim, J.Y. Kim, Y.H. Chung, Y.E. Sung, Photo and electrochemical characteristics dependent on the phase ratio of nanocolumnar structured TiO<sub>2</sub> films by RF magnetron sputtering technique, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2777–2788. doi:10.1021/cm900378c.
- [5] V.I. Shapovalov, Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review, *Glas. Phys. Chem.* 36 (2010) 121–157.
- [6] S. Mráz, J.M. Schneider, Structure evolution of magnetron sputtered TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 023512.
- [7] J. Kim, S. Lee, H. Im, The effect of target density and its morphology on TiO<sub>2</sub> thin films grown on Si (100) by PLD, *Appl. Surf. Sci.* 151 (1999) 6–16.
- [8] S. Lin, Y. Chen, C. Wang, C. Liu, Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Solid. State Elec.* 12 (2008) 1481–1486.
- [9] Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Käll, Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature, *Thin Solid Films* 405 (2002) 50–54.
- [10] A. Miyamura, K. Kaneda, Y. Sato, Y. Shigesato, Effects of internal stress on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4603–4608.
- [11] L.J. Meng, M. Dos Santos, The influence of oxygen partial pressure on the properties of DC reactive magnetron sputtered titanium oxide films, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 319–325.
- [12] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, TiO<sub>2</sub> electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (2014) 2673.
- [13] M.R. Hantehzadeh, M.A. Amouha, S. Solaymani, T. Osati, B. Ghobadi, Physical properties of titanium oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering: Influence substrate temperature and O<sub>2</sub>/Ar in the gas mixture, *J. Fusion Energy.* 32 (2013) 622–626.
- [14] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, G. Schirmer, E. Hacker, Influence of deposition parameters on the optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> films produced by reactive DC plasmatron sputtering, *Thin Solid Films* 83 (1981) 239–245.
- [15] H. Selhofer, R. Müller, Comparison of pure and mixed coating materials for AR coatings for use by reactive evaporation on glass and plastic lenses, *Thin Solid Films* 351 (1999) 180–183.
- [16] N. Özer, Reproducibility of the coloration processes in TiO<sub>2</sub> films, *Thin Solid Films* 214 (1992) 17–24.

- [17] C. Sun, Y. Jia, X.-H. Yang, H.-G. Yang, X. Yao, G.Q. Lu, A. Selloni, S.C. Smith, Hydrogen incorporation and storage in well-defined nanocrystals of anatase titanium dioxide, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 25590–25594.
- [18] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science* 331 (2011) 746–750.
- [19] X. Jiang, Y. Zhang, J. Jiang, Y. Rong, Y. Wang, Y. Wu, C. Pan, Characterization of oxygen vacancies associates within the hydrogenated TiO<sub>2</sub>: A positron annihilation study, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 22619–22624.
- [20] T. Leshuk, R. Parviz, P. Everett, H. Krishnakumar, R.A. Varin, F. Gu, Photocatalytic activity of hydrogenated TiO<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1892–1895.
- [21] D. V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19422–19427.
- [22] X. Hu, B.O. Skadtchenko, M. Trudeau, D.M. Antonelli, Hydrogen storage in chemically reducible mesoporous and microporous Ti oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11740–11741.
- [23] S.H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J. Lin, Room-temperature hydrogen uptake by TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4124–4126.
- [24] Y. Zhao, T. Hou, Y. Li, K.S. Chan, S.-T. Lee, Effective increasing of optical absorption of TiO<sub>2</sub> by introducing trivalent titanium, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 171902.
- [25] H. Jin, L. Wang, D.J. Searles, C. Sun, Comparison of the effect of hydrogen incorporation and oxygen vacancies on the properties of anatase TiO<sub>2</sub>: electronics, optical absorption, and interaction with water, *Chinese Sci. Bull.* 59 (2014) 2175–2180.
- [26] L.-M. Liu, P. Crawford, P. Hu, The interaction between adsorbed OH and O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces, *Prog. Surf. Sci.* 84 (2009) 155–176.
- [27] I. Luciu, R. Bartali, N. Laidani, Influence of hydrogen addition to an Ar plasma on the structural properties of TiO<sub>2-x</sub> thin films deposited by RF sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012) 345302.
- [28] S.S. Ataei, M.R. Mohammadzadeh, N. Seriani, Ab initio simulation of the effects of hydrogen concentration on anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 8421–8427.
- [29] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.

