



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUÍS HENRIQUE CARDOZO AMORIN

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NAS
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS
DE ÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR DC REACTIVE
SPUTTERING**

LUÍS HENRIQUE CARDOZO AMORIN

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NAS
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS
DE ÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR DC REACTIVE
SPUTTERING**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina
2017

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

Amorin, Luís Henrique Cardozo.

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR DC REACTIVE SPUTTERING / Luís Henrique Cardozo Amorin. - Londrina, 2017. 149 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Inclui bibliografia.


1. Propriedades Eletrocrômicas - Tese. 2. Filmes Finos - Tese. 3. Óxido de Titânio - Tese. 4. DC Reactive Sputtering - Tese. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.


LUÍS HENRIQUE CARDOZO AMORIN


**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NAS
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS
DE ÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR DC REACTIVE
SPUTTERING**

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


BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR


Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina - UEL


Prof. Dr. Ricardo Floriano
Universidade Estadual de Campinas – Unicamp


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

Londrina, 11 de Outubro de 2017.

Dedico este trabalho a Deus,
aos meus pais, Donizete e Cecília,
à minha esposa, Larissa
e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmã e familiares por sempre terem me apoiado e encorajado durante essa jornada. Pelo entendimento da minha ausência por esses vários anos durante minha formação acadêmica. Por fim, pelo amor e carinho incondicional.

Agradeço, especialmente, à minha esposa Dra. Larissa, pela paciência, encorajamento, companherismo e pelo amor durante esse período. Agradeço, também, pela parceria na realização de diversas análises, sugestões e auxílio nas interpretações de meus resultados.

Ao meu orientador prof. Dr. Alexandre Urbano não só pela constante orientação, transmitido a mim os seus conhecimentos desde a minha Iniciação Científica. 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 pesquisador. 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. Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Materiais (FILMAT) e 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, sem estes auxílios não seria possível a realização deste trabalho. Ao Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da PROPPG/UEL por colocar a disposição, instrução no manuseio e aquisição das imagens de AFM. Ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da UEL por colocar a disposição os equipamentos necessários para a realização das medidas optoeletróquímicas. E finalmente, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudo de doutorado, tornando toda a pesquisa possível.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no oceano. Mas o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Santa Teresa de Calcutá

AMORIN, Luís Henrique Cardozo. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de óxido de titânio depositados por DC reactive sputtering**. 2017. 149. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Filmes finos de TiO_2 são amplamente estudados devido às suas propriedades fotocatalíticas, eletrocromicas e de armazenamento de energia. As propriedades eletrocromicas podem sofrer variações no decorrer dos ciclos de inserção e extração de íons da estrutura do material devido à alteração nessa estrutura. Com o objetivo de investigar a correlação entre parâmetros de síntese e sua ciclabilidade eletrocromica, a fim de encontrar o mais eficiente eletrodo eletrocromico entre as amostras depositadas. Neste trabalho os filmes finos de TiO_2 foram depositados por pulverização reativa sob pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) variável ($0 - 7 \times 10^{-4}$ mbar) e tratados termicamente a 400°C em fluxo de oxigênio durante 8 horas. A difração de raios X antes e após a ciclagem eletroquímica das amostras foi realizada para identificar possíveis alterações na estrutura. As suas propriedades eletrocromicas foram investigadas pelas técnicas de voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria, com acompanhamento *in situ* da variação da transmitância óptica, e comparadas entre si a fim de se obter a reversibilidade dos parâmetros eletrocromicos, tais como eficiência, contraste óptico e tempo de resposta. As amostras depositadas com uma menor concentração de O_2 apresentaram uma intercalação menor de íons em sua estrutura, além de serem mais susceptíveis a uma variação da estrutura cristalina no decorrer da ciclagem, sofrendo um maior desgaste conforme ocorreu a inserção e extração de íons de lítio repetidamente no material. Devido a isso, uma das amostras apresentou desgrudamento do substrato durante a ciclagem. As amostras depositadas com maior concentração de O_2 mantiveram um efeito eletrocromico acentuado após a ciclagem, mostrando assim, uma boa reversibilidade ao processo de carga e descarga. Desse modo, a amostra depositada com 5×10^{-4} mbar é a que apresenta os parâmetros de deposição para se obter um eletrodo de dispositivo eletrocromico, quase não tendo variado a sua quantidade de carga intercalada (de 37,4 mC para 36,6 mC) e aumentando a sua variação de transmitância óptica (de 68% para 74%). Esse aumento na variação da transmitância óptica e consequentemente na eficiência eletrocromica desse material, provavelmente pode ser associada aos defeitos da estrutura do filme, alterando os estados de valência dos átomos de titânio, conforme a teoria de *small-polaron*.

Palavras-chave: Propriedades eletrocromicas. Filmes finos. Óxido de titânio. DC Reactive Sputtering.

AMORIN, Luís Henrique Cardozo. **Influence of synthesis parameters on the electrochromics properties of titanium oxide thin films deposited by DC reactive sputtering**. 2017. 149 pp. Thesis (Doctorate in Physics) – Londrina State University, Londrina, 2017.

ABSTRACT

TiO₂ thin films are widely studied due to their photocatalytic, electrochromic and energy storage properties. The electrochromic properties can suffer variations during the insertion and extraction into the aterial structure due to the change in this structure. The objective of this work was investigated the correlation between synthesis parameters and their electrochromic cycling, in order to find the most efficient electrochromic electrode among the deposited samples. In this work the thin films of TiO₂ were deposited by reactive spray under variable oxygen partial pressure ($0 - 7 \times 10^{-4}$ mbar) and heat treated at 400 °C in oxygen flow for 8 hours. X-ray diffraction before and after the electrochemical cycling of the samples was performed to identify possible structure changes. Its electrochromic properties were investigated by cyclic voltammetry, chronopotentiometry and chronoamperometry, with in situ monitoring of the optical transmittance variation, and compared with each other in order to obtain the electrochromic parameters reversibility, such as efficiency, optical contrast and electrochromic response time. The samples deposited with a lower oxygen concentration presented a smaller ions intercalation into their structure, besides being more susceptible to a crystalline structure variation during the cycle, suffering a greater wear as it occurred the insertion and extraction of lithium ions repeatedly into the material. Due to this, one of the samples showed disintegration of the substrate during cycling. The samples deposited with higher oxygen concentration maintained a marked electrochromic effect after cycling, thus showing a good reversibility to the loading and unloading process. Thus, the sample deposited with 5×10^{-4} mbar is the one that presents the deposition parameters to obtain an electrochromic device electrode, having almost not varied its amount of intercalated load (from 37.4 mC to 36.6 mC) and increasing its optical transmittance variation (from 68% to 74%). This increase in the optical transmittance variation and consequently the electrochromic efficiency of this material probably can be associated to the defects of the film structure, altering the valence states of the titanium atoms, according to the small-polaron theory.

Keywords: Electrochromic properties. Thin films. Titanium oxide. DC Reactive Sputtering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 -	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..	22
Figura 3.2 –	Diagrama de fase do sistema Ti – O.	24
Figura 3.3 -	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.....	26
Figura 3.4 -	Tabela periódica dos elementos, excluindo os lantanídeos e actinídeos. As caixas sombreadas referem-se a metais de transição cujos óxidos possuem coloração catódica e anódica..	29
Figura 3.5 -	Esquema básico de um dispositivo eletrocromico, indicando o transporte de íons positivos sob a ação de um campo elétrico.....	32
Figura 3.6 –	Esquema simplificado de um sistema de deposição por sputtering.....	35
Figura 3.7 –	Representação dos campos ao se colocar ímãs próximos ao alvo (cátodo). (a) sistema magnetron sputtering e (b) trajetória dos elétrons em presença do campo magnético.	36
Figura 3.8 –	Geometria da difração de raios X de Bragg-Brentano.	38
Figura 3.9 –	Princípio da microscopia de força atômica	43
Figura 3.10 –	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	44
Figura 3.11 –	Refletância e transmitância de dois filmes transparentes em função do comprimento de onda. Em (a), $n_1 > n_2$, em (b) $n_1 < n_2$	45
Figura 3.12 –	Transmitância de dois filmes com coeficientes de extinção diferentes e com as partes reais dos índices de refração iguais.	47
Figura 3.13 –	Representação gráfica de $(\alpha hv)^{1/2}$ versus hv , com a extrapolação linear para a obtenção da energia de gap (E_g).....	50
Figura 3.14 –	Figuras ilustrativas da: a) curvas de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em função do tempo, e b) resposta eletroquímica à voltametria.....	52
Figura 3.15 –	Figura ilustrativa dos processos de carga e descarga cronopotenciométricos em diferentes correntes de descarga.....	53

Figura 3.16 – Figura ilustrativa dos processos de carga e descarga durante o experimento da ciclagem eletroquímica.	56
Figura 4.1 – Montagem experimental para o tratamento térmico, onde (1) bomba de vácuo mecânica, (2) medidor de vácuo, (3) controlador de fluxo de gás, (4) forno, (5) fio do termopar, (6) e (7) cilindros de oxigênio e argônio, respectivamente.	60
Figura 4.2 – (a) Esquema da cela eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletroquímica dos filmes, (b) fotografia da cela eletroquímica utilizada.	63
Figura 4.3 – Figura ilustrativa do cálculo do tempo de resposta electrocrômico a partir da variação de 90% da transmitância óptica pelo gráfico de cronoamperometria.	67
Figura 5.1 – Taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio.....	72
Figura 5.2 – Difratoogramas de raios X dos filmes de TiO ₂ estudados, antes da ciclagem eletroquímica, e do substrato no qual estavam depositados. .	74
Figura 5.3 – Imagens de microscopia de força atômica para as amostras.	78
Figura 5.4 – Fotografia dos filmes depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio antes do tratamento térmico.	80
Figura 5.5 – Fotografia dos filmes depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio após o tratamento térmico.	82
Figura 5.6 – Espectros da transmitância e refletância dos filmes como-depositados, indicando sua transmitância e sua refletância.	83
Figura 5.7 – Espectros da transmitância e refletância dos filmes tratados termicamente, indicando sua transmitância e sua refletância.	84
Figura 5.8 – Índice de refração e coeficiente de extinção para os filmes depositados em diferentes pressões parciais de oxigênio.	87
Figura 5.9 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, com a extrapolação linear para a obtenção da energia de gap (E_g).	89
Figura 5.10 – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela versus Li Li ⁺ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 10 mV/s, antes da ciclagem eletroquímica.	92

Figura 5.11 – 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, antes da ciclagem eletroquímica.....	94
Figura 5.12 – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus tempo do experimento, antes da ciclagem eletroquímica.....	99
Figura 5.13 – Eficiência eletrocromica para as diferentes cinéticas eletroquímicas utilizadas na intercalação de íons <i>versus</i> densidade de carga intercalada, para as amostras antes da ciclagem eletroquímica.....	101
Figura 5.14 – Potencial da cela eletroquímica versus a estequiometria x do filme de Li_xTiO_2 para as amostras estudadas, antes da ciclagem eletroquímica.....	102
Figura 5.15 – Transmitância óptica do filme durante o experimento de cronoamperometria na intercalação de íons (linha vermelha) e na extração de íons (linha preta) versus tempo do experimento, antes da ciclagem eletroquímica.....	105
Figura 5.16 – Espectro de transmitância óptica <i>versus</i> comprimento de onda, no estado claro e colorido, para as diferentes cinéticas e diferentes quantidades de carga intercalada, antes da ciclagem eletroquímica.....	107
Figura 5.17 – Eficiência eletrocromica dos filmes de TiO_2 estudados versus comprimento de onda, para as diferentes cinéticas de intercalação, antes da ciclagem eletroquímica.....	109
Figura 5.18 – Potencial da cela eletroquímica em função do tempo para 100 ciclos...	110
Figura 5.19 – Capacidade de carga versus o número de ciclos, mostrando o processo de intercalação (círculo vermelho) e o processo de deintercalação (quadrado preto).....	111
Figura 5.20 – Difractogramas de raios X dos filmes de TiO_2 estudados, após a ciclagem eletroquímica.....	114
Figura 5.21 – Tamanhos de partículas das amostras em função da pressão parcial de oxigênio na deposição, comparação entre os valores antes (quadrados pretos) e após (círculos vermelhos) a ciclagem eletroquímica.....	117
Figura 5.22 – Microdeformação das amostras em função da pressão parcial de oxigênio na deposição, comparação entre os valores antes	

	(quadrados pretos) e após (círculos vermelhos) a ciclagem eletroquímica.....	118
Figura 5.23	– 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, após a ciclagem eletroquímica...	119
Figura 5.24	– 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, após a ciclagem eletroquímica.....	120
Figura 5.25	– Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) versus tempo do experimento, após a ciclagem eletroquímica.....	123
Figura 5.26	– Eficiência eletrocromica para as diferentes cinéticas eletroquímicas utilizadas na intercalação de íons <i>versus</i> densidade de carga intercalada, para as amostras após a ciclagem eletroquímica	125
Figura 5.27	– Potencial da cela eletroquímica <i>versus</i> a estequiometria x do filme de Li_xTiO_2 para as amostras estudadas, antes da ciclagem eletroquímica.....	126
Figura 5.28	– Transmitância óptica do filme durante o experimento de cronoamperometria na intercalação de íons (linha vermelha) e na extração de íons (linha preta) <i>versus</i> tempo do experimento, após a ciclagem eletroquímica.....	128
Figura 5.29	– Espectro de transmitância óptica <i>versus</i> comprimento de onda, no estado claro e colorido para as diferentes cinéticas e diferentes quantidades de carga intercalada, antes da ciclagem eletroquímica.....	131
Figura 5.30	– Eficiência eletrocromica dos filmes de TiO_2 estudados <i>versus</i> comprimento de onda, para as diferentes cinéticas de intercalação, antes da ciclagem eletroquímica	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades das fases anatase, rutilo e bruquita do TiO ₂	23
Tabela 5.1 – Pressão parcial de O ₂ , razão O ₂ /Ar, espessura e a taxa de deposição dos filmes.....	70
Tabela 5.2 – Parâmetros de célula unitária, tamanho de partícula e microdeformação dos filmes finos calculados pelo Refinamento Rietveld, antes da ciclagem eletroquímica.....	76
Tabela 5.3 – Valores de perfil, perfil ponderado, perfil esperado e qualidade do ajuste dos difratogramas para as amostras antes da ciclagem eletroquímica.....	77
Tabela 5.4 – Rugosidade média superficial e densidade dos filmes finos de TiO ₂ depositados em diferentes pressões parciais de O ₂	79
Tabela 5.5 – Energia de <i>gap</i> óptico dos filmes finos de óxido de titânio.....	90
Tabela 5.6 – Valores da área ativa e do potencial de equilíbrio dos filmes finos para cada amostra depositada.....	91
Tabela 5.7 – Valores da variação da transmitância óptica (ΔT), densidade de carga intercalada nos filmes ($\Delta\rho$) e eficiência óptica média (η), obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados, antes da ciclagem eletroquímica	97
Tabela 5.8 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para óxidos de titânio depositados por várias técnicas	103
Tabela 5.9 – Tempo de resposta para o filme variar 90% de sua transmitância óptica, a máxima variação óptica entre o estado claro e escuro e o coeficiente de difusão dos Li ⁺ , antes da ciclagem eletroquímica	106
Tabela 5.10 – Parâmetros de célula unitária, tamanho de partícula e microdeformação dos filmes finos calculados pelo Refinamento Rietveld, após a ciclagem eletroquímica.....	115
Tabela 5.11 – Valores de perfil, perfil ponderado, perfil esperado e qualidade do ajuste dos difratogramas para as amostras, após a ciclagem eletroquímica.....	116

Tabela 5.12 – Valores da variação da transmitância óptica (ΔT), densidade de carga intercalada nos filmes ($\Delta\rho$) e eficiência óptica média (η), obtidas a partir das voltametrias cíclicas, após a ciclagem eletroquímica.....	121
Tabela 5.13 – Tempo de resposta para o filme variar 90% de sua transmitância óptica, a máxima variação óptica entre o estado claro e escuro e o coeficiente de difusão dos Li^+ , após a ciclagem eletroquímica	129

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 ÓXIDO DE TITÂNIO	21
3.1.1 <i>Estruturas Cristalinas</i>	21
3.2 ELETROCROMISMO	26
3.3 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	31
3.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE DC SPUTTERING	33
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS	37
3.5.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	37
3.2.2 <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	42
3.2.3 <i>Espectroscopia Óptica em UV-Vis</i>	43
3.2.3.1 <i>Índice de refração (n) e Coeficiente de extinção (κ)</i>	48
3.2.3.2 <i>Energia de gap óptico (E_G)</i>	49
3.2.4 <i>Caracterização Eletroquímica</i>	51
3.2.4.1 <i>Voltametria cíclica (VC)</i>	51
3.2.4.2 <i>Cronopotenciometria em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$</i>	53
3.2.4.3 <i>Cronoamperometria em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$</i>	54
3.2.4.4 <i>Espectroeletroquímica</i>	55
3.2.4.5 <i>Ciclagem Eletroquímica</i>	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	57
4.1.1 <i>Limpeza dos Substratos</i>	57
4.1.2 <i>Deposição dos Filmes</i>	58
4.1.3 <i>Tratamento Térmico das Amostras</i>	59
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	60
4.2.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	61
4.2.2 <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	61
4.2.3 <i>Espectroscopia Óptica em UV-Vis</i>	62

4.2.4 Caracterização Eletroquímica	62
4.2.4.1 Voltametria cíclica (VC)	64
4.2.4.2 Cronopotenciometria em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$	65
4.2.4.3 Cronoamperometria em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$	66
4.2.4.4 Espectroeletroquímica	67
4.2.4.5 Ciclagem Eletroquímica.....	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1 TAXA DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO.....	69
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – ANTES DA CICLAGEM	74
5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	77
5.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	80
5.4.1 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (κ)	85
5.4.2 Energia de Gap Óptico (E_g).....	88
5.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA - ANTES DA CICLAGEM	90
5.6 CRONOPOTENCIOMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ - ANTES DA CICLAGEM	98
5.7 CRONOAMPEROMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ - ANTES DA CICLAGEM.....	103
5.8 ESPECTROELETROQUÍMICA - ANTES DA CICLAGEM.....	106
5.9 CICLAGEM ELETROQUÍMICA	109
5.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – APÓS A CICLAGEM	113
5.11 VOLTAMETRIA CÍCLICA – APÓS A CICLAGEM.....	118
5.12 CRONOPOTENCIOMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ – APÓS A CICLAGEM	122
5.13 CRONOAMPEROMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ – APÓS A CICLAGEM.....	127
5.14 ESPECTROELETROQUÍMICA – APÓS A CICLAGEM	130
CONCLUSÃO	134
TRABALHOS FUTUROS.....	136
REFERÊNCIAS.....	137

INTRODUÇÃO

Destinados primordialmente para efeitos decorativos em cerâmicas e vidrarias, os filmes finos desempenham atualmente um papel essencial para o desenvolvimento comercial, industrial e acadêmico, devido às suas aplicações nos setores de microeletrônicos, óptico, metalúrgico, energético e decorativo. A rápida evolução dessa tecnologia, nos últimos anos, vem acompanhada da necessidade de se obter cada vez mais materiais com melhores desempenhos. Assim, a crescente demanda por energia elétrica, em diversos ramos da sociedade, valoriza o estudo de sistemas que promovam a sua eficácia. O conforto térmico de ambientes internos é um setor de alto consumo de energia. São pelas janelas dos projetos arquitetônicos que luz e parte do calor entram e saem de um edifício (DYLLA et al., 2013). Nesse aspecto, os dispositivos cromógenos são capazes de regular dinamicamente tanto a entrada de luz (efeito de cortina) como a de calor (eficiência de refrigeração ou aquecimento) em um ambiente. Apesar das potencialidades desses dispositivos, seu emprego ainda não está escalonado globalmente, ao contrário do que está acontecendo com a tecnologia dos fotovoltaicos (AZENS et al., 2003; DIEBOLD, 2003; KANG et al., 2009; MRÁZ et al., 2012; MUSIL; MEISSNER, 2008; SHAPOVALOV, 2010). O interesse em pesquisa e desenvolvimento de materiais que apresentam mudança controlável de coloração vem aumentando nos últimos anos, devido às suas potenciais aplicações que possibilitam grandes investimentos em alta tecnologia, sendo uma das suas principais aplicações as “janelas inteligentes” (GRANQVIST, 2012).

Um dos motivos que pode-se comprovar o grande interesse em pesquisa científica com materiais eletrocromicos está relacionado com o crescente número de artigos científicos publicados ao longo dos últimos dez anos. Observando a quantidade de artigos e trabalho com as palavras-chave “*electrochromism*” e “*electrochromic*” nos sites de pesquisa científica, 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 eletrocromicos de mais de 12% anuais, entre os anos de 2014 e 2020.