- [30] M. Mayer, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, AIP Conf. Proc. 475 (1999) 541–544.
- [31] J. Demarche, G. Terwagne, Precise measurement of the differential cross section from the  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$  elastic reaction at  $165^\circ$  and  $170^\circ$  between 2.4 and 6.0 MeV, J. Appl. Phys. 100 (2006) 1–7.
- [32] A.F. Gurbich, Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for oxygen, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B. 129 (1997) 311–316.
- [33] J. Cisneros, G. Rego, M. Tomyiama, S. Bilac, J. Gonçalves, A. Rodriguez, Z. Argüello, A method for the determination of the complex refractive index of non-metallic thin films using photometric measurements at normal incidence, Thin Solid Films 100 (1983) 155-167.
- [34] Z.. El Mandouh, M. Selim, Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films, Thin Solid Films 371 (2000) 259–263.
- [35] M. Cesaria, A.P. Caricato, M. Martino, Realistic absorption coefficient of ultrathin films, J. Opt. 14 (2012) 105701.
- [36] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum, London, 1974.
- [37] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by dc magnetron sputtering, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 5232–5238.
- [38] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  anatase thin films, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2042–2047.
- [39] S.H. Mohamed, O. Kappertz, J.M. Ngaruiya, T.P.L. Pedersen, R. Drese, M. Wuttig, Correlation between structure, stress and optical properties in direct current sputtered molybdenum oxide films, Thin Solid Films 429 (2003) 135–143.
- [40] A. Pérez-Pacheco, C. Prieto, R. Castañeda-Guzmán, J. García-López, Influence of the growth conditions on the stoichiometry and on the optical properties of titanium oxide thin films prepared by reactive sputtering, Thin Solid Films 517 (2009) 5415–5418.
- [41] L. Meng, M.P. Santos, Investigations of titanium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures, Thin Solid Films 226 (1993) 22–29.
- [42] A.B.R. Kumar, S. Uthanna, B.S. Naidu, P.S. Reddy, Effect of oxygen partial pressure on the optical properties of DC magnetron sputtered  $\text{TiO}_2$  films, J. Indian Inst. Sci. 81 (2001) 573–577.
- [43] S. Khan, I. Ahmed, A. Shah, Structural and optical properties investigation of DC magnetron

sputtered  $\beta$ -TiO<sub>2</sub> thin film, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 607–613.

- [44] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, Reactive high rate D.C. sputtering: Deposition rate, stoichiometry and features of TiO<sub>x</sub> and TiN<sub>x</sub> films with respect to the target mode, *Thin Solid Films* 111 (1984) 259–268.
- [45] B. Zhao, J. Zhou, J. Rong, Microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at different oxygen flow rates, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 20 (2010) 1429–1433.
- [46] J. Yu, X.-J. Zhao, J.C. Yu, G. Zhong, J. Han, Q. Zhao, The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanometer thin films, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1745–1748.
- [47] S. Sério, M.E. Melo Jorge, M.L. Coutinho, S.V. Hoffmann, P. Limão-Vieira, Y. Nunes, Spectroscopic studies of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Chem. Phys. Lett.* 508 (2011) 71–75.
- [48] R. Ananthakumar, B. Subramanian, S. Yugeswaran, M. Jayachandran, Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of crystalline titanium dioxide films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 23 (2012) 1898–1904.
- [49] B. STUART, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and application*, New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [50] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, 6<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [51] J.F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Available from <http://www.srim.org> (Accessed February 2015).
- [52] P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation, *Thin Solid Films* 251 (1994) 72–79.
- [53] Y. Ju, L. Li, Z. Wu, Y. Jiang, Effect of oxygen partial pressure on the optical property of amorphous titanium oxide thin films, *Energy Procedia.* 12 (2011) 450–455.
- [54] M.C. Sekhar, P. Kondaiah, B.R. Krishna, S. Uthanna, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of DC magnetron sputtered amorphous TiO<sub>2</sub> films, *J. Spectrosc.* (2013) 3–10.
- [55] M. Bouroushian, T. Kosanovic, Characterization of thin films by low incidence X-ray diffraction, *Cryst. Struct. Theory Appl.* 1 (2012) 35–39.
- [56] M. Zhang, G. Lin, C. Dong, L. Wen, Amorphous TiO<sub>2</sub> films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7252–7258.

- [57] D. Pjevi, M. Obradovi, T. Marinkovi, A. Grce, M. Milosavljevi, R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, P. Schaaf, Properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films as a function of deposition and annealing parameters, *Phys. B.* 463 (2015) 20–25.
- [58] S. Sérgio, M.E.M. Jorge, M.J.P. Maneira, Y. Nunes, Influence of O<sub>2</sub> partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 73–81.
- [59] R. Swanepoel, Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films, *J. Phys. E.* 17 (1984) 896–903.
- [60] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, J.M. Ruiz, Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 52 (1998) 79–93.
- [61] M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A.F. Beloto, C.A.S. Ramos, Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells, *Surf. Coat. Technol.* 106 (1998) 117–120.
- [62] D. Chen, Anti-reflection (AR) coatings made by sol–gel processes: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68 (2001) 313–336.
- [63] S. Lien, D. Wu, W. Yeh, J.-C. Liu, Tri-layer antireflection coatings (SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) for silicon solar cells using a sol–gel technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2710–2719.
- [64] M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, F. Placido, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering, *Opto-Electronics Rev.* 21 (2013) 233–238.
- [65] C. Deng, H. Ki, Pulsed laser deposition of refractive-index-graded broadband antireflection coatings for silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 147 (2016) 37–45.
- [66] S. Ben Amor, G. Baud, J.P. Besse, M. Jacquet, Elaboration and characterization of titania coatings, *Thin Solid Films* 293 (1997) 163–169.
- [67] B.S. Richards, Single-material TiO<sub>2</sub> double-layer antireflection coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 79 (2003) 369–390.
- [68] A. Karuppasamy, A. Subrahmanyam, Studies on the room temperature growth of nanoanatase phase TiO<sub>2</sub> thin films by pulsed dc magnetron with oxygen as sputter gas, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 64318.