Dentre os materiais mais estudados em eletrocromismo, podem-se citar os filmes de óxidos de metais de transição, especialmente o óxido de titânio. Entre algumas aplicações do óxido de titânio, em diversas áreas, pode-se citar: revestimento 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), sensores de gás (LIN et al., 1995; GARZELLA et al., 2000; ALEV et. al., 2015) e, mais recentemente, a aplicação de filmes finos eletrocromicos em dispositivos de armazenamento de energia (YANG; SUN; MAI, 2016). 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 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) e *sputtering* (SUNG, KIM, 2007; TAVARES et al., 2007; DREESSEN et al., 2009). O *sputtering* é de grande relevância, pois ele possibilita um melhor 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. Outro procedimento muito utilizado para a alteração das propriedades estruturais e morfológicas de filmes finos é o tratamento térmico após a deposição. O tratamento térmico pode ser realizado em diferentes temperaturas, atmosferas e com diferentes tempos, visando obter uma estrutura desejada ou simplesmente uma alteração nas suas propriedades (BOUKROUH et al., 2008; WANG; HELMERSSON; KÄLL, 2002).

Trabalhos encontrados na literatura relatam resultados satisfatórios quanto ao efeito eletrocromico de filmes de óxido de titânio produzidos com diferentes parâmetros de deposição. Todavia, esses efeitos não relatam uma

quantidade útil de ciclos adequada para seu emprego em dispositivos comerciais. Bogati et al. estudaram a formação de um dispositivo fotoeletrocromico como sendo a combinação de uma célula solar e uma película eletrocromica, e observaram uma variação de transmitância óptica de 46%, entretanto, o eletrodo estudado apresenta apenas dois ciclos de vida útil (BOGATI; GEORG; GRAF, 2017). Yang et al. relataram um estudo com diferentes materiais eletrocromicos, inclusive o TiO_2 , como possível eletrodo de armazenamento de energia com a função inteligente de mudança de cor, contudo nesse trabalho também não é abordada a ciclabilidade desses eletrodos (YANG; SUN; MAI, 2016).

Visando a estabilidade eletroquímica de filmes de TiO_2 depositado por *sputtering*, Zhu et al. estudaram o efeito da ciclagem eletroquímica nesses filmes e observaram que com apenas 100 ciclos o filme apresentou falhas mecânicas devido à intercalação de íons (ZHU; ZENG; LU, 2012). Han et al. depositaram filmes finos de TiO_2 , obtendo a fase anatase por tratamento térmico, e observaram que ocorre uma irreversibilidade no processo eletrocromico após 10 ciclos de voltametria cíclica (HAN et al, 2016). Para uma melhor estabilidade da performance da ciclabilidade desses eletrodos e a estabilidade do efeito eletrocromico, alguns trabalhos encontrados utilizam de dopagem em seus materiais. Entre eles, Arvizu et al. observaram que um filme composto de Ti-W, depositado por *DC reactive magnetron sputtering*, apresenta uma estabilidade no desempenho da ciclagem eletroquímica e mantém o efeito eletrocromico estável durante 600 ciclos de voltametria cíclica (ARVIZU et al., 2014).

Desse modo, um levantamento da literatura científica identificou estudos anteriores sobre o eletrocromismo de filmes finos de TiO_2 . Contudo, a correlação entre os parâmetros de síntese e a ciclabilidade eletrocromica desse material não foi cuidadosamente estudada para uma potencial aplicação em eletrodos de dispositivos.

Assim, para se investigar a correlação entre os parâmetros de síntese e a ciclabilidade eletrocromica, a fim de encontrar o mais eficiente eletrodo eletrocromico entre as amostra sintetizadas, neste trabalho filmes finos de TiO_2 foram produzidos sob diferentes pressões parciais de oxigênio e tratados termicamente em atmosfera oxidante para a obtenção da fase anatase. As amostras, então, foram analisadas a partir de suas propriedades eletrocromicas, tais como, eficiência, contraste óptico, tempo de resposta e ciclabilidade.

Este trabalho está estruturado da seguinte maneira: além desta introdução, logo após são apresentados os objetivos, geral e específico. Em seguida, no Capítulo 3, será realizada uma breve introdução sobre os conceitos teóricos para o entendimento desse trabalho, como as propriedades do óxido de titânio e os fundamentos do eletrocromismo. No Capítulo 4 serão abordados os procedimentos experimentais. O Capítulo 5 destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir das análises obtidas. E, finalmente, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho. Após a conclusão estão sugestões para trabalhos futuros.

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi depositar filmes finos de TiO_2 por *DC reactive magnetron sputtering* em diferentes pressões parciais de oxigênio e obter a sua fase anatase por tratamento térmico em atmosfera oxidante, correlacionando os parâmetros de síntese e sua ciclabilidade eletrocromica para a aplicação em eletrodos ativos de dispositivos eletrocromicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em relação aos objetivos específicos, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Depositar filmes finos de óxido de titânio a partir de um alvo metálico, variando as pressões parciais de oxigênio de 0 até 7×10^{-4} mbar;
- Obter a estrutura cristalina anatase através de tratamento térmico das amostras em atmosfera oxidante;
- Caracterizar as propriedades ópticas dos filmes obtidos, tais como o índice de refração, o coeficiente de extinção e a energia de *gap* óptico através da técnica de espectroscopia óptica UV-Vis;
- Analisar a estrutura cristalográfica por difração de raios-X (DRX), obtendo os parâmetros de rede por refinamento Rietveld e determinar o tamanho de cristalito e a microdeformação da estrutura;
- Observar a morfologia e estimar a rugosidade superficial média dos filmes pela técnica de microscopia de força atômica (AFM);
- Analisar as propriedades eletrocromicas dos filmes através das técnicas optoeletroquímicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados alguns dos fundamentos teóricos mais importantes que servirão de base para as análises e as discussões realizadas ao longo deste trabalho. Será apresentada uma visão geral sobre o óxido de titânio, material no qual esse trabalho está embasado, o efeito eletrocromico e suas propriedades, o funcionamento de dispositivos eletrocromicos e finalizando sobre a técnica de deposição e das técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 ÓXIDO DE TITÂNIO

3.1.1 Estruturas Cristalinas

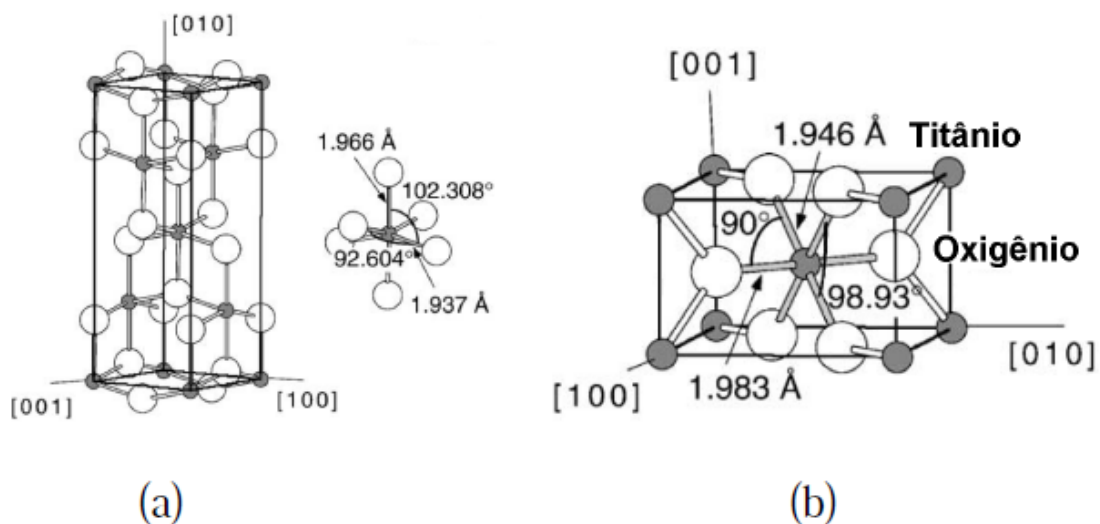
O óxido de titânio (TiO_2) tem sido intensamente investigado nos últimos anos devido às suas potenciais aplicações, principalmente na forma de filmes finos, em campos tais como semicondutores inorgânicos de tipo n em células solares, películas protetoras e anti-reflexivas, fotocatalise, eletrocromismo, sensores de gás, superfícies auto-limpantes, revestimentos anti-bacterianos entre outros (AZENS et al., 2003; DIEBOLD, 2003; KANG et al., 2009; MRÁZ et al., 2012; MUSIL; MEISSNER, 2008; SHAPOVALOV, 2010). O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta mais de um arranjo cristalino, sendo que os mais conhecidos são: rutilo, anatase, que é o foco desse trabalho, e broquita, além de um estado amorfo. A anatase e o rutilo possuem uma cristalografia tetragonal, enquanto que a broquita possui uma estrutura ortorrômbica (DIEBOLD, 2003). As estruturas dessas fases podem ser representadas geometricamente 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 na estrutura do material. 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 um maior enfoque a estas 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

crystalográficas, ou seja, no grau de empacotamento em cada caso de ordenamento. 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 apenas oito octaedros vizinhos.

A Figura 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 3.1 - 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.), 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 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. 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 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. A Tabela 3.1 mostra a relação entre as fases cristalinas e suas propriedades.

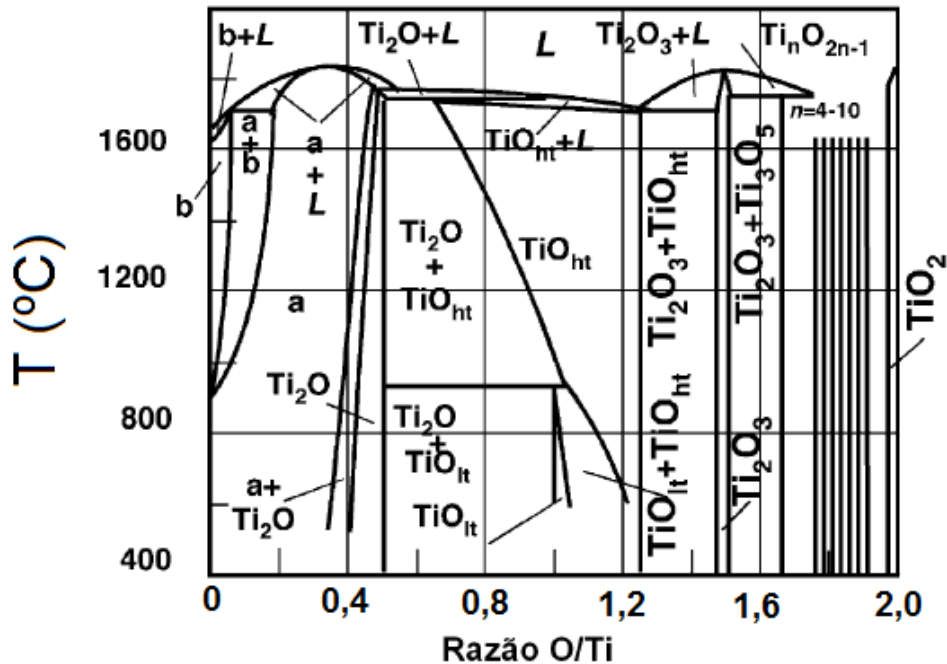
Tabela 3.1- Propriedades das fases anatase, rutilo e bruquita do TiO₂.

Propriedades	Anatase	Rutilo	Bruquita
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 ³)	0,1363	0,0624	0,2574
Densidade (g/cm ³)	3,84	4,24	4,14
Energia de <i>Gap</i> (eV)	3,2	3,0	3,5
Índice de Refração	2,54-2,49	2,62-2,90	2,58

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 TiO₂ 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 ou por processos de tratamento térmicos. A Figura 3.2 representa o diagrama de fase do sistema Ti-O. Nesta figura pode ser observada a formação das várias fases do óxido de titânio variando-se a temperatura e a razão O/Ti (DIEBOLD, 2003).

Figura 3.2 – Diagrama de fase do sistema Ti – O.



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

Observando o diagrama é possível obter algumas estruturas, como: titânio alfa (a-Ti), titânio beta (b-Ti), óxido de dititânio (Ti_2O), óxidos de titânio em alta e baixa temperatura (TiO_{ht} e TiO_{lt}), núcleos (que obedecem a fase Ti_nO_{2n-1} , com $n=2, 3, \dots, 10$), estruturas líquidas (L) e o dióxido de titânio (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 podem ser atribuídas à sua energia de formação (LINSEBIGLER, LU, YATES, 1995) ou também pela 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 tornam-se completamente dependentes do tipo das espécies que atingem o substrato (TOKU et al., 2007).

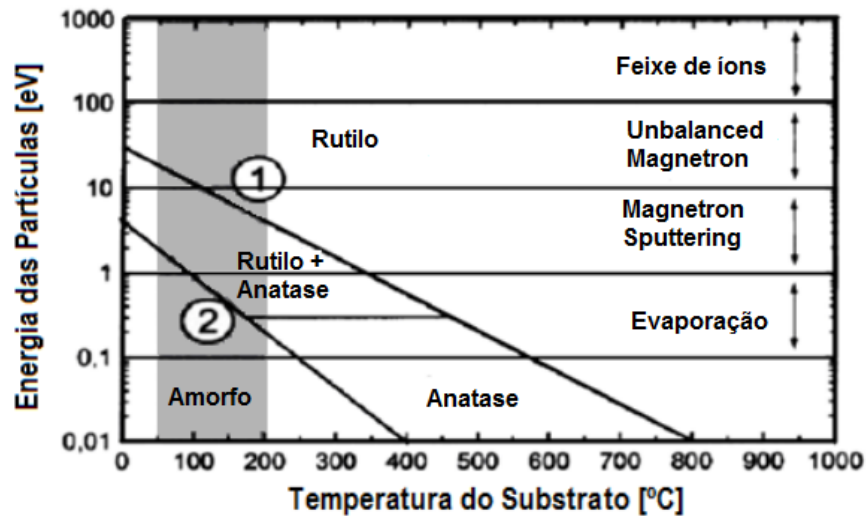
Quando filmes finos de TiO_2 são depositados em temperaturas inferiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ são tipicamente amorfos. Acima desta temperatura uma fase cristalina é formada. O óxido de titânio amorfo cristaliza na fase anatase em torno de $400\text{ }^\circ\text{C}$ em pressão atmosférica (EUFINGER 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). Alguns trabalhos a transformação da fase anatase em rutilo dá-se geralmente a 600°C em ar atmosférico. 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 a fase com maior densidade e “empacotada”, onde há uma maior aglomeração de cristais. O óxido de titânio 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 ocorre a transição de fase de sólido para uma estrutura líquida (DIEBOLD, 2003).

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). Pois, dependendo da técnica e dos parâmetros de deposição utilizados para a obtenção de filmes finos, podem-se encontrar formações estruturais diferentes para um mesmo material. A Figura 3.3 esquematiza tal modelo.

Figura 3.3 - 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 3.3, nota-se que realmente 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 um range de temperatura de 50 a 200 °C e energia de partículas 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, como mencionado anteriormente. Para temperaturas inferiores a 100 °C e energia inferiores a 2 eV, ocorre a formação da fase amorfa.

3.2 ELETROCROMISMO

O interesse em pesquisa e desenvolvimento em materiais que apresentam mudança controlável de coloração aumentou, devido as suas potenciais aplicações no setor automobilístico, aeroespacial, militar, de entretenimento, entre outros que possibilitam grandes investimentos em alta tecnologia, sendo uma das suas principais aplicações as “janelas inteligentes” (GRANQVIST, 2012). 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 alterações 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 está nos materiais eletrocromicos, que se destacam pela possibilidade de sua aplicação em dispositivos eletrocromicos e em dispositivos de armazenamento de energia. Segundo Yang et al. os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica que podem mudar de cor enquanto armazenam energia, podendo ser usados em edifícios e automóveis (YANG; SUN; MAI, 2016).

Um dos primeiros trabalhos que mostra observações de mudança de coloração em um material com características eletrocromicas foi descrito por Brimm e seus colaboradores (BRIMM et al., 1951). Estudando o bronze de sólido, tungstênio (Na_xWO_3), descobriram que, quando este composto é usado como eletrodo em uma célula eletroquímica, sua coloração muda dependendo se este é utilizado como cátodo ou ânodo.

Frank e Keldysh (FRANZ, 1958) ao estudar um campo elétrico induzido que provocava um aumento na densidade óptica interpretaram a mudança causada na densidade óptica por um campo elétrico apoiando-se 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. Esse efeito é conhecido até os dias atuais como efeito Frank-Keldysh. Isso contrasta com os efeitos observados atualmente à baixa voltagem, os quais ocorrem quando uma carga elétrica é inserida 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). No início da década de 60, Platt realizou uma das primeiras discussões envolvendo eletrocromismo, sugerindo também o uso do termo (PLATT, 1961).

Somente em 1969 que um verdadeiro dispositivo eletrocromico foi desenvolvido por Deb (DEB, 1969). Ele descreveu o eletrocromismo em filmes amorfos de 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 vacâncias 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 devida 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 eletrocromica, que se baseia na injeção simultânea de elétrons e íons monovalentes (H^+ , Li^+ , Na^+ etc.), foi introduzida (CRENDALL, FAUGHNAN, 1976).

Os materiais eletrocromicos mudam sua coloração diante da aplicação de um campo elétrico, em uma reação eletroquímica que envolve a inserção simultânea de cátions (A^+) do eletrólito e de elétrons (e^-) do circuito externo da cela, respectivamente, na estrutura cristalina e eletrônica do material. A reação geral do efeito eletrocromico 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, proveniente do eletrólito (GRANQVIST, 1995). Para uma maior aplicabilidade tecnológica é desejável que essa reação seja reversível, tanto eletroquimicamente quanto opticamente. Ou seja, que o estado original do material possa ser recomposto, se a polaridade da voltagem aplicada for invertida (GRANQVIST et al., 1997; LEE, DIBARTOLOMEO, 2002).

Quando íons e elétrons são concomitantemente inseridos no material eletrocromico pode-se aumentar ou diminuir a densidade óptica (absorvância) do material, proporcionalmente à carga inserida. Os óxidos eletrocromicos podem ser classificados em: coloração catódica e coloração anódica (GRANQVIST, 1995). Um material eletrocromico de coloração catódica é aquele que apresenta maior absorção óptica durante o processo de intercalação iônica.

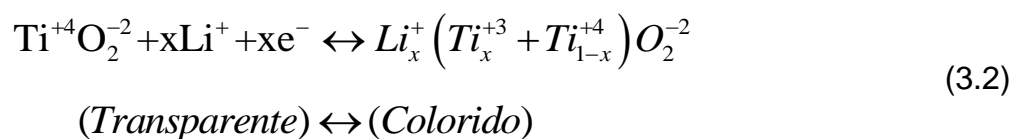
Enquanto que, um material de coloração anódica se torna transparente durante o mesmo processo, ou seja, durante a inserção de íons na sua estrutura. Há, também, um caso de dupla coloração, catódica e anódica em um mesmo processo eletroquímico, que ocorre com o óxido de vanádio (MARTINS, 2012). Os elementos que podem formar esses óxidos eletrocromáticos estão destacados na Tabela periódica, Figura 3., evidenciando os seus tipos de coloração.

Figura 3.4 - Tabela periódica dos elementos, excluindo os lantanídeos e actinídeos. As caixas sombreadas referem-se a metais de transição cujos óxidos possuem coloração catódica e anódica.

1																		2																	
1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]																		2 He helium 4.0026																	
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.937]	4 Be beryllium 9.0122																	5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	6 C carbon 12.01 [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 [18.998, 18.999]	10 Ne neon 20.180 [20.179, 20.181]												
11 Na sodium 22.990 [22.989, 22.991]	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]																	13 Al aluminum 26.982 [26.981, 26.983]	14 Si silicon 28.086 [28.084, 28.088]	15 P phosphorus 30.974 [30.973, 30.975]	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.076]	17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 Ar argon 39.948 [39.942, 39.954]												
19 K potassium 39.098 [39.096, 39.099]	20 Ca calcium 40.078(4) [40.078, 40.078]	21 Sc scandium 44.956 [44.955, 44.957]	22 Ti titanium 47.867 [47.867, 47.867]	23 V vanadium 50.942 [50.942, 50.942]	24 Cr chromium 51.996 [51.996, 51.996]	25 Mn manganese 54.938 [54.938, 54.938]	26 Fe iron 55.845(2) [55.845, 55.845]	27 Co cobalt 58.933 [58.933, 58.933]	28 Ni nickel 58.693 [58.693, 58.693]	29 Cu copper 63.546(3) [63.546, 63.546]	30 Zn zinc 65.38(2) [65.382, 65.382]	31 Ga gallium 69.723 [69.723, 69.723]	32 Ge germanium 72.630(8) [72.630, 72.630]	33 As arsenic 74.922 [74.922, 74.922]	34 Se selenium 78.971(8) [78.971, 78.971]	35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]	36 Kr krypton 83.798(2) [83.798, 83.798]																		
37 Rb rubidium 85.468 [85.468, 85.468]	38 Sr strontium 87.62 [87.62, 87.62]	39 Y yttrium 88.906 [88.906, 88.906]	40 Zr zirconium 91.224(2) [91.224, 91.224]	41 Nb niobium 92.906 [92.906, 92.906]	42 Mo molybdenum 95.94 [95.94, 95.94]	43 Tc technetium 98 [98, 98]	44 Ru ruthenium 101.07(2) [101.072, 101.072]	45 Rh rhodium 102.91 [102.91, 102.91]	46 Pd palladium 106.42 [106.42, 106.42]	47 Ag silver 107.87 [107.87, 107.87]	48 Cd cadmium 112.41 [112.41, 112.41]	49 In indium 114.82 [114.82, 114.82]	50 Sn tin 118.71 [118.71, 118.71]	51 Sb antimony 121.76 [121.76, 121.76]	52 Te tellurium 127.60(3) [127.603, 127.603]	53 I iodine 126.90 [126.90, 126.90]	54 Xe xenon 131.29 [131.29, 131.29]																		
55 Cs caesium 132.91 [132.91, 132.91]	56 Ba barium 137.33 [137.33, 137.33]	57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2) [178.492, 178.492]	73 Ta tantalum 180.95 [180.95, 180.95]	74 W tungsten 183.84 [183.84, 183.84]	75 Re rhenium 186.21 [186.21, 186.21]	76 Os osmium 190.23(3) [190.233, 190.233]	77 Ir iridium 192.22 [192.22, 192.22]	78 Pt platinum 195.08 [195.08, 195.08]	79 Au gold 196.97 [196.97, 196.97]	80 Hg mercury 200.59 [200.59, 200.59]	81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 Pb lead 207.2 [207.2, 207.2]	83 Bi bismuth 208.98 [208.98, 208.98]	84 Po polonium 209 [209, 209]	85 At astatine 210 [210, 210]	86 Rn radon 222 [222, 222]																	
87 Fr francium 223 [223, 223]	88 Ra radium 226 [226, 226]	89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium 261 [261, 261]	105 Db dubnium 262 [262, 262]	106 Sg seaborgium 263 [263, 263]	107 Bh bohrium 264 [264, 264]	108 Hs hassium 265 [265, 265]	109 Mt meitnerium 266 [266, 266]	110 Ds darmstadtium 267 [267, 267]	111 Rg roentgenium 268 [268, 268]	112 Cn copernicium 269 [269, 269]	113 Nh nihonium 270 [270, 270]	114 Fl flerovium 271 [271, 271]	115 Mc moscovium 272 [272, 272]	116 Lv livermorium 273 [273, 273]	117 Ts tennessine 274 [274, 274]	118 Og oganesson 276 [276, 276]																	
57 La lanthanum 138.91 [138.91, 138.91]	58 Ce cerium 140.12 [140.12, 140.12]	59 Pr praseodymium 140.91 [140.91, 140.91]	60 Nd neodymium 144.24 [144.24, 144.24]	61 Pm promethium 145 [145, 145]	62 Sm samarium 150.36(2) [150.362, 150.362]	63 Eu europium 151.96 [151.96, 151.96]	64 Gd gadolinium 157.25(3) [157.253, 157.253]	65 Tb terbium 158.93 [158.93, 158.93]	66 Dy dysprosium 162.50 [162.50, 162.50]	67 Ho holmium 164.93 [164.93, 164.93]	68 Er erbium 167.26 [167.26, 167.26]	69 Tm thulium 168.93 [168.93, 168.93]	70 Yb ytterbium 173.05 [173.05, 173.05]	71 Lu lutetium 174.97 [174.97, 174.97]																					
89 Ac actinium 227 [227, 227]	90 Th thorium 232.04 [232.04, 232.04]	91 Pa protactinium 231.04 [231.04, 231.04]	92 U uranium 238.03 [238.03, 238.03]	93 Np neptunium 237 [237, 237]	94 Pu plutonium 244 [244, 244]	95 Am americium 243 [243, 243]	96 Cm curium 247 [247, 247]	97 Bk berkelium 247 [247, 247]	98 Cf californium 251 [251, 251]	99 Es einsteinium 252 [252, 252]	100 Fm fermium 257 [257, 257]	101 Md mendelevium 258 [258, 258]	102 No nobelium 259 [259, 259]	103 Lr lawrencium 260 [260, 260]																					

Fonte: Adaptado de (GRANQVIST, 2002; IUPAC, 2016).

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



Há diversos parâmetros utilizados para comparar diferentes materiais eletrocromáticos, visando potenciais aplicações desse material. Os

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

A eficiência eletrocromica (η) é a relação entre a variação da densidade óptica (ΔOD), ou variação da absorvância (ΔA), em função da variação da densidade de carga ($\Delta \rho$), que pode ser uma carga inserida ou extraída durante os processos eletroquímicos. Ou seja, a quantidade de carga necessária para promover uma modulação óptica em um dado comprimento de onda (λ). A Equação 3.3 descreve a eficiência eletrocromica.

$$\eta = \lim_{\Delta \rho \rightarrow 0} \frac{\Delta A}{\Delta \rho} = \frac{dA}{d\rho} \quad (3.3)$$

sendo A a absorvância óptica e ρ a densidade de carga. A unidade da eficiência eletrocromica é dada por cm^2/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 também 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 valor alto de eficiência eletrocromica, porém com baixos valores de contraste obtido com pouca carga.

O tempo de resposta eletrocromico (τ) é definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta a um estímulo elétrico. Podem ser encontrados materiais com tempo de resposta na ordem de segundos ou até minutos. Não existe um padrão que define como calcular o tempo de resposta, podendo ser definido pela variação total ou parcial da transmitância (ou absorvância), sendo muito aceito o tempo necessário para 90% da mudança total de cor (NETO, 2015).

O tempo de vida de um material eletrocromico, também conhecido como ciclabilidade (ou durabilidade), define o número de ciclos reversíveis da 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 longo tempo de vida, 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 armazenamneto iônico em função do número de ciclos (CZANDERNA et al., 1999; LAMPERT et al., 1999).

As características que os materiais eletrocromicos devem apresentar dependem de sua aplicação, mas, geralmente, buscam-se materiais com alto contraste óptico, alta eficiência eletrocromica, capacidade de resistir aos múltiplos ciclos de coloração e descoloração, e um tempo de resposta rápido.

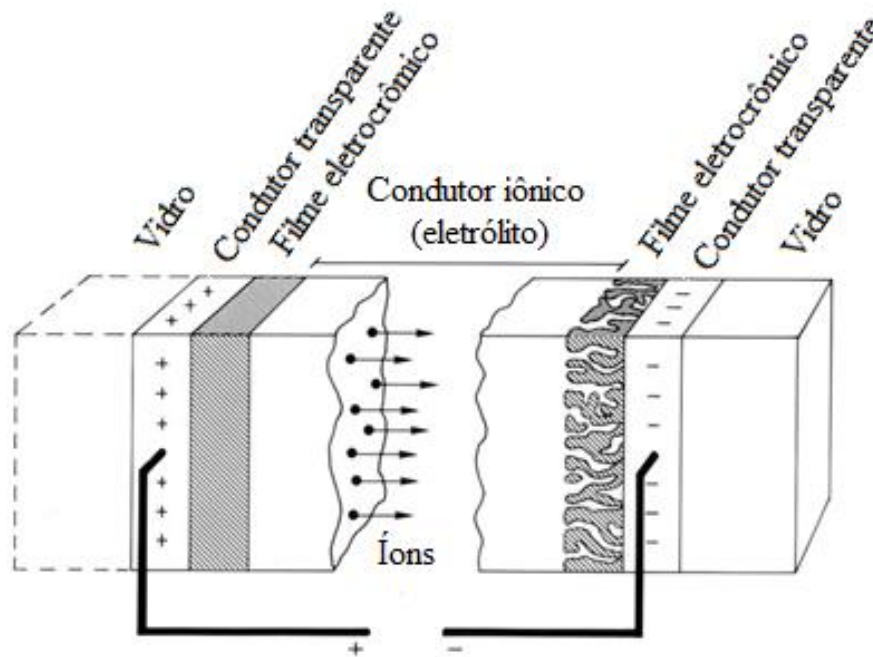
É difícil obter valores satisfatórios para todos esses parâmetros simultaneamente, mas continuamente são realizados estudos de novos materiais, componentes para dispositivos e novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos, buscando a otimização desses dispositivos.

3.3 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Os dispositivos eletrocromicos são sistemas optoeletroquímicos, que mudam suas propriedades ópticas quando uma diferença de potencial é aplicada. Estes dispositivos possuem inúmeras aplicações, tais como: janelas, tetos solares, viseiras ou os espelhos retrovisores para veículos, filtros de luz, display e outros dispositivos eletro-ópticos (GRANQVIST et al., 1998).

Os dispositivos eletrocromicos tipicamente são 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-eletrodo (CE). Um esquema de um dispositivo eletrocromico está apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5 - 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 com por um condutor eletrônico. 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 com a aplicação de um potencial entre os eletrodos, através de filmes finos que mudam de cor via inserção rápida e reversível de íons dentro do material. Quando uma diferença de potencial é aplicada, os íons do contra-eletródo se deslocam para o eletrólito, enquanto que íons do eletrólito intercalam no eletródo de trabalho. Para manter a neutralidade de cargas, simultaneamente à intercalação, elétrons provenientes do circuito externo são inseridos na camada eletrocromica, 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 optoeletoquímico. Sua capacidade de armazenamento de íons, seu coeficiente de difusão e sua estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquelas do eletrodo de trabalho 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. 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 possam clarear ou escurecer concomitantemente (GRANQVIST, 1995; MONK, MORTIMER, 1995; GRANQVIST et al., 1998).

3.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE DC SPUTTERING

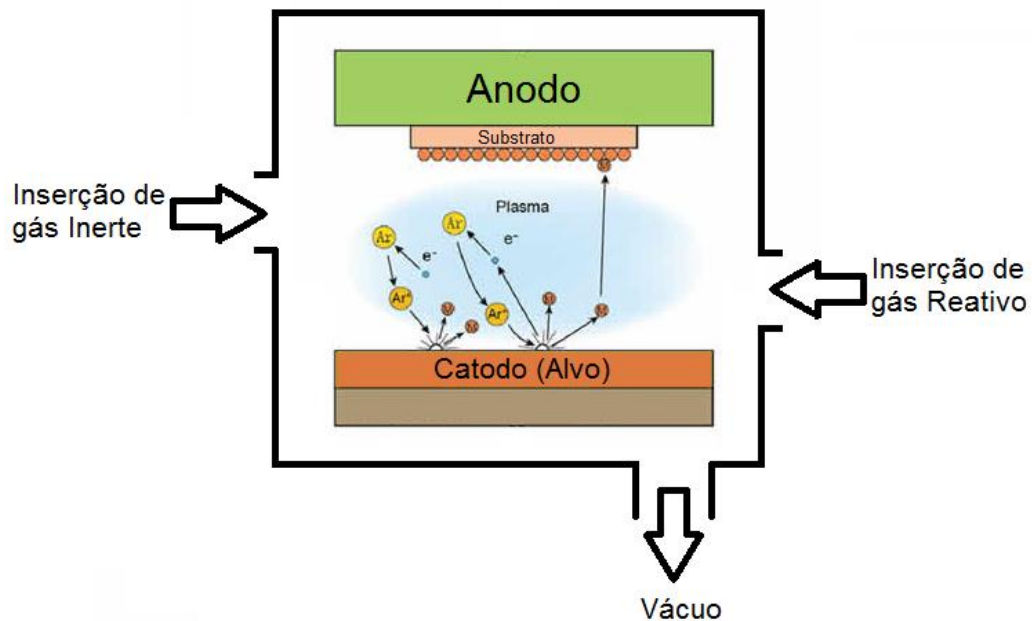
O procedimento de *sputtering* consiste no bombardeamento de um material (o alvo) por íons acelerados por um campo elétrico, criado pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos paralelos (o cátodo e o ânodo). O sinal elétrico aplicado entre o alvo e o porta-substrato foi de corrente 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*).

O material a ser depositado, alvo, é colocado sobre um suporte ligado à fonte de voltagem negativa, o cátodo. Enquanto que os substratos são colocados sobre um porta-amostra aterrado, o ânodo. 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 a presença de um pequeno número de elétrons e íons livres

produzidos por radiação de fundo (cósmica, ultravioleta) (FIGUEIRA, 1995; CRUZ, 1998 ; ALMEIDA, 2008). 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 Ar^+ . O elétron resultante do impacto provavelmente irá gerar 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; DUARTE, 2010). Pela transferência de momento no choque entre os íons acelerados e o alvo, excitam-se os átomos do material que constituem 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 3.6.

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.

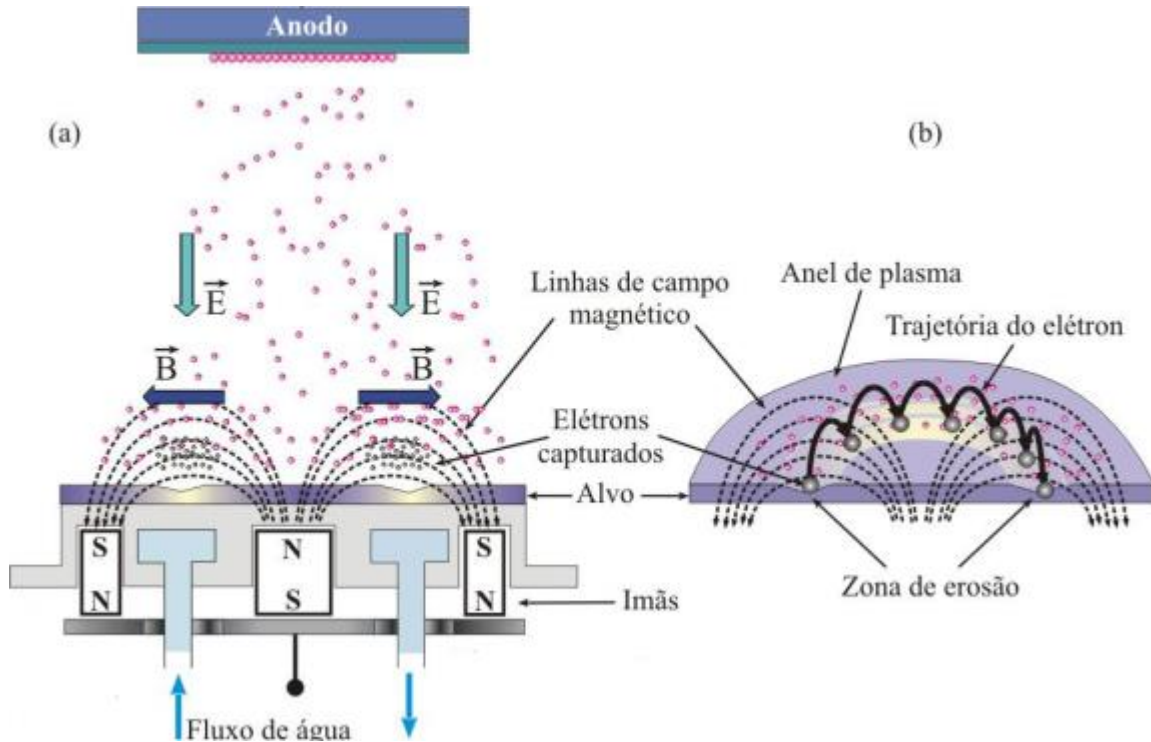
Figura 3.6 – Esquema simplificado de um sistema de deposição por *sputtering*.



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

A técnica, então, é denominada de *magnetron sputtering*. A Figura 3.7 (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 3.7 (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 (FIGUEIRA, 1995; DUARTE, 2010). 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 3.7 – Representação dos campos ao se colocar ímãs próximos ao alvo (cátodo). (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 (DEPLA; DE GRYSSE, 2004). 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, por exemplo, 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*. Assim, 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 se 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).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

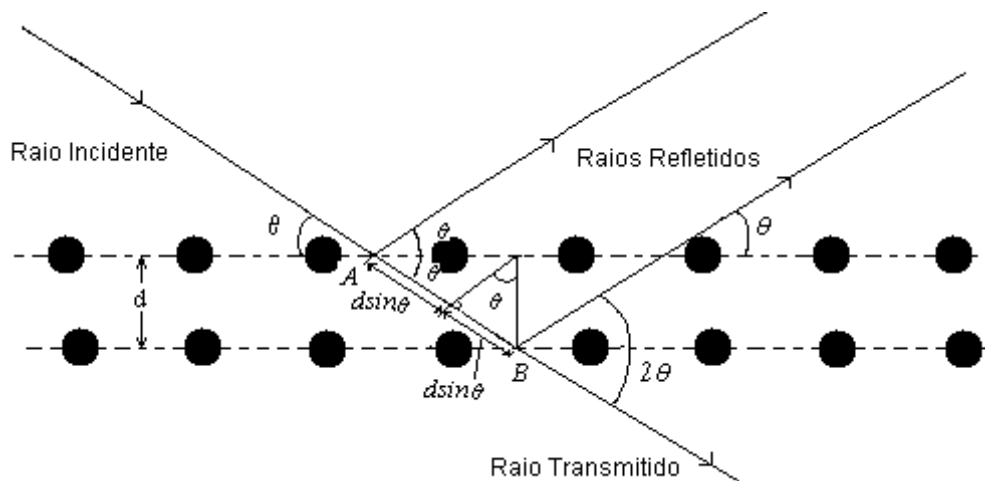
3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é utilizada para o estudo da estrutura cristalina de materiais. Tal técnica de análise não é destrutiva. O método utilizado para a realização do experimento, conhecido como método de Bragg-Brentano (Figura 4.4), consiste de um feixe colimado e monocromático de raios X incidir sobre planos atômicos de uma amostra com um ângulo θ e ser difratado, no mesmo ângulo θ , 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; isto é, há um espalhamento elástico. Quando as diferenças de caminhos ópticos percorridos pelos feixes difratados forem múltiplos inteiros do comprimento de onda dos raios X incidente, ou seja, $n\lambda$, se observarão interferências construtivas entre os feixes difratados. A Equação 3.4 descreve tal fenômeno. Essa expressão é conhecida como Lei de Bragg (KITTEL, 1978).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

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

Figura 3.8 – Geometria da difração de raios X de Bragg-Brentano.



Fonte: O próprio autor.

Para a determinação da fase cristalográfica dos filmes depositados foi utilizado o método de Rietveld de análise de estruturas. O método de Rietveld é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases cristalinas, através da difração de raios X. O modelo estrutural adaptado por Rietveld (Young, 1993) inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x , y , z) da posição dos átomos na célula unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a , b , c) da célula unitária e os ângulos (α , β , γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares (Gobbo, 2003).

Os parâmetros do perfil das reflexões englobam: a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais incluem: função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma da amostra por um modelo matemático que utiliza o método dos mínimos quadrados.

Em todos os casos o melhor ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente, a partir da minimização do resíduo, S_y , dado por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_{io} - y_{ic})^2, \quad (3.5)$$

Onde w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i=1/y_{io}$; y_{io} é a intensidade observada na i -ésima interação, e y_{ic} é a intensidade calculada na i -ésima interação. Após o Refinamento da estrutura, o refinamento de Rietveld fornecerá os parâmetros estruturais, tais como, os parâmetros de rede, concentração e largura a meia altura (FWHM).

A intensidade calculada para cada ponto no difratograma é obtida pela expressão algébrica:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_i^p}^{k_z^p} G_{ik}^p I_k, \quad (3.6)$$

onde y_{ib} é a intensidade de background do espectro, G_{ik}^p é a função normalizada do perfil do pico, p indica as possíveis fases presentes na amostra e I_k é a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg, definida por:

$$I_k = SL_k |F_k|^2 P_k A, \quad (3.7)$$

sendo que S é o fator de escala, L_k é o fator de Lorentz, A é o fator de absorção, P_k é fator que descreve os efeitos de orientação preferencial e F_k é o fator de estrutura. O fator de estrutura considera a eficiência de espalhamento da radiação X pelos elétrons de um átomo do material e os efeitos da temperatura sobre as posições dos

átomos na estrutura cristalina. Para a reflexão do plano hkl do k-ésimo átomo da célula unitária, F_k é definido por:

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j e^{\left(-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} e^{[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)]} \quad (3.8)$$

na qual X_j , Y_j , e Z_j são as coordenadas das posições atômicas, N_j é o fator de ocupação, f_j é o fator de espalhamento atômico, B_j é o parâmetro térmico e o termo

$\exp\left(-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ é conhecido como o fator de Debye-Waller.

A função de definição do pico para uma intensidade calculada depende da posição, do mesmo que por sua vez depende dos parâmetros da célula unitária. Essa função se relaciona com a largura completa à meia altura do pico (β), para um comprimento de onda constante e definida pela equação de Caglioti (Equação 4.4), que relaciona a forma do pico de difração com sua posição angular.

$$\beta = \sqrt{Utg^2\theta + Vtg\theta + W} \quad (3.9)$$

onde θ é a posição angular do pico e o parâmetro U mede os alargamentos isotrópicos do pico. Os parâmetros V e W indicam, respectivamente, as medidas das contribuições dos efeitos instrumentais (YOUNG, 1993). A largura total a meia altura do pico, β , varia com a posição 2θ devido às condições experimentais e pelas características físicas da amostra: tamanhos do cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento.

O tamanho de partícula e a microdeformação estimadas pelo refinamento de Rietveld considera os parâmetros de refinamento dos picos do difratograma, conforme as Equações 3.10 e 3.11, respectivamente.

$$D = \left(\frac{180}{\pi} \right) \frac{\lambda}{\sqrt{W_{\text{exp}} - W_{\text{inst}}}}, \quad (3.10)$$

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{(U_{\text{exp}} - U_{\text{inst}}) - (W_{\text{exp}} - W_{\text{inst}})}}{\frac{1}{100} \left(\frac{180}{\pi} \right) 4 \sqrt{2 \ln(2)}}. \quad (3.11)$$

Um bom ajuste depende de adequação do modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina e as condições de difração, e da existência de um mínimo global. Assim, necessita-se de critérios para saber se o ajuste matemático realizado no difratograma corresponde realmente à estrutura do material estudado. Os critérios para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento de fatores de confiança definidos nas equações a seguir:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}}, \quad (3.12)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}}. \quad (3.13)$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}}. \quad (3.14)$$

$$S_{\text{gof}} = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (3.15)$$

Nessas equações, o índice “o” indica que é o valor observado e o índice “c” é o valor calculado para a intensidade y_i . Os valores R_p , R_{wp} e R_{exp} são os valores de perfil, perfil ponderado e perfil esperado, respectivamente. O fator R_{wp} é o fator estatisticamente mais significativo de todos os fatores mostrados e reflete o progresso do refinamento, pois nesse fator é utilizada a técnica de mínimos quadrados. O valor de S_{gof} é o valor de qualidade de ajuste do refinamento

(*goodness of fit*), para um refinamento perfeito esse valor deve ser equivalente a 1,0, porém valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

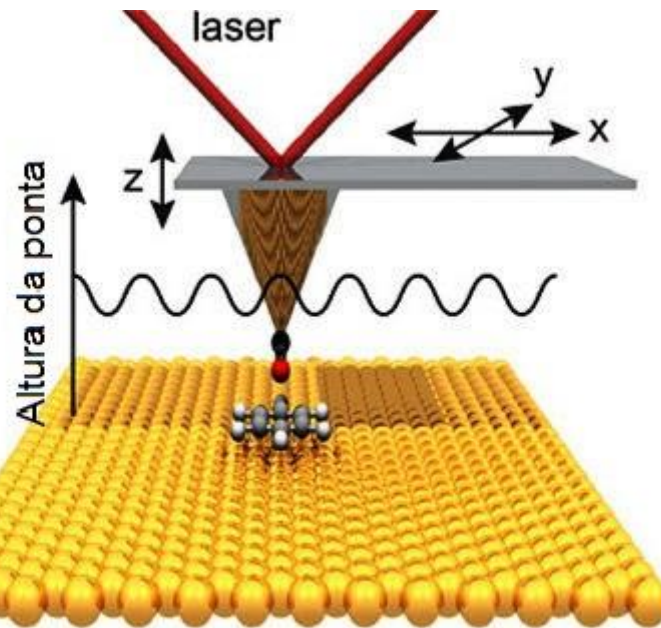
3.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O estudo da morfologia da superfície do filme de titânio foi realizado por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Para a realização da medida é efetuada a varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova. A ponta está fixada em um suporte denominado cantilever, sensível às forças de interação com a superfície (atração e/ou repulsão). Durante a varredura, o cantilever sofre deflexões no eixo vertical devido à variação das alturas da superfície da amostra. Para medir as deflexões, um feixe de laser incide no outro lado da ponta e, refletido pela mesma, é capturado por um fotodetector, Figura 3.9. As variações de altura são convertidas pelo detector em sinais elétricos para o sistema de realimentação. Este sistema força o cantilever a ser constantemente compelido contra a superfície da amostra.

O sistema de realimentação tenta manter constante a força entre ponta e a amostra, por meio da aplicação de potenciais em uma cerâmica piezoelétrica (Piezo). O Piezo sofre deformações no eixo vertical mediante a aplicação de uma diferença de potencial. Deste modo, durante a varredura, a ponta é obrigada a acompanhar o relevo. A presença de rebaixos e sobressaltos causa deflexão momentânea no cantilever. Este movimento desvia o feixe de laser e, assim, os aspectos morfológicos são detectados a partir da detecção do feixe refletido. A ponta varre a superfície da amostra em x e em y. O sistema de realimentação converte o sinal recebido pelo fotodetector e o transforma em resposta à direção z do Piezo. Deste modo, força o cantilever a retornar à deflexão original para manter a força na ponta constante durante a varredura.

O tempo de resposta do sistema de realimentação é suficiente para detecção das variações de deflexão que são adquiridas pelo fotodetector. Essas variações de deflexão são responsáveis por formar a imagem de deflexão do microscópio. As imagens obtidas são utilizadas, por exemplo, para a compreensão de crescimento de filmes (M.L. MUNFORD, F. MAROUN, R. CORTÈS, P. ALLONGUE, 2003).

Figura 3.9 – Princípio da microscopia de força atômica.



Fonte: Adaptado de (SANDERS, 2013)

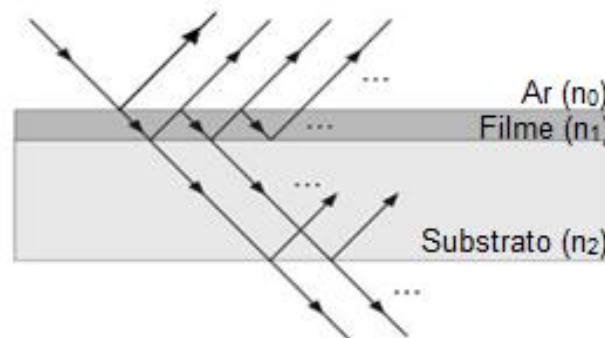
A rugosidade média superficial pode ser medida quantitativamente pela rugosidade da raiz-média-quadrado (RMS). Segundo Balakrishnan et al. (BALAKRISHNAN et al., 2013) a morfologia superficial dos filmes é rugosa a pressões parciais mais altas de oxigênio, porque a energia dos átomos diminuiu devido à dispersão de espécies pulverizadas com moléculas de oxigênio na câmara e, portanto, a capacidade de átomos para se mover na superfície do substrato diminui e leva a vazios e natureza porosa.

3.2.3 Espectroscopia Óptica em UV-Vis

A espectroscopia óptica consiste em observar o espectro de transmitância, refletância ou absorvância dos filmes, resultantes da incidência de um feixe de radiação policromático, que cobre uma determinada região do espectro eletromagnético, incide sobre um material, normalmente em um intervalo entre o ultravioleta e o infravermelho próximo. Essa técnica permite obter informações referentes à amostra a ser analisada, como o seu índice de refração, coeficiente de absorção e energia de *gap* óptico.

Considerando um sistema formado por duas interfaces paralelas, que separam os três meios indicados na Figura 3.10, ar, filme fino e substrato. Supondo que o filme possua faces paralelas e 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 de o substrato ser espesso (considerando o substrato como sendo infinito). O efeito dos feixes refletidos origina máximos e mínimos nos espectros de transmitância e refletância. Desta forma, o efeito das franjas de interferência está relacionado com as múltiplas reflexões que ocorrem nas interfaces do filme (CISNEROS, 2001).

Figura 3.10 – 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).

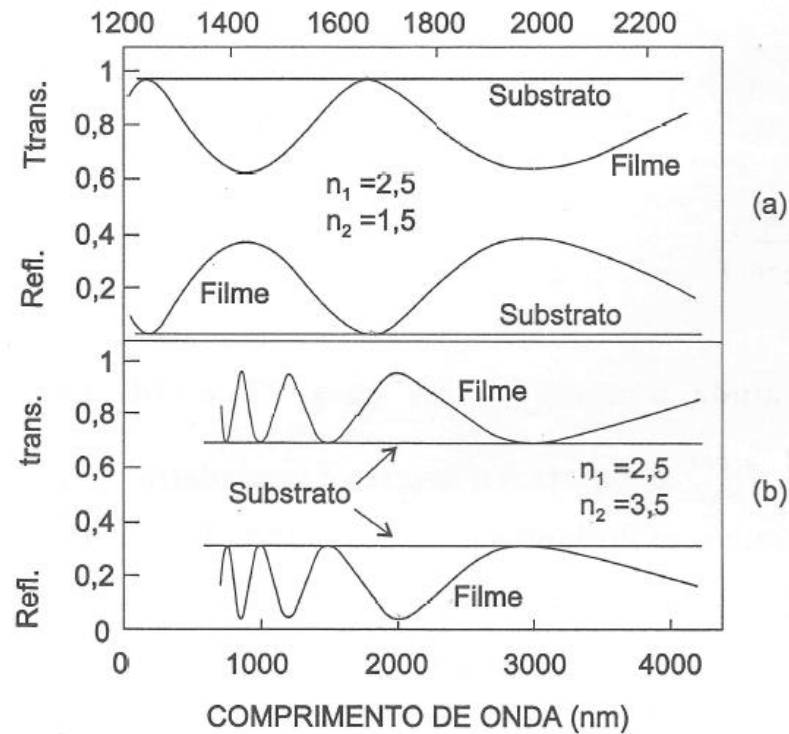
Para filmes transparentes sob incidência normal, a conservação da energia impõe a condição de que a energia da onda incidente deve ser igual à soma das energias das ondas refletida e transmitida; isto é (CISNEROS, 2001):

$$R + T = 1 \quad (3.16)$$

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 3.11 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 3.11 – Refletância e transmitância de dois filmes transparentes em função do comprimento de onda. Em (a), $n_1 > n_2$, em (b) $n_1 < n_2$.



Fonte: (CISNEROS, 2001).

A condição dada pela Equação 3.16 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 3.17 e 3.18 (CISNEROS, 2001):

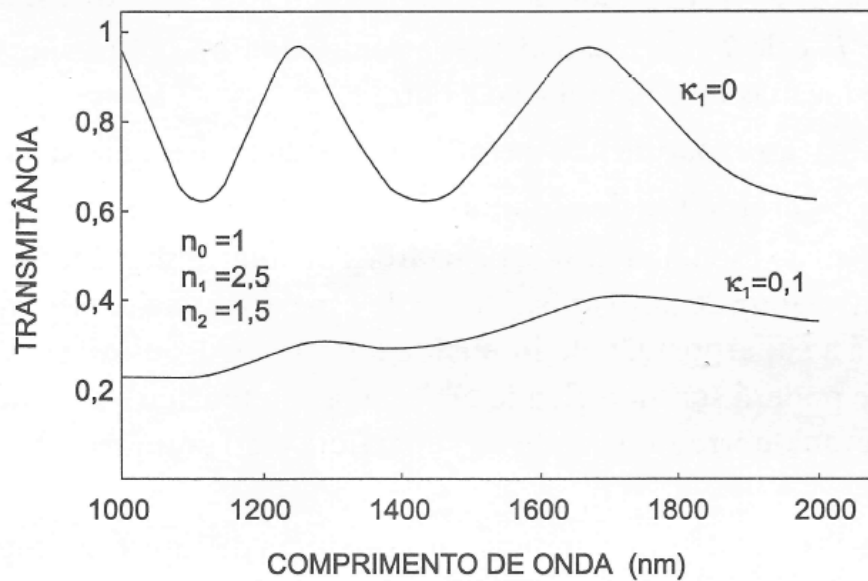
$$R(\lambda) = \left(\frac{n_0 n_2 - n_1^2}{n_0 n_2 + n_1^2} \right)^2 \quad (3.17)$$

$$T(\lambda) = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0 n_2 + n_1^2)^2} \quad (3.18)$$

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 3.12, mostra a transmitância de filmes finos com os mesmos valores de índice de refração real e espessura do filme usado na Figura 3.11 (a), mas com dois valores diferentes do coeficiente de extinção, κ . 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 3.12 – Transmitância de dois filmes com coeficientes de extinção diferentes e com as partes reais dos índices de refração iguais.



Fonte: (CISNEROS, 2001).

A palavra absorptância não deve ser confundida com absorvância, usada em espectrofotometria para designar uma grandeza relacionada com a transmitância, pela equação (CISNEROS, 2001):

$$A = -\log T \quad (3.20)$$

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:

$$T(\lambda) = \frac{2n}{1+n^2} \quad (3.21)$$

$$R(\lambda) = \frac{(1-n)^2}{1+n^2} \quad (3.22)$$

Nota-se, nas Equações 3.21 e 3.22, 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).

3.2.3.1 Índice de refração (n) e Coeficiente de extinção (κ)

O índice de refração, n , e o coeficiente de extinção, κ , de um material, que juntos são chamados de constantes ópticas¹, 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:

$$N = n + i\kappa \quad (3.23)$$

Nesta tese de doutorado, o índice de refração do filme foi determinado através da Equação 3.17. 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, 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.

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

$$\kappa = \frac{\alpha_{(\lambda)}\lambda}{4\pi} \quad (3.24)$$

¹ 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).

onde λ é 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):

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad (3.25)$$

sendo α o coeficiente de absorção, L a espessura do filme, $R(\lambda)$ a refletância espectral e $T(\lambda)$ a transmitância espectral dos filmes (SWANEPOEL, 1984; ABDEL-AZIZ et al., 2006).

3.2.3.2 Energia de *gap* óptico (E_G)

A parte da 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; GRIGOROVIC; VANCU, 1966) apresentaram uma forma de determinação do *gap* óptico através de medidas de transmitância e refletância óptica.

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

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_G)^r \quad (3.26)$$

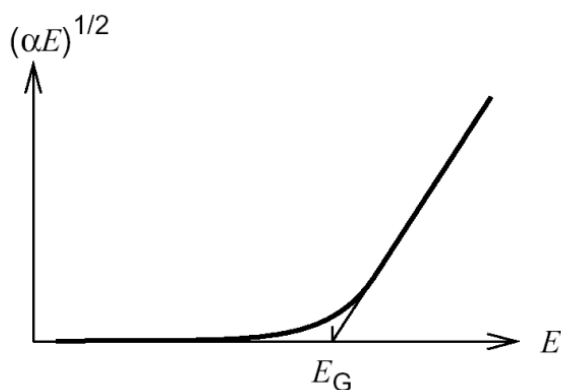
onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes (sendo h a

constante de Planck e ν 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 $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2 e 3. O óxido de titânio é considerado um semiconductor com transição indireta (REDDY et al., 2002; ASANUMA et al., 2004) e, portanto, o valor adotado para r foi 2. Desta forma, a Equação 3.26 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = (h\nu - E_G) \quad (3.27)$$

O primeiro passo para a determinação do E_g é calcular os coeficientes de absorção, através da Equação 3.27. 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 $h\nu$ ($h\nu$ (eV) = $1240/\lambda$), conforme a representação gráfica da Figura 3.13. 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 3.13 – Representação gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, com a extrapolação linear para a obtenção da energia de *gap* (E_G).



Fonte: (SADE, 2011).

3.2.4 Caracterização Eletroquímica

3.2.4.1 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 (nesta caso, o filme de TiO_2) 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, Figura 3.14 (a). A resposta obtida é um registro de corrente em função do potencial aplicado, tal gráfico é comumente denominado de voltamograma cíclico (Figura 3.14 (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).

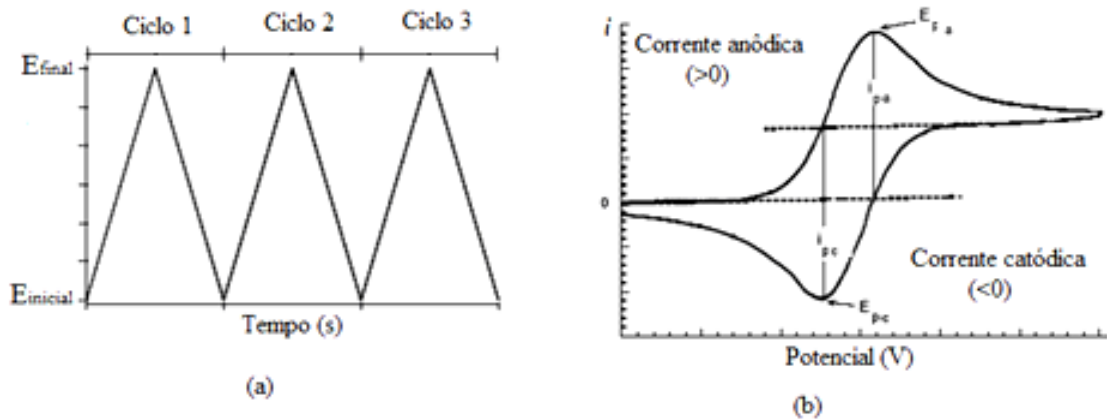
Na voltametria cíclica, o potencial é variado a partir de um potencial inicial de equilíbrio da cela (E_i), até um potencial final (E_f) e, então, retorna ao potencial inicial, repetindo, assim, ciclicamente entre dois valores de potencial previamente determinados. A forma do gráfico do potencial em função do tempo é denominado de dente de serra (Figura 3.14 (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 3.14 (b) mostra, também, os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e de pico catódico (E_{pc}).

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 em um grande intervalo, 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 de varredura podem

ser quase-reversíveis a altas velocidades (TICIANELLI, GONZALEZ, 2005).

Figura 3.14 – Figuras ilustrativas da: a) curvas de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em função do tempo, e b) resposta eletroquímica à voltametria.



Fonte: Adaptado de (COSTA, 2006).

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 à reação de oxirredução das espécies eletroativas presentes no eletrodo. Já a corrente capacitiva é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo-eletrólito (BRETT, BRETT, 1993).

Os picos de corrente anódico e catódico resultantes referem-se unicamente ao eletrodo de trabalho, e estão relacionados com os processos de oxidação (deintercalação) e redução (intercalação), respectivamente, que ocorrem nos eletrodos e obedecem a equação de Randles-Sevcik (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, 2001):

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n_e^{3/2} S D_{if}^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (3.28)$$

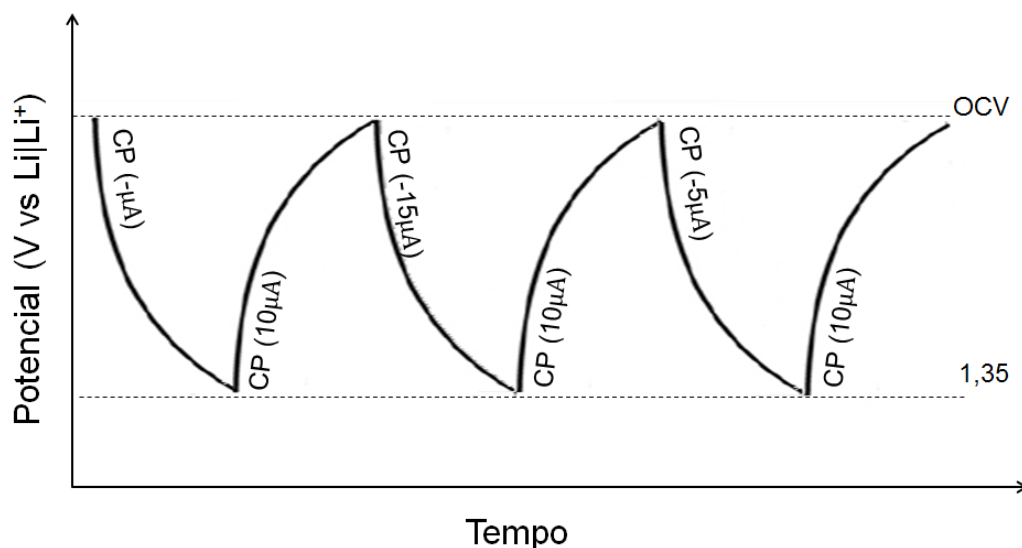
onde n_e é o número de elétrons que participam da reação, S é a área ativa do eletrodo, D_{if} o coeficiente de difusão da espécie ativa, ν é a taxa de varredura da voltametria e C a concentração da espécie ativa no interior do eletrólito. A técnica de voltametria cíclica também fornece informações a respeito da reversibilidade de um

sistema. A reversibilidade eletroquímica está associada à troca rápida de elétrons entre as espécies redoxes e o eletrodo.

3.2.4.2 Cronopotenciometria em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

O método adotado para intercalação e deintercalação de íons de lítio no filme foi de cronopotenciometria (CP). A técnica de cronopotenciometria consiste na aplicação constante de pulsos 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, Figura 3.15. 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 electrocrômica em função do comprimento de onda, seja ele fixo ou espectral.

Figura 3.15 – Figura ilustrativa dos processos de carga e descarga cronopotenciométricos em diferentes correntes de descarga



Fonte: O próprio autor.

Esses experimentos foram realizados a fim de se obter a capacidade de carga dos filmes finos de óxido de titânio, a estequiometria x em Li_xTiO_2 , e com a

medida *in situ* da transmitância óptica é possível quantificar a eficiência electrocrômica desses filmes (Equação 3.3), além de visualizar possíveis mudanças de fases na estrutura nanométrica desse material.

A capacidade de carga intercalada (Q) nos filmes pode ser calculada a partir da corrente elétrica (i) aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo em função do tempo de aplicação (t), Equação 3.29.

$$Q = \int_{t_0}^t i dt' \quad (3.29)$$

A partir da quantidade de carga intercalada no filme é possível quantificar a estequiometria x em Li_xTiO_2 . O valor de x pode ser calculado a partir da Equação 3.30 (WHITTINGHAM, 2004):

$$x = \frac{QM}{F \rho_M LS} \quad (3.30)$$

sendo Q a carga inserida no filme, M a sua massa molar, F a constante de Faraday (96485,3399 C/mol), ρ a densidade do filme, L a espessura do filme e S a área do filme mergulhada no eletrólito.

3.2.4.3 Cronoamperometria em $\lambda = 632,8$ nm

O método adotado para avaliar o tempo de resposta electrocrômico dos filmes foi realizado a partir dos experimentos de cronoamperometria (CA). A cronoamperometria consiste no registro da corrente elétrica gerada pela oxidação ou redução de espécies devido a aplicação de pulsos de um potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, em função do tempo. Esses experimentos foram realizados conjuntamente com a medida *in situ* da transmitância óptica, sendo assim possível quantificar o tempo de resposta electrocrômico (τ) dos filmes finos de óxido de titânio.

3.2.4.4 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.

O cálculo da eficiência eletrocômica para os diversos comprimentos de onda do range estabelecido ($350 \leq \lambda \leq 900$ nm) foi realizado com a substituição da Equação 3.20 na Equação 3.3, desse modo foi utilizada a Equação 3.31.

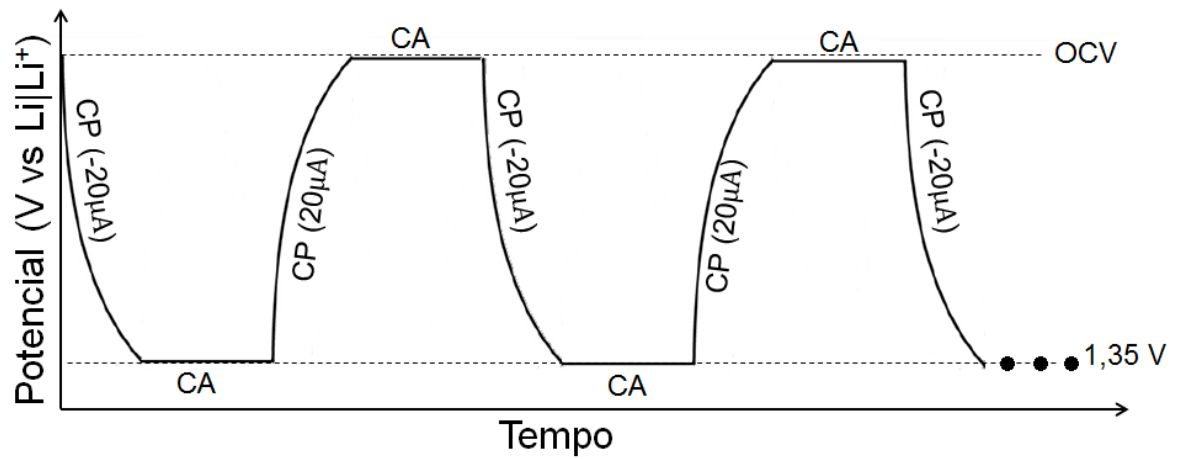
$$\eta = \frac{\log\left(\frac{T_{claro}}{T_{escuro}}\right)}{\Delta\rho}, \quad (3.31)$$

onde T_{claro} e T_{escuro} são as transmitâncias dos filmes nos estados claros e escuros, respectivamente, e a variação $\Delta\rho$ é a quantidade de carga inserida por unidade de área ativa do filme para provocar a sua modulação óptica.

3.2.4.5 Ciclagem Eletroquímica

A avaliação da durabilidade dos filmes a partir de sucessivas intercalações e deintercalações no filme foi realizada através das técnicas de cronopotenciometria seguida de cronoamperometrias (Protocolo CCCP). O protocolo CCCP é um protocolo muito utilizado para a carga e descarga de baterias devido à sua capacidade de inserir e extrair o máximo de íons nos eletrodos no menor tempo possível. Esse protocolo de carga e descarga é realizado descarregando e carregando os eletrodos de uma bateria através de um processo de corrente constante (CC) seguido de um processo com uma diferença de potencial constante (CP), conforme Figura 3.16.

Figura 3.16 – Figura ilustrativa dos processos de carga e descarga durante o experimento da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

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.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos o método de deposição e tratamento térmico para a obtenção dos filmes estudados e os métodos de caracterização realizados nos mesmos.

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Limpeza dos Substratos

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de substratos para a deposição dos filmes, visando diferentes técnicas de caracterização. Os substratos usados foram: lâminas de vidro borosilicato com 7,6 x 2,6 cm² 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 cm². O vidro recoberto por ITO, foi utilizado para os estudos eletroquímicos. O procedimento de limpeza das lâminas de vidro recoberto por ITO e vidro borosilicato consistiu de várias etapas descritas a seguir.

Inicialmente, os substratos foram mergulhados numa mistura de água destilada e detergente em um béquer e foram “esfregados” por toda a sua extensão. Esse procedimento foi repetido 3 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 aquecedora e aqueceu a solução até começar a ebulição da acetona. Logo após esse procedimento levou-se o béquer com os substratos em acetona para um banho de ultrassom durante 30 minutos. Retirou os substratos do béquer e secou-os com soprador térmico e com jatos de argônio.

Após a secagem, os substratos foram postos dentro de um terceiro béquer, o qual foi preenchido com álcool isopropílico até cobrir os substratos. Colocou-se o béquer na chapa aquecedora e aqueceu-o até o álcool isopropílico começar a borbulhar. Após esse procedimento, levou-se o béquer com os substratos para o banho de ultrassom durante 30 minutos. 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, limpa com

álcool. Esses invólucros foram guardados dentro da dissecadora até o momento da deposição e antes das caracterizações.

4.1.2 Deposição dos Filmes

Para a deposição dos filmes finos estudados nesta tese de doutorado foi utilizada a técnica de pulverização catódica (do inglês, *sputtering*).

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, denominada de pressão base (P_b), de 5×10^{-5} mbar, sendo esta 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 7×10^{-4} mbar (conforme a Tabela 5.1). 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 %.

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, obtendo assim, um filme sem contaminações. 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 óxido homogêneo sobre o substrato. Esse processo foi realizado antes de cada deposição, durante um tempo de 5 minutos.

O alvo utilizado foi uma pastilha circular 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.

Para cada condição de deposição, os filmes finos foram depositados sobre diferentes substratos (vidro e vidro recoberto por ITO) visando posteriormente diferentes caracterizações, todos 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 aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$, para a realização das caracterizações optoeletrônicas realizadas nos filmes.

4.1.3 Tratamento Térmico das Amostras

Os filmes obtidos das deposições foram tratados termicamente em um forno elétrico (Maitec modelo FT – 1200 com controlador FE-50RP – Flyever) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera oxidante (O_2). A foto da montagem experimental está na Figura 4.1.

O tratamento em atmosfera de oxigênio teve como objetivo permitir a reorganização cristalográfica e alterar a estequiometria dos filmes. Tal temperatura de tratamento térmico foi escolhida baseando-se em estudos da literatura para a temperatura de formação da estrutura cristalina anatase (BOUKROUH et al., 2008; WANG; HELMERSSON; KÄLL, 2002).

Figura 4.1– Montagem experimental para o tratamento térmico, onde (1) bomba de vácuo mecânica, (2) medidor de vácuo, (3) controlador de fluxo de gás, (4) forno, (5) fio do termopar.



Fonte: O próprio autor

Para o tratamento em atmosfera oxidante de O_2 o forno foi previamente purgado à baixo vácuo e admissão de gás por três vezes para garantir a pureza da atmosfera residual. O aquecimento foi realizado à taxa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo por 8 horas na temperatura de $400 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriado na mesma taxa. O tratamento térmico realizou-se sob pressão atmosférica, sob um fluxo contínuo de gás oxigênio (99,9999 %) durante todo o tratamento. O fluxo de gás foi monitorado por um fluxímetro analógico Manostat, mantendo-se constante em $1,0 \pm 0,2\text{ sccm}$ (centímetro cúbico por minuto). Para determinar a temperatura real das amostras um termopar de chromel alumel tipo K foi colocado dentro do forno e próximo aos filmes.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A fim de avaliar a influência dos parâmetros de deposição e do tratamento térmico, os filmes, após serem depositados e tratados térmicamente,

foram caracterizados para obtenção de uma variedade de informações em diversos âmbitos, tais como as suas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e optoeletrônicas. Para tanto, foram utilizados os seguintes métodos: espectroscopia óptica, DRX, AFM, voltametria cíclica, cronopotenciometria - cronoamperometria, espectroeletrônica e ciclagem eletroquímica. As metodologias realizadas para a caracterização dos filmes serão descritas nos sub-ítem a seguir.

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

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 de Análise por Feixe de Raio X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) em um difratômetro de raios X PANanalytical modelo X'Pert Pro, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). O método utilizado para a obtenção dos difratogramas foi Bragg Brentano ($\theta-2\theta$). O difratômetro foi operado sob tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura 2θ usado foi de 20° a 60° , com passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 200 s por passo. 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° , a *Specimen Length* de 10 mm e a *Receiving Slit* de $0,10^\circ$. Para a aquisição dos dados foi utilizado um detector PIXcel 1D.

As fases cristalinas presentes nas amostras e seus respectivos parâmetros de rede foram identificados e determinados por refinamento Rietveld, através de ajustes dos difratogramas pelo programa computacional X'Pert HighScore Plus.

4.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens da superfície do filme foi um microscópio de força atômica do tipo FlexAFM da empresa Nanosurf no modo contato intermitente, para não danificar as amostras. A ponteira utilizada foi

Tap 190AI-G Budget e as imagens foram adquiridas a partir de uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

4.2.3 Espectroscopia Óptica em UV-Vis

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 sob posterior tratamento térmico. Ou seja, um sistema formado por duas interfaces que separam três meios, 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 detetor, 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.

4.2.4 Caracterização Eletroquímica

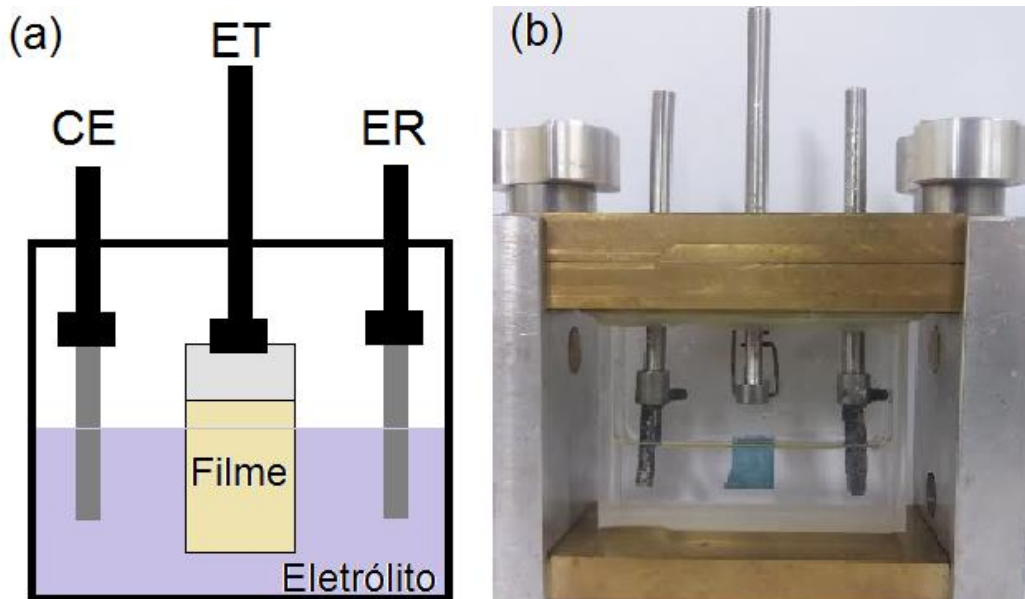
Para a caracterização eletroquímica dos filmes foi utilizada uma cela eletroquímica de três eletrodos. Nessa tese de doutorado, foi utilizado o filme a ser analisado como o eletrodo de trabalho (ET), fios de lítio metálico como o eletrodo de referência (ER) e como contra eletrodo (CE). Os eletrodos estavam imersos em um eletrólito de perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvido em carbonato de propileno (PC) na concentração de 1,0 M (molar), conforme o esquema da Figura 4.2.

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, sendo que as quantidades de H_2O e de O_2

estavam sempre abaixo de 10ppm. 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 optoeletróquímica.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato AutoLab, modelo PGSTAT128N, marca Radiometer Analytical, exceto o experimento de ciclagem eletroquímica dos filmes que foi realizado em um potenciostato/galvanostato, modelo BT200/MSTAT8000, marca Arbin Instruments. Para a ciclagem eletroquímica a cela eletroquímica era mantida dentro da *dry-box*.

Figura 4.2 – (a) Esquema da cela eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletróquímica dos filmes, (b) fotografia da cela eletroquímica utilizada.



Fonte: O próprio autor.

As medidas ópticas foram realizadas *in situ* em $\lambda = 632,8$ 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 $\lambda = 632,8$ nm foi calculada através da Equação 4.1.

$$T = \frac{V_T - V_{T_{escuro}}}{V_{T_{claro}} - V_{T_{escuro}}} \quad (4.1)$$

onde V_T é a tensão medida no detetor (fotodiodo de Si), após o sinal do laser passar pelo eletrodo de trabalho (filme depositado sobre substrato de vidro recoberto por ITO) na cela, $V_{T_{escuro}}$ é a tensão no escuro (feixe interrompido) e $V_{T_{claro}}$ é a tensão do feixe passando pela cela+eletrólito.

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 com medidas ópticas realizadas *in situ* em $\lambda = 632,8$ nm;
- cronoamperometria com medidas ópticas realizadas *in situ* em $\lambda = 632,8$ nm;
- cronopotenciometria com medidas ópticas realizadas *in situ* no intervalo entre 350 a 900nm;
- ciclagem eletroquímica (até 100 ciclos);

Após o 100º ciclo do experimento da ciclagem, o filme foi submetido novamente à análise de voltametria e de cronopotenciometria seguida de cronoamperometria, tanto para o comprimento de onda de $\lambda = 632,8$ nm quanto para o intervalo entre 350 a 900 nm. Tais ensaios serão detalhados nos itens a seguir.

4.2.4.1 Voltametria cíclica (VC)

O comportamento eletroquímico dos filmes depositados sobre substrato de vidro recoberto por um condutor transparente (ITO) e posterior tratamento térmico, foram analisados por meios da voltametria cíclica, através de

uma cela eletroquímica de três eletrodos (Figura 3.6). 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 1,35 V *versus* Li|Li⁺ (no caso, “limite mínimo”), retornando ao potencial inicial (OCV), sendo cada varredura composta de 5 ciclos. 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⁺ no ITO.

Os voltamogramas são apresentados na forma de densidade de corrente (J) em função do potencial aplicado. Sendo 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 foi:

$$J = \frac{i}{S.L} \quad (4.2)$$

sendo i a corrente elétrica fornecida pela cela eletroquímica, S a área ativa do filme e L a espessura do filme fino.

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.

4.2.4.2 Cronopotenciometria em $\lambda = 632,8$ nm

Nesta tese de doutorado, primeiramente, foi realizado um experimento de circuito aberto pelo tempo de 2 minutos para observar a estabilidade

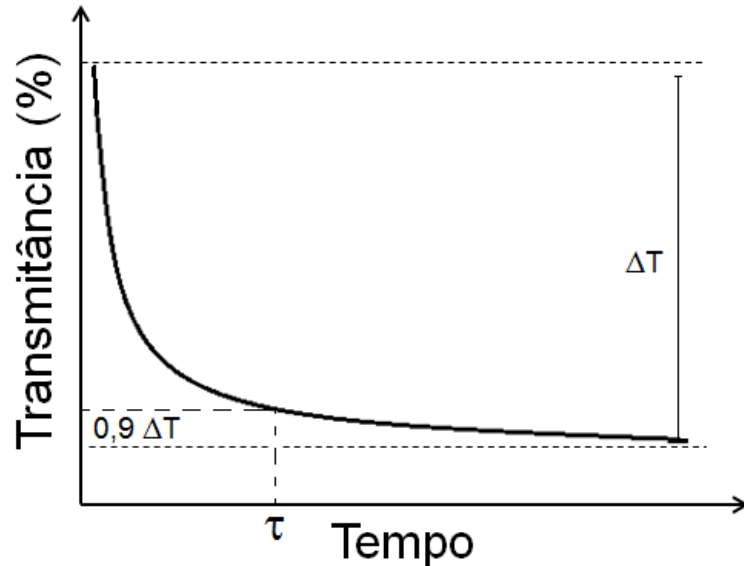
do filme no potencial de OCV. Depois de decorrido esse tempo, iniciava-se o processo de intercalação no filme. A intercalação foi realizada através da técnica de cronopotenciometria, assim, o potencial foi variado de OCV até 1,35 V, com uma corrente constante de $-25 \mu\text{A}$. Após isso, o filme foi deintercalado, através de uma cronopotenciometria, variando o potencial de 1,35 V até OCV, com uma corrente de $+10 \mu\text{A}$. 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 -25 , -15 , $-5 \mu\text{A}$, nesta ordem, Figura 3.62. O eletrodo foi descarregado em diferentes correntes, para se analisar como varia a intercalação de íons de lítio, sob diferentes correntes de intercalação. 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 electrocrômico.

4.2.4.3 Cronoamperometria em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

Para a obtenção do valor do tempo de resposta foram aplicados 3 ciclos de cronoamperometrias entre os potenciais de 3,0 e 1,35 V. As transmitâncias ópticas foram obtidas nesses potenciais no final do 2º ciclo da medida, quando então o valor de τ era calculado.

O cálculo do tempo de resposta foi realizado a partir da variação da transmitância óptica (ΔT) do filme entre os valores de potencial aplicados na cela electroquímica. Com os valores de ΔT calculou-se 90% dessa variação e o tempo necessário para obter esse valor de $0,9\Delta T$. Esse procedimento está ilustrado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Figura ilustrativa do cálculo do tempo de resposta eletrocromico a partir da variação de 90% da transmitância óptica pelo gráfico de cronoamperometria.



Fonte: O próprio autor.

4.2.4.4 Espectroeletroquímica

Foi adaptada ao espectrofotômetro uma cela eletroquímica de três eletrodos (Figura 4.2). Esta cela foi ligada a um potenciostato/galvanostato, controlado por um microcomputador. O experimento eletroquímico utilizado foi o mesmo descrito no item 3.2.4.2, 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 nm, ao invés de se manter um comprimento de onda fixo em 632,8 nm.

A finalidade destas medidas foi de estudar o comportamento espectroeletroquímico dos filmes de 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 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.

4.2.4.5 Ciclagem Eletroquímica

Aa ciclagem eletroquímica da amostra, tanto o processo de carga quanto o de descarga foram realizados com uma corrente de $\pm 20 \mu\text{A}$, sendo o sinal positivo referente à carga (deintercalação) e o negativo à descarga (intercalação).

Para a realização do experimento, primeiramente, o filme foi submetido a um potencial de circuito aberto para garantir sua integridade. Posteriormente foi feita uma cronopotenciometria, com uma corrente de $-20 \mu\text{A}$, para conduzir o potencial até o “potencial limite” (que no caso, foi de $1,35 \text{ V}$) 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 $1,35 \text{ V}$ até OCV, com uma corrente de $+20 \mu\text{A}$. 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 $1 \mu\text{A}$. Foram realizadas sucessivas intercalações e deintercalações (descarga e carga, respectivamente) no eletrodo até completar 100 ciclos de carga e descarga. Esse procedimento pode ser representado pela Figura 3.16

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 de 100 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 o 100º ciclo, a cela eletroquímica foi retirada de dentro da dry-box e colocada na bancada experimental para a análise da variação óptica (conforme descrito na sequência experimental no item 3.2.5).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as caracterizações dos filmes finos depositados por *DC reactive magnetron sputtering* em diferentes pressões parciais de oxigênio e, posteriormente, tratados termicamente em atmosfera oxidante. Os resultados estão distribuídos didaticamente para que se tenha um entendimento mais claro sobre as características dos filmes aqui estudados.

Primeiramente, os resultados abordados são relativos à síntese dos filmes finos e, com isso, à taxa de deposição dos filmes e ao tratamento térmico, comparando-os com suas características de filmes como-depositados. Em seguida, é apresentada uma breve discussão em torno das análises de microscopia de força atômica (AFM), de rugosidade média superficial e serão analisadas as propriedades ópticas dos filmes correlacionando-as com os as diferentes pressões parciais de oxigênio realizadas na deposição. Também se fará tal correlação através das técnicas de DRX. Para todas as amostras foram realizados os experimentos de voltametria cíclica e de cronopotenciometria para avaliar seu comportamento optoeletrouímico. Além disso, também serão realizadas as comparações entre o comportamento das amostras antes e após a ciclagem eletroquímica, onde o objetivo é investigar a correlação entre parâmetros de deposição da técnica de sputtering utilizados na obtenção dos filmes e sua ciclabilidade eletrocromica.

5.1 TAXA DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

Sendo a espessura dos filmes um valor fundamental para a obtenção de vários parâmetros, o valor da mesma foi obtido pela técnica de Retro espalhamento de Rutherford conforme descrito na tese de doutoramento de Larissa da Silva Martins (AMORIN, 2016), na qual fui co-autor do projeto de pesquisa e do trabalho. A Tabela 5.1 mostra a variação da pressão parcial de O₂, na qual os filmes foram depositados, a razão O₂/Ar, a espessura obtida pelos espectros de RBS e a taxa de deposição dos filmes. As amostras foram nomeadas conforme a pressão parcial de oxigênio na qual foram depositadas.

Tabela 5.1 - Pressão parcial de O₂, razão O₂/Ar, espessura e a taxa de deposição dos filmes.

Potência do Sputtering (W)	Amostra	P _{O₂} (10 ⁻⁴ mbar)	Razão P _{O₂} /P _{Ar} (%)	Espessura (Å)	Taxa de deposição (Å/s)
200	P0	0,00	0,00	3620	3,35
	P1	1,00	0,42	7690	4,45
	P2	2,00	1,27	7890	4,72
	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	4,00	3,91	2970	0,95
	P6	6,00	4,82	4620	0,64
	P7	7,00	4,75	1910	0,35

Fonte: O próprio autor.

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 do sistema, V o volume da camara de deposição, 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:

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

A pressão base (P_b) do sistema de deposição foi igual a $5,00 \times 10^{-5}$ mbar, enquanto que a pressão total (P_t) foi igual a $1,20 \times 10^{-2}$ mbar. Considerando P_b como a pressão inicial e P_t como a pressão final durante a deposição dos filmes, então a variação da pressão (ΔP) foi de $1,19 \times 10^{-2}$ mbar.

Portanto, fazendo as devidas substituições na Equação 5.2, a concentração de argônio, $[Ar]$, foi igual a $4,90 \times 10^{-7}$ mol/L.

Para as amostras depositadas com uma concentração inicial de oxigênio, a concentração foi calculada a partir da variação de pressão (ΔP) com a diferença entre a pressão parcial de oxigênio e a pressão base da câmara de deposição, $(\Delta P) = P_{O_2} - P_b$.

Dessa forma, tomando como exemplo o filme depositado a pressão parcial de oxigênio igual a 1×10^{-4} mbar, sua concentração, $[O_2]$, foi determinada da seguinte forma:

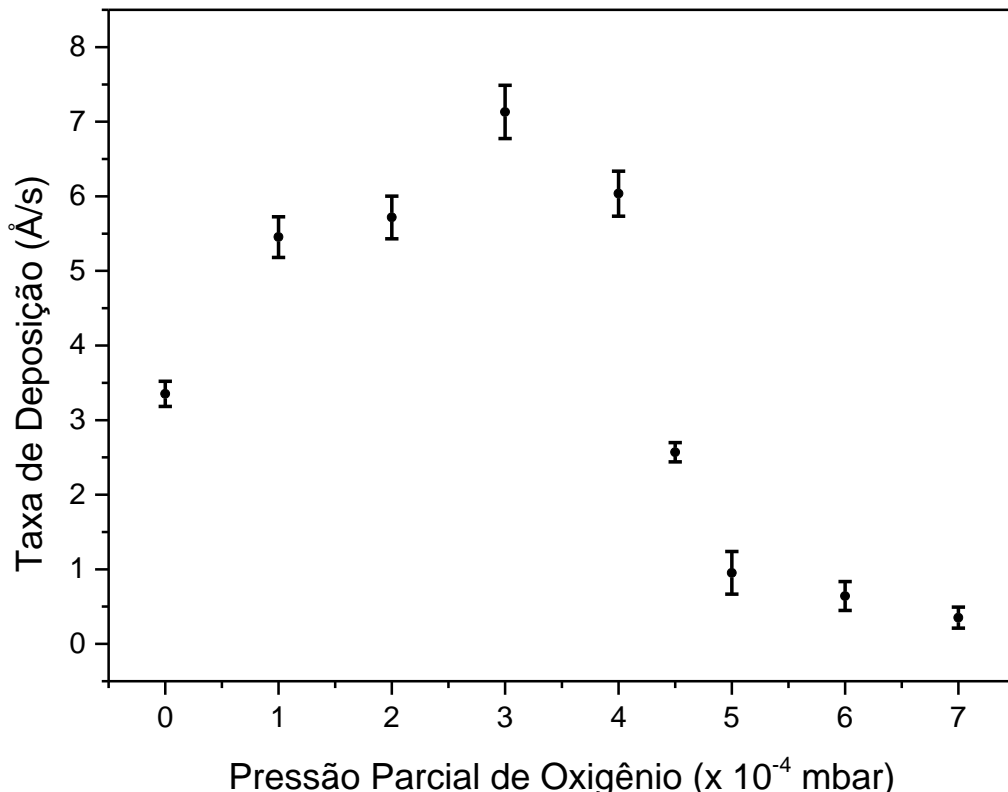
$$[O_2] = \frac{\Delta P}{RT} = \frac{1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}}{83,145 \cdot 293,15} = 2,05 \cdot 10^{-9} \text{ mol / L}, \quad (5.3)$$

Conclui-se que a razão entre a concentração de oxigênio e argônio, para o filme depositado em 1×10^{-4} mbar será de:

$$\gamma = \frac{[O_2]}{[Ar]} = \frac{2,05 \cdot 10^{-9}}{4,90 \cdot 10^{-7}} = 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,42\%, \quad (5.4)$$

Esses mesmos cálculos foram realizados para todos os outros filmes. 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: O próprio autor.

Mantendo-se a pressão de trabalho e a potência de deposição constantes, nota-se que a taxa de deposição aumenta com o aumento de P_{O_2} . Esse aumento é visível a partir pressão parcial de oxigênio igual a 0 mbar até uma a pressão de 3×10^{-4} mbar. A partir desse ponto, a taxa de deposição cai com o aumento de P_{O_2} . Esse comportamento da curva de taxa de deposição em função da pressão parcial de oxigênio já é esperado para filmes depositados pelo método de *DC reactive sputtering* (WU, GREENE, 1979; MENG, SANTOS, 1993). Inicialmente, no regime de baixas concentrações de oxigênio, a taxa de íons 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 (ANA; IÑIGUEZ, 2004).

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 (formando um dielétrico), 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, já que 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, de $P_{O_2} = 5,1 \times 10^{-4}$ mbar em diante, a duas fases distintas no processo de deposição. Na primeira, que ocorre em baixas pressões parciais de oxigênio, o alvo é praticamente metálico durante o bombardeamento, sendo então pulverizado com alta eficiência devido à manutenção da intensidade de campo elétrico entre as placas, e o aumento da taxa se deve à reação com oxigênio durante a pulverização dos átomos de titânio até o substrato ou com a reação do filme de titânio com o oxigênio que impacta a sua superfície. Na fase de diminuição da taxa, o alvo é oxidado pelo oxigênio disponível na câmara criando uma camada com alta rigidez dielétrica e diminuindo, assim, o campo elétrico entre as placas (alvo e porta substrato) e a eficiência de *sputtering* (ROSTIROLLA, 2013).

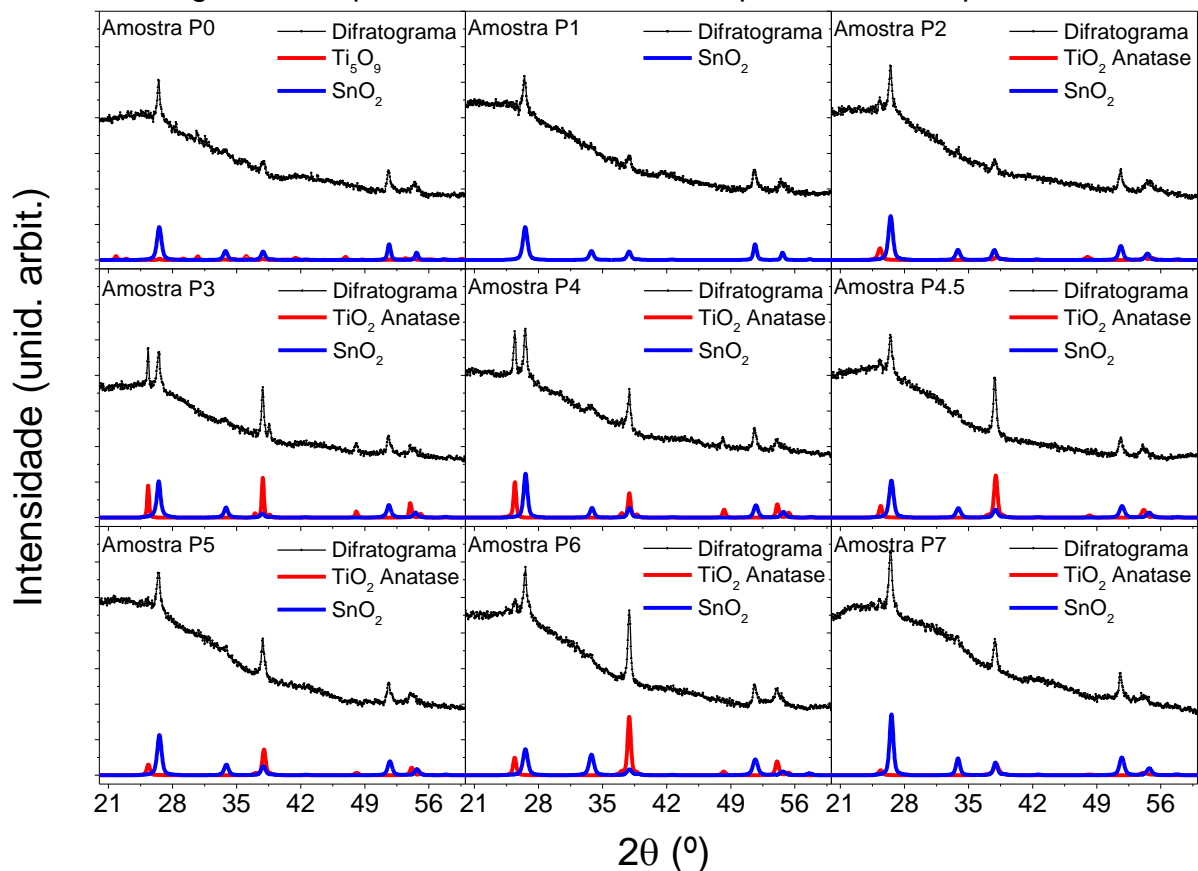
Para completar a síntese dos filmes de óxido de titânio na fase anatase, posteriormente a deposição das amostras, as mesmas foram submetidas ao tratamento térmico em uma atmosfera oxidante. O tratamento térmico pode realizar a alteração da estrutura cristalográfica das amostras a partir do aumento no grau de agitação térmica dos átomos e das moléculas. Esse aumento da agitação térmica dos átomos e moléculas que compõem o material leva a um reordenamento

da estrutura do material devido à realocação desses átomos e moléculas em posições de menor energia, cristalizando a amostra e, alterando suas propriedades.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – ANTES DA CICLAGEM

Os difratogramas dos filmes finos de óxido de titânio depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio sobre substrato de vidro, revestido com ITO e tratados termicamente estão ilustrados na Figura 5.2. Todas as amostras apresentam os picos referentes ao SnO₂ correspondente ao substrato de vidro revestido com o filme condutor de ITO. Observa-se a variação na intensidade dos picos referentes ao SnO₂, devido à variação na espessura dos filmes de óxido de titânio. Para as amostras com maior espessura é possível visualizar uma diminuição desses picos em relação às amostras com menor espessura e com o substrato utilizado.

Figura 5.2 – Difratogramas de raios X dos filmes de TiO₂ estudados, antes da ciclagem eletroquímica, e do substrato no qual estavam depositados.



Fonte: O próprio autor.

A análise dos difratogramas mostra uma variação na composição dos filmes conforme se variou a concentração de oxigênio. A amostra P0 apresenta picos de difração característicos do composto Ti_5O_9 , como observado nos picos da posição 2θ aproximadamente iguais a $29,09^\circ$, $30,67^\circ$ e $35,96^\circ$. Esses ângulos são referentes, respectivamente, aos planos cristalográficos (122), $(10\bar{2})$ e (103). A amostra P1 não apresentou picos de difração, exceto os correspondentes ao substrato utilizado, demonstrando assim, uma provável amorfização da amostra ou sua nanocristalização decorrente do processo de tratamento da amostra em $400^\circ C$. As amostras de P2 a P7 apresentam os picos referentes à fase anatase do óxido de titânio. Esses picos são característicos para as posições 2θ aproximadamente iguais a $25,35^\circ$, $37,87^\circ$, $48,14^\circ$, $54,00^\circ$ e $55,18^\circ$ (FOREMAN; PEACOR, 1970). Esses ângulos são referentes aos planos cristalográficos (011), (004), (020), (015) e (121), respectivamente. Para essas amostras, observa-se um aumento desproporcional do pico localizado em torno de $37,87^\circ$, referente ao plano cristalográfico (004). A orientação preferencial (texturização) na direção (004) parece razoável, uma vez que a simetria cristalina da fase anatase é tetragonal (LIN et al., 2008; SINGH; KAUR, 2010). Também foram comparados os difratogramas com os cartões e os cifs da fase rutilo, porém a fase rutilo não se ajustou com os picos de difração. Desse modo, os picos dos difratogramas se adequaram melhor a fase anatase. A partir disso, foram realizados os procedimentos de refinamento pelo método de Rietveld.

O refinamento Rietveld foi empregado para a obtenção dos parâmetros de rede cristalina, foi realizado. O refinamento pela técnica de Rietveld pode ser utilizado nesse caso, pois os filmes são amostras policristalinas. Para a realização do refinamento foi tomado como parâmetro o padrão de Si cristalino. Esse padrão foi utilizado para o cálculo do tamanho de partícula e a microdeformação com base nos parâmetros refinados. Os dados dos parâmetros de rede, do tamanho de partícula e da microdeformação como obtidos por refinamento são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Parâmetros de célula unitária, tamanho de partícula e microdeformação dos filmes finos calculados pelo Refinamento Rietveld, antes da ciclagem eletroquímica.

Amostra	Parâmetros de Célula Unitária (Å)			Tamanho da Partícula (D) (nm)	Microdeformação (ϵ) (%)
	a	b	c		
P0	5,682	7,030	8,407	38,66	0,01
P2	3,788	3,788	9,451	17,52	0,19
P3	3,785	3,785	9,505	44,91	0,05
P4	3,773	3,773	9,498	30,74	0,10
P4.5	3,777	3,777	9,503	27,00	0,21
P5	3,780	3,780	9,502	28,84	0,14
P6	3,773	3,773	9,493	23,76	0,14
P7	3,781	3,781	9,505	26,62	0,52

Fonte: O próprio autor.

Pode-se observar que os parâmetros de rede para os filmes de óxido de titânio são os mesmos encontrados na literatura para a fase anatase desse material, Tabela 3.1. O tamanho de partícula das amostras foi cálculo através da Equação 3.10, sendo que esse valor varia com o valor da espessura dos filmes, sendo que quanto maior a espessura maior o valor do tamanho de partícula. A microdeformação dos filmes foi calculada a partir da Equação 3.11 e está relacionada à tensão mecânica que surge durante o processo de formação das amostras. A microdeformação está relacionada com a diferença de tensão mecânica nas amostras em relação à tensão mecânica presente em um padrão de Si cristalino. Desse modo, a microdeformação está diretamente correlacionada com a quantidade de defeitos apresentados pela amostra.

Para ter confiabilidade nos valores de parâmetros de rede, tamanho de partícula e microdeformação calculados para as amostras, são mostrados os critérios para um bom refinamento na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores de perfil, perfil ponderado, perfil esperado e qualidade do ajuste dos difratogramas para as amostras antes da ciclagem eletroquímica.

Amostra	Perfil (R_p)	Perfil Ponderado (R_{wp})	Perfil Esperado (R_{exp})	Parâmetro <i>Goodness of Fit</i> (S_{gof})
P0	1,91	2,40	1,90	1,59
P2	2,11	2,60	1,95	1,78
P3	1,98	2,65	2,07	1,64
P4	1,72	2,30	1,97	1,36
P4.5	1,90	2,34	2,01	1,35
P5	1,73	2,20	1,87	1,39
P6	2,45	3,27	1,87	3,00
P7	1,96	2,52	1,85	1,87

Fonte: O próprio autor.

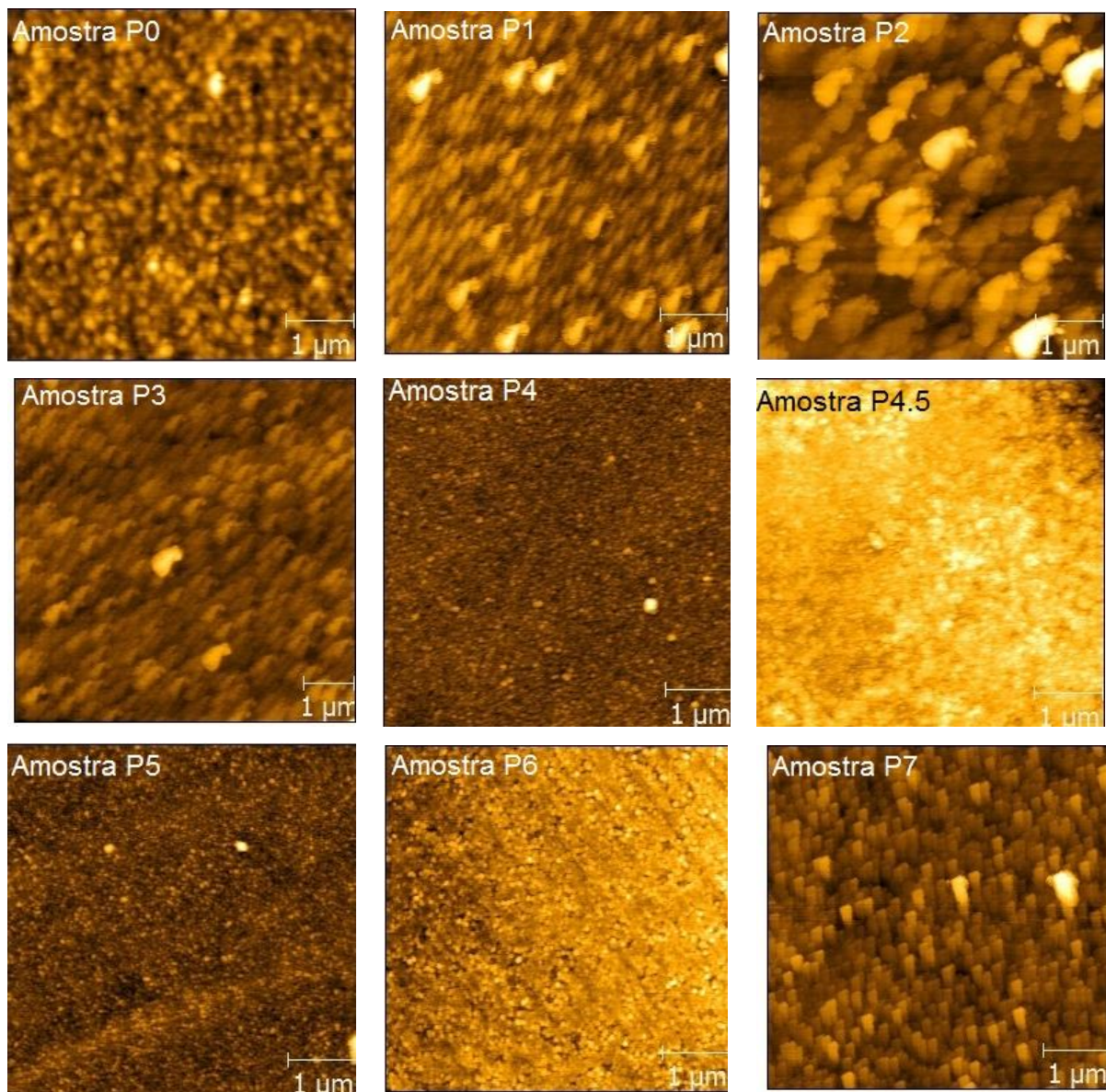
Pode-se observar que os valores para a qualidade dos refinamentos, S_{gof} , estão muito próximos de 1,0, exceto para a amostra P6 que o S_{gof} é de 3,00. Esses valores de *goodness of fit* mostram que os valores encontrados nos refinamentos são confiáveis, estão próximos do valor de um refinamento perfeito (1,0) e abaixo do valor considerado aceitável (5,0).

5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A análise morfológica das amostras após o tratamento térmico foi realizada pela técnica de microscopia de força atômica. A Figura 5.8 mostra as imagens de AFM para os filmes de TiO_2 estudados. As imagens de AFM ($5 \times 5 \mu m^2$) mostraram que os filmes contêm uma distribuição uniforme de grãos com estrutura colunar. Essa estrutura colunar do óxido de titânio pode ser observada praticamente em todas as amostras, porém a amostra P7 é a que mais destaca esse tipo de estrutura. A formação dessa estrutura colunar está relacionada com os parâmetros de deposição aos quais os filmes foram submetidos (VAZ et al., 2002).

Para as outras amostras não é possível observar a estrutura colunar dos filmes, somente o topo das colunas que formam as esferas observadas na Figura 5.3. Porém, segundo o diagrama de Thornton (THORNTON, 1974), pode-se estimar que as amostras apresentam uma estrutura colunar devido à temperatura e a pressão de plasma utilizadas no momento da deposição dos filmes.

Figura 5.3 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras.



Fonte: O próprio autor.

Para as amostra de P0 a P3 pode-se observar um tamanho de grão maior para os filmes do que para as outras amostras. Esse tamanho maior de grão

para essas amostras está relacionado à maior espessura dessas mesmas amostras Tabela 5.1. Desse modo, as amostras P2 e P3 apresentam os maiores tamanhos de grãos, conseqüentemente, são as que possuem as maiores espessuras.

As amostras P4, P5 e P6 apresentam grãos mais refinados. Esse maior refinamento dos grãos se deve à diminuição da espessura dos filmes e ao aumento da pressão parcial de oxigênio no processo de nucleação das estruturas. Essa alteração na rugosidade das amostras devido ao aumento da pressão parcial de oxigênio está intimamente relacionada à mudança na cinética do processo de nucleação e crescimento dos filmes.

Os valores de rugosidade média superficial são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Rugosidade média superficial e densidade dos filmes finos de TiO₂ depositados em diferentes pressões parciais de O₂.

Amostra	Rugosidade média superficial (nm)	Densidade do Filme (g/cm³)
P0	5,18	4,35
P1	5,87	-
P2	7,29	3,91
P3	4,64	3,90
P4	3,12	3,93
P4.5	6,21	3,93
P5	4,63	3,92
P6	2,56	3,92
P7	3,88	3,93

Fonte: O próprio autor.

Os filmes abordados nesse trabalho, apresentam uma rugosidade média superficial superior a relatada por Horprathun et al (HORPRATHUM et al., 2012), mostrando que filmes finos de TiO₂ depositados por DC Sputtering apresentam uma rugosidade média superficial de aproximadamente 2 nm. Mesmo com uma rugosidade média superficial maior que a encontrada na literatura, as análises ópticas mostram uma alta homogeneidade da superfície dos filmes. A

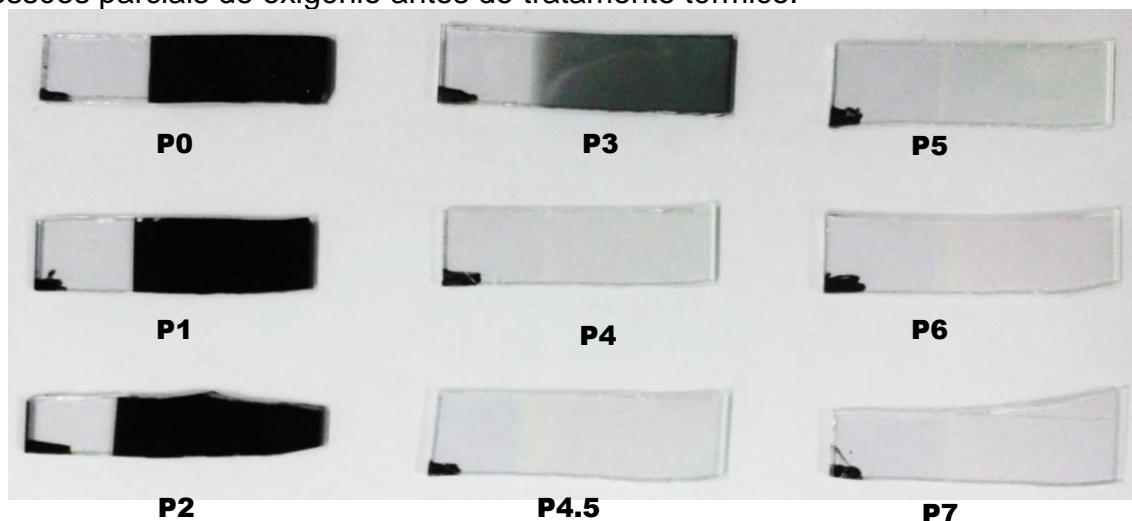
Tabela 5.4 mostra ainda as densidades dos filmes obtidas por refinamento Rietveld. Esses valores de densidade comprovam que os filmes são porosos como observados por AFM.

A densidade dos filmes foi obtida pela técnica de refinamento de Rietveld. A partir desses valores pode-se observar que todas as amostras que foram identificadas a fase anatase apresentam, praticamente, a mesma densidade ($3,9 \text{ g/cm}^3$). Nota-se ainda que, as maiores rugosidades superficiais médias estão associadas aos filmes crescidos com uma maior taxa de deposição, Figura 5.1. Esse resultado pode estar relacionado com o efeito sombra causado pela sombra que os átomos das colunas do filme fazem durante a sua nucleação apresentando uma maior rugosidade superficial e morfologia colunar em casos extremos (THORNTON, 1974).

5.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

A Figura 5.4 apresenta uma fotografia dos filmes mostrando sua coloração em relação a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) inserida na câmara de deposição, facilitando uma melhor visualização e entendimento das amostras.

Figura 5.4 – Fotografia dos filmes depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio antes do tratamento térmico.



Fonte: O próprio autor.

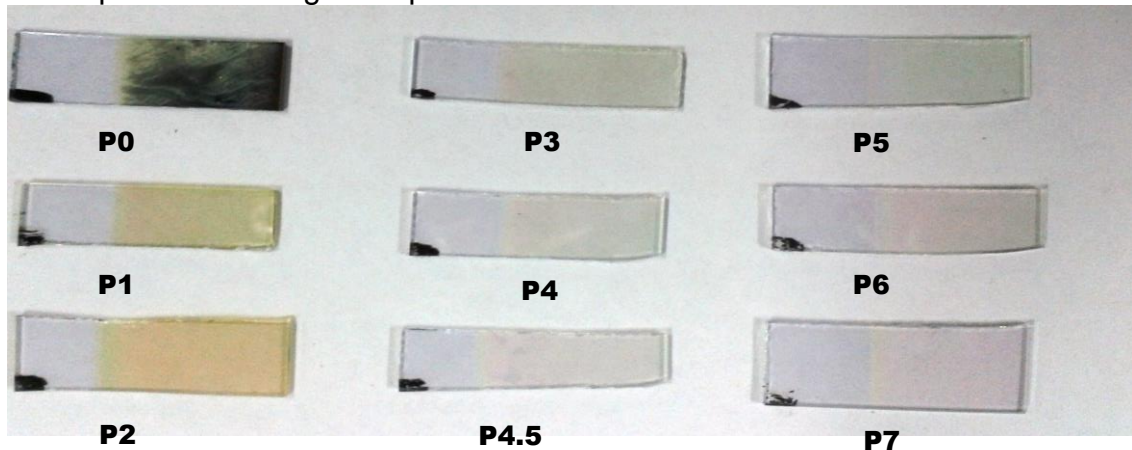
Analisando a Figura 5.4 nota-se que a coloração dos filmes depende da pressão parcial de oxigênio. Baixas concentrações de oxigênio produzem filmes mais escuros, enquanto que altas concentrações produzem filmes mais transparentes. Isso já é esperado para filmes depositados por *sputtering* reativo ao 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, 1×10^{-4} mbar e 2×10^{-4} mbar são escuros. Enquanto que, filmes depositados com P_{O_2} de 4×10^{-4} mbar até 7×10^{-4} mbar mostraram-se transparentes. Por outro lado, o filme depositado em 3×10^{-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 7×10^{-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, devido ao aumento na transparência das amostras.

As mesmas amostras foram tratadas termicamente em atmosfera oxidante. A Figura 5.5 mostra as amostras tratadas termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ m atmosfera oxidante.

Figura 5.5 – Fotografia dos filmes depositados com diferentes pressões parciais de oxigênio após o tratamento térmico.



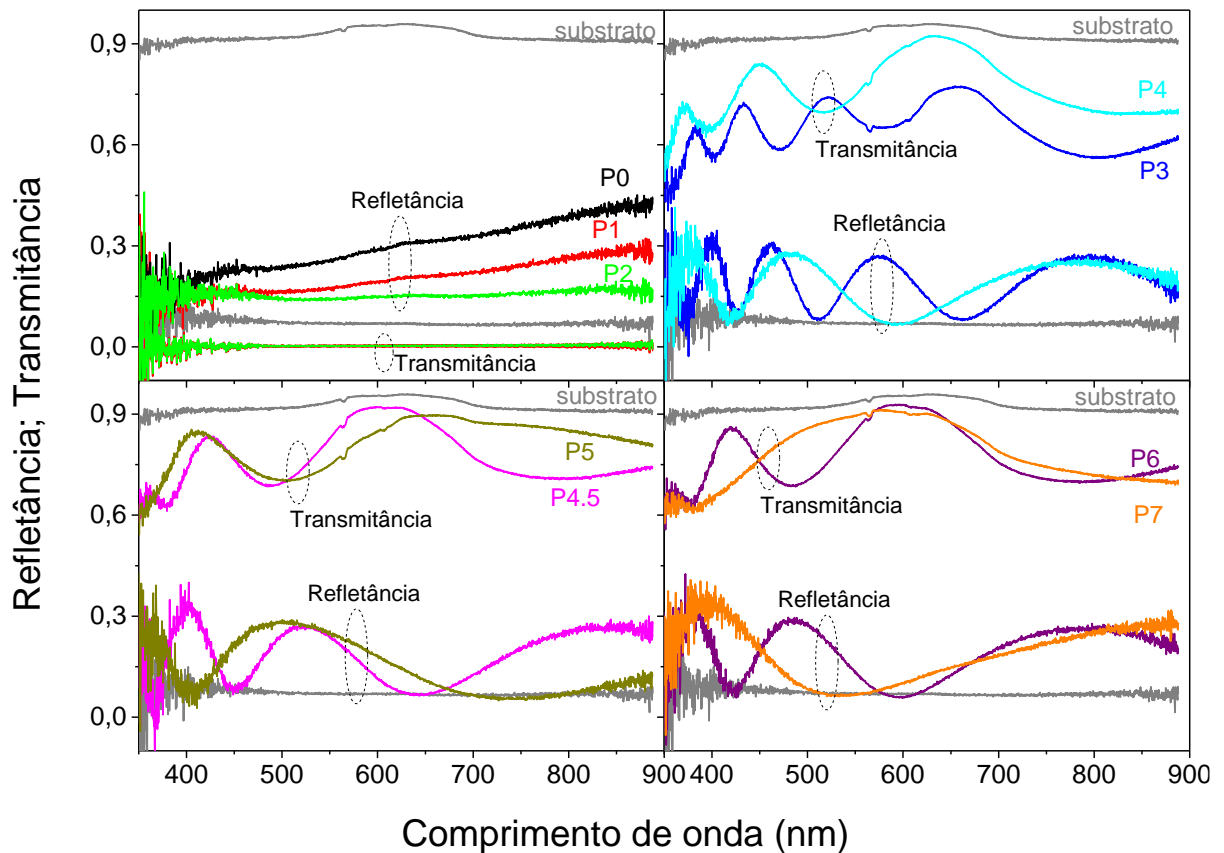
Fonte: O próprio autor.

Analisando a Figura 5.5 observa-se que as cores dos filmes foram modificadas com o tratamento em atmosfera oxidante, e continuam dependendo da pressão parcial de oxigênio na deposição. Os filmes depositados com baixos fluxos de oxigênio se tornaram mais claros, com uma coloração amarelada. Enquanto que os filmes depositados com fluxos altos se mantiveram filmes transparentes, quando comparados com os filmes logo após a deposição (Figura 5.4).

O resultado apresentado, portanto, constitui uma indicação de que houve um aumento progressivo da oxidação (aumento da relação oxigênio/titânio) das amostras com o tratamento térmico em atmosfera oxidante.

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 Figura 5.6, para as amostras como-depositadas, e Figura 5.7, para as amostras tratadas termicamente. Observa-se que as curvas de transmitância e refletância se complementam.

Figura 5.6 – Espectros da transmitância e refletância dos filmes como-depositados, indicando sua transmitância e sua refletância.



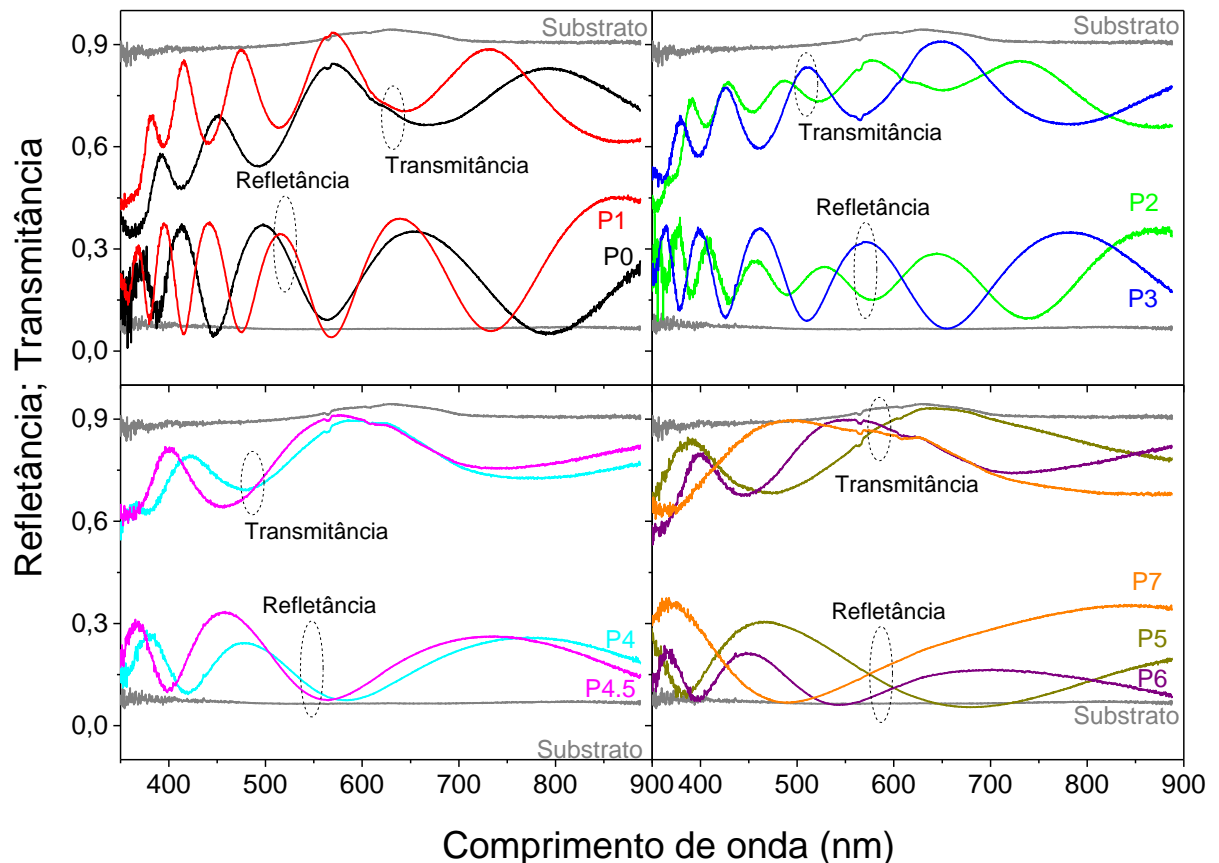
Fonte: O próprio autor.

Pode-se observar nas curvas de transmitância óptica que a transmitância dos filmes aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigênio de 0 mbar até 3×10^{-4} mbar, desse modo, coerente com a Figura 5.4. Os filmes começaram a apresentar uma alta transmitância a partir da pressão parcial de oxigênio igual a 3×10^{-4} mbar. Tal amostra se refere à transição entre os filmes escuros e os filmes transparentes mostrados na fotografia da Figura 5.4. A transmitância é próxima a zero para os filmes depositados com pressões parciais de oxigênio entre 0 mbar e 2×10^{-4} mbar, esses foram os filmes obtidos com coloração escura (Figura 5.4). Para amostras depositadas entre 4 e 7×10^{-4} mbar, o valor da transmitância atingiu quase 90% para a luz visível. Pjević *et. al.* (PJEVIĆ *et al.*, 2015) depositaram filmes finos de 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 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 disponível na câmara de deposição, o número de vacâncias de oxigênio nos compostos de titânio diminui, assim, a estequiometria dos filmes se aproxima de TiO_2 (KUMAR et al., 2001). Por outro lado, a alta quantidade de vacâncias de oxigênio no filme parece ser a origem da absorção de luz visível.

Para os filmes tratados termicamente observa-se, para todas as amostras (Figura 5.7), um valor de transmitância óptica maior que 80% para a luz visível.

Figura 5.7 – Espectros da transmitância e refletância dos filmes tratados termicamente, indicando sua transmitância e sua refletância.



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 5.7 podem-se observar as curvas de transmitância e de refletância óptica para as amostras. 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 relacionada 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 a espessura do filme o número de máximos e mínimos do espectro de transmitância também diminui (CARVALHO, 2010).

Comparando as curvas de transmitância óptica das Figuras 5.6 e 5.7 nota-se um aumento dos valores de transmitância para as amostras de P0 à P2. Na Figura 5.6 a transmitância óptica para essas amostras é igual a zero, após o tratamento térmico em atmosfera oxidante a transmitância para aproximadamente 75% para a amostra P0 e para 85% para as amostras P1 e P2, além do surgimento das franjas de interferência óptica devido a espessura das amostras estarem próximas ao comprimento de onda da radiação incidente.

Quando se comparam as curvas de refletância das Figuras 5.6 e 5.7, observa-se que há um deslocamento entre o pico do espectro de refletância e o vale do espectro de transmitância, enquanto que não é observado esse efeito para os espectros da Figura 5.7. Pode-se concluir que o máximo do espectro de refletância passa a coincidir com o mínimo do espectro de transmitância após o tratamento térmico, isso é evidente para as amostras, e pode ser atribuído ao aumento da homogeneidade na superfície superior do filme, conforme observado na imagens de microscopia de força atômica, Figura 5.3.

5.4.1 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (κ)

Quando ocorre a incidência normal de radiação em um filme transparente, 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

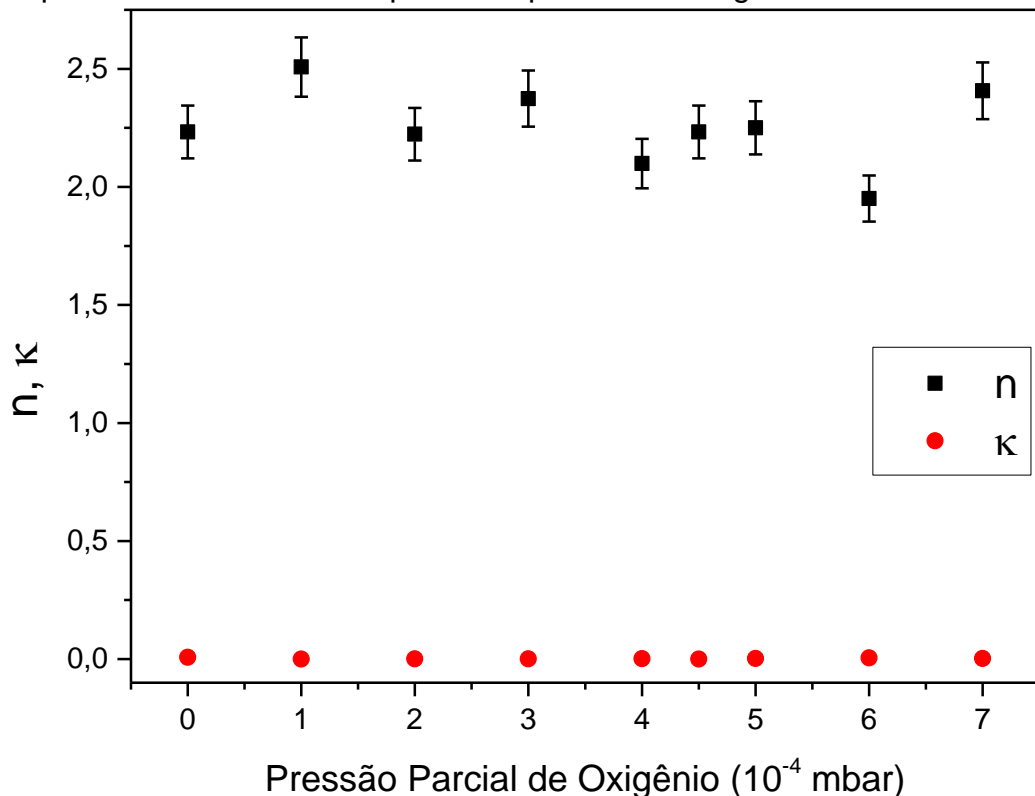
da refletância dos filmes fica acima da refletância do substrato, tangenciando-a; da mesma forma, na situação contrária $n_1 < n_2$ (CISNEROS, 2001).

No caso dos filmes finos tratados termicamente, que são as amostras desse trabalho, conforme mostra o gráfico da transmitância e da refletância da Figura 5.7, 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 1,0 e o valor medido para o substrato é de 1,47 foram realizados os devidos cálculos para o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (κ) dos filmes. Os cálculos foram determinados segundo a descrição do item 3.2.3.1, conforme descreve Cisneros (CISNEROS, 2001). Desta forma, a partir das curvas de transmitância e refletância da Figura 5.7, determinou-se tais constantes ópticas. Para uma melhor avaliação das suas dependências em função da pressão parcial de oxigênio construiu-se a Figura 5.8.

Para a obtenção dos valores de índice de refração e dos valores dos coeficientes de extinção foram realizados os cálculos da Equação 3.17 e 3.24. Os valores utilizados para os cálculos foram obtidos onde há a coincidência dos vales do espectro de transmitância com os picos dos espectros de refletância. No caso, ao analisar as curvas da Figura 5.7, pode-se observar que todas as curvas dos filmes 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).

Figura 5.8 – Índice de refração e coeficiente de extinção para os filmes depositados em diferentes pressões parciais de oxigênio.



Fonte: O próprio autor.

Verifica-se que o índice de refração das amostras após o tratamento térmico varia entre aproximadamente 2,5, para a amostra P1, e 2,0 para a amostra P6. Porém, observa-se que ocorre uma diminuição média do índice de refração das amostras com o aumento da concentração de O₂ durante a deposição, de 2,36 (P0 à P3) para 2,23 (P4 à P7). Essa diminuição se deve ao aumento da porosidade dos filmes depositados com maior quantidade de gás oxigênio.

Para o coeficiente de extinção observa-se que seu valor é muito próximo de zero para todas as amostras. Assim, pode-se observar também que a transmitância máxima do filme está muito próxima do espectro de transmitância do substrato, por isso que os valores do coeficiente de extinção κ serão muito baixos, ou seja, $\kappa \sim 0$. Nos óxidos, o estado de oxidação dos átomos do material, vai definir o valor do coeficiente de extinção κ , quando a oxidação foi incompleta o $\kappa \neq 0$. Com isso, pode-se concluir que os filmes estão muito próximos de terem a oxidação completa, logo, com estequiometria fechada, conforme observado nos difratogramas das amostras (Figura 5.2).

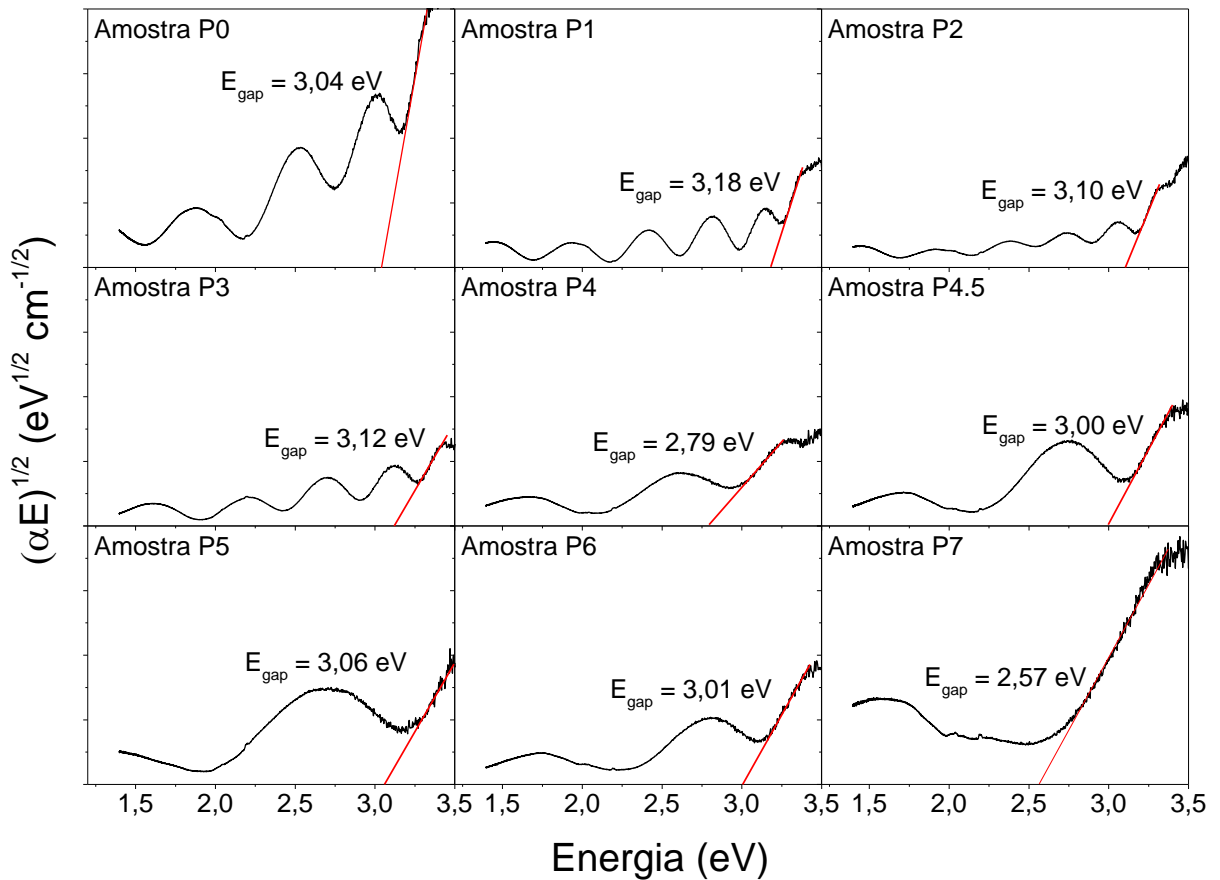
De acordo com Carvalho (CARVALHO, 2010), ao depositar filmes de TiO_2 por *sputtering* reativo, a condição de deposição em ambiente com argônio (Ar) puro apresentou o valor mais elevado do índice de refração ($n_{\lambda = 632,8} = 2,63$), enquanto que com a adição de O_2 o índice refrativo diminuiu gradualmente para 2,48 com 2,5% de O_2 na mistura Ar + O_2 , caindo para o valor de 2,38 quando a proporção de O_2 na mistura subiu para 10%, atingindo o menor valor ($n_{\lambda = 632,8} = 2,22$) quando foi adicionado 30% de 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 TiO_2 varia significativamente com a pressão parcial de O_2 .

M. Jerman e Mergel (JERMAN, MERGEL, 2007) reportaram para filmes de 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 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 Ti_2O_3 e valores por volta de 2,2 são atribuídos ao TiO_2 . Desse modo, pode-se concluir que o índice de refração varia com a temperatura durante e pós-deposição e, com o grau de oxidação da amostra. É atribuído o aumento do índice de refração à cristalinidade e ao aumento da densidade do filme. Quanto mais denso o filme, maior será o índice de refração.

5.4.2 Energia de *Gap* Óptico (E_g)

Para as amostras tratadas termicamente em atmosfera oxidante, o cálculo do *gap* óptico foi utilizado o método de Tauc, descrito na seção 3.2.3.2. Assim, conhecendo-se o coeficiente de absorção (α), pode-se construir curvas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente, conforme a Figura 5.9. Após a extrapolação da parte linear do gráfico (ou seja, quando $\alpha h\nu = 0$) obteve-se os valores do *gap* óptico das amostras.

Figura 5.9 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, com a extrapolação linear para a obtenção da energia de *gap* (E_g).



Fonte: O próprio autor.

Em relação às propriedades ópticas dos materiais dielétricos e semicondutores, denomina-se borda de absorção óptica uma região do espectro em que o coeficiente de absorção aumenta rapidamente. Nessa região, as franjas de interferência atenuam-se e a transmitância diminui (CISNEROS, 2001).

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 5.5. Nela apresentam-se os maiores valores de E_g obtidos para as diferentes amostras.

Tabela 5.5 – Energia de *gap* óptico dos filmes finos de TiO₂.

Amostra	Energia de <i>gap</i> (eV)
P0	3,04
P1	3,18
P2	3,10
P3	3,12
P4	2,79
P4.5	3,00
P5	3,06
P6	3,01
P7	2,57

Fonte: O próprio autor.

Para as amostras estudadas foram obtidas energias distintas para o *gap* óptico. Os valores encontrados são próximos ao descrito na literatura para o óxido de titânio (HORPRATHUM, 2012, TANG, 1994). Os resultados observados para os valores de energia de *gap* para os filmes estudados estão abaixo dos relatados para a fase anatase. Entretanto com a confirmação desta fase nas amostras através da difração de raios X e posterior refinamento pelo método de Rietveld (Figura 5.2), pode-se concluir que o valor encontrado está abaixo do relatado na literatura, provavelmente, devido ao elevado número de defeitos apresentado pelas amostras (Tabela 5.4).

5.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA - ANTES DA CICLAGEM

Na Figura 5.10 são mostradas as voltametrias cíclicas, tendo como eletrodo de trabalho os filmes finos de óxido de titânio (conforme a foto da Figura 5.5), em conjunto com o efeito electrocromico correspondente, medido *in situ* pela transmitância óptica, em $\lambda = 632,8$ nm. As voltametrias na Figura 5.10 são aquelas aplicadas após a estabilização do potencial nos filmes, conforme descrito no item 4.2.4.1. Foram realizados cinco ciclos, variando o potencial entre OCV (potencial de

equilíbrio da cela inicial) e 1,35 V *versus* Li|Li⁺, à velocidade de varredura de 10 mV/s.

A Tabela 5.6 mostra as amostras como denominadas, a área ativa dos filmes que se encontraram em contato com o eletrólito durante os experimentos eletroquímicos e o potencial eletroquímico de equilíbrio das amostras.

Tabela 5.6 - Valores da área ativa e do potencial de equilíbrio dos filmes finos para cada amostra depositada.

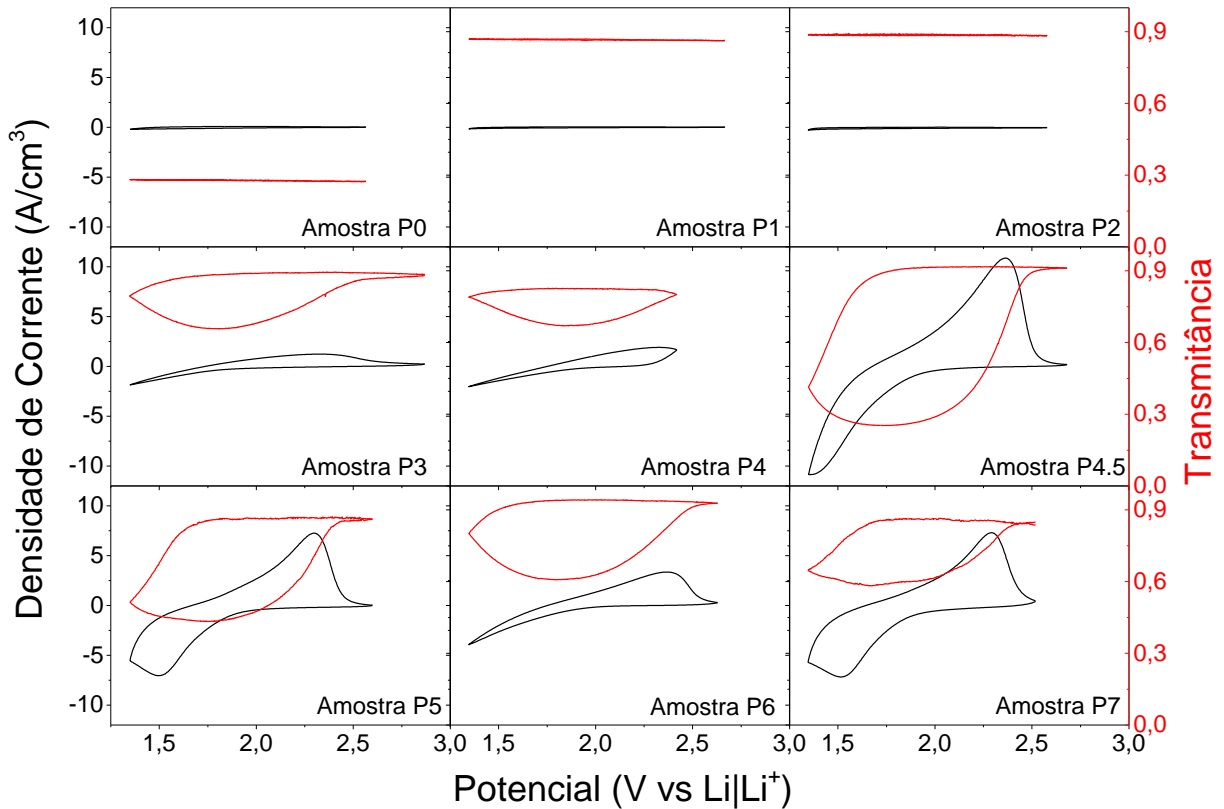
Amostra	Área ativa do filme (cm²)	Potencial de Equilíbrio do Filme (OCV) (V vs Li Li⁺)
P0	1,08	2,57
P1	1,01	2,67
P2	1,12	2,58
P3	1,33	2,87
P4	1,09	2,42
P4.5	0,92	2,68
P5	1,06	2,60
P6	0,95	2,63
P7	1,32	2,52

Fonte: O próprio autor.

Os voltamogramas são apresentados na forma de densidade de corrente (J) em função do potencial aplicado. Sendo 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 Equação 4.2 foi utilizada para o cálculo da densidade de corrente.

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 5.10 – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus* Li|Li⁺ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 10 mV/s, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Os picos de corrente catódica e anódica - referentes a intercalação e a deintercalação de íons de lítio, respectivamente - não são evidentes, exceto para as amostras P4.5, P5 e P7. Observa-se que as amostras de P0 à P2 mostram-se não intercalantes, provavelmente devido ao empacotamento de sua estrutura como observado pela análise do índice de refração para esses filmes.

Filmes finos de óxido de titânio possuem coloração catódica, ou seja, apresentam cor 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 electrocromismo. Pode-se observar esse fenômeno na Figura 5.10 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, os voltamogramas mostraram uma reversibilidade eletroquímica, principalmente as amostras P4.5, P5 e P7, ocorrendo o mesmo com o

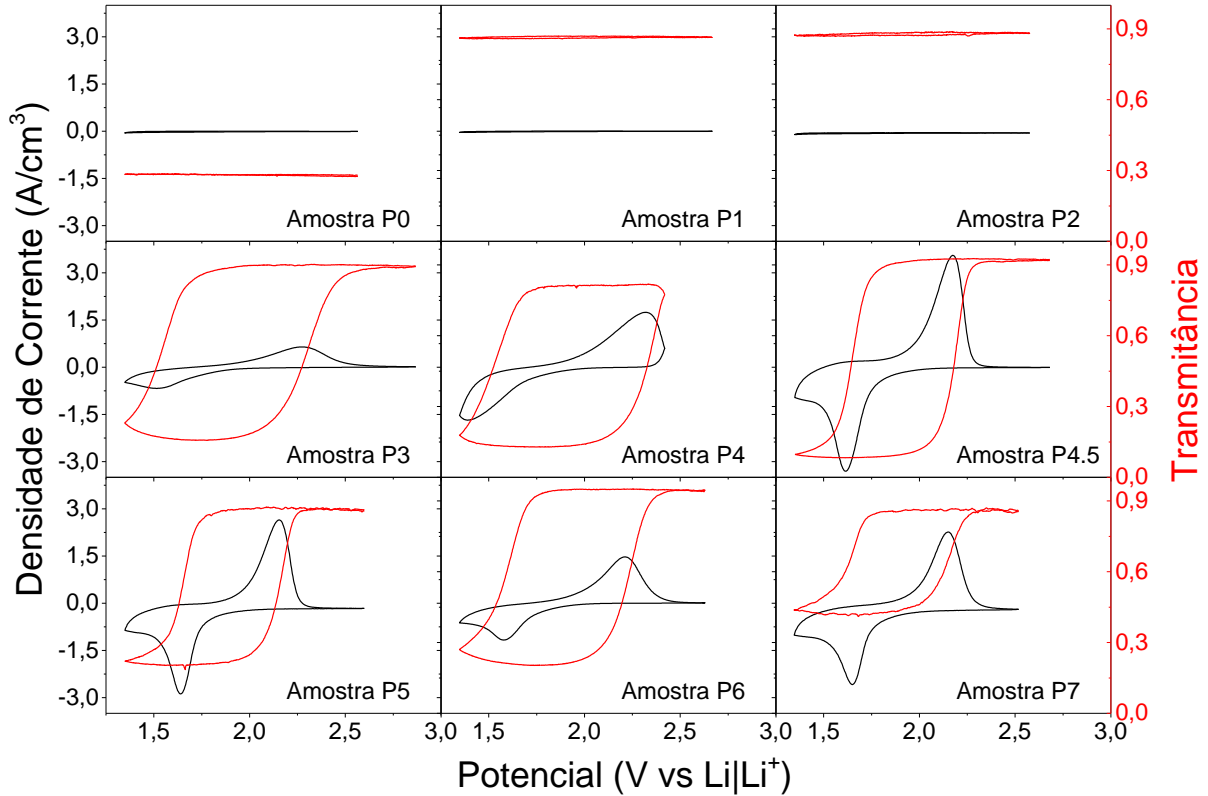
efeito electrocrômico. Com exceção dos filmes depositados com pressão parcial de oxigênio entre 0 e 2×10^{-4} mbar, no qual demonstram não haver intercalação de íons.

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, exceto para a amostra P7.

Com a finalidade de aproximar a medida do equilíbrio cinético, foram realizadas outros experimentos de 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 5.11. Nelas foram realizados três ciclos, variando o potencial entre o potencial de OCV e 1,35 V *versus* Li|Li⁺.

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.

Figura 5.11 – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da célula *versus* Li|Li⁺ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 1 mV/s, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

É perceptível, para o experimento com velocidade de 10mV/s, o surgimento de picos de corrente a partir da amostra P4.5, enquanto que, no experimento com velocidade de 1 mV/s, o surgimento de picos de densidade de corrente caracterizando o potencial no qual ocorre a co-intercalação de íons e elétrons é a partir da amostra P3. Assim, no caso desse trabalho, foi observado que com a diminuição da velocidade de varredura (de 10 mV/s para 1 mV/s) há uma maior definição dos picos de corrente de intercalação e de deintercalação.

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. Com o ordenamento da estrutura cristalina do material, devido ao tratamento térmico, também aumenta-se a reversibilidade do ciclo de intercalação e deintercalação. 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 forte 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).

O estudo de Rostirrola (ROSTIROLLA, 2013) para filmes finos de TiO_x depositado por sputtering reativo e posteriormente tratado em atmosfera de argônio, frente a intercalação/deintercalação de íons lítio, mostrou um melhor comportamento do que para 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 locomoção de íons em seu interior.

Para as amostras P0 – P2, nas quais não ocorreu a intercalação de íons lítio, observa-se a invariância da transmitância óptica. Para as amostras no qual ocorre a co-intercalação, P3 – P7 observa-se a variação da transmitância óptica de um estado claro, quando não há Li^+ intercalados, para um estado escuro, quando os íons e os elétrons estão co-intercalados, Equação 3.2.

A inserção de íons e elétrons no material aumenta a absorção óptica dos filmes. 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 um íon e um elétron são co-intercalados em um material eletrocromico ocorre à absorção de um fóton por esse elétron, que sofre um salto para um átomo vizinho ao qual ele está localizado (KULLMAN; AZENS; GRANQVIST, 1997; MENG et al., 2012; TRIAN6A; GRANQVIST; NIKLASSON, 2014, 2016). Desse modo, a variação da transmitância óptica dos filmes pode ser explicada pela diminuição do estado de oxidação dos átomos de titânio, Ti^{+4} para Ti^{+3} (LUCIU; BARTALI; LAIDANI, 2012).

Juntamente com a variação na modulação óptica (variação na

transmitância), a eficiência de coloração (eficiência eletrocromica, η) é um parâmetro importante para a caracterização de materiais eletrocromicos. Para tanto, a Tabela 5.7 mostra os valores da variação da transmitância óptica (ΔT), medida em $\lambda = 632,8$ nm, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das voltametrias cíclicas mostradas nas Figuras 5.10 e 5.11. Ainda são apresentados os valores da densidade de carga dos eletrodos ($\Delta\rho$) e das eficiências ópticas médias, calculadas através da Equação 3.3.

Analisando os valores da Tabela 5.7 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 4.5×10^{-4} mbar, tanto para a velocidade de varredura de 10 mV/s quanto para 1 mV/s. E os filmes que apresentaram menores variações na transmitância óptica foram as amostras P0, P1 e P2, tanto para a velocidade de 10 mV/s quanto para a velocidade de 1 mV/s, no qual não apresentaram nenhuma variação na transmitância óptica devido à não co-intercalação iônica-eletrônica em suas estruturas.

Em relação aos valores de contraste óptico e eficiência eletrocromica obtidos por Shih-Yuan Lin e colaboradores (LIN et al., 2008), onde a maior variação de transmitância obtida foi de 14,2 % tendo uma densidade de carga intercalada de $10,9$ mC/cm², os valores obtidos para esse trabalhos apresentam-se melhores.

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.

Tabela 5.7 – Valores da variação da transmitância óptica (ΔT), densidade de carga intercalada nos filmes ($\Delta\rho$) e eficiência óptica média (η), obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados, antes da ciclagem eletroquímica.

Amostra	ΔT (%)		$\Delta\rho$ (mC/cm ²)		η (cm ² /C)	
	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s
P3	23,76	74,04	7,04	22,21	19,22	33,77
P4	15,82	68,63	4,94	31,61	18,66	25,45
P4.5	66,57	84,18	19,96	39,60	27,97	26,38
P5	47,35	77,88	8,47	24,89	40,36	34,92
P6	36,12	74,80	8,92	20,90	23,77	32,32
P7	27,01	43,76	5,29	17,10	30,96	18,17

Fonte: O próprio autor.

Neste sentido, uma amostra é mais eficiente electrocromicamente que outra se sofrer uma maior variação de coloração para uma mesma quantidade de carga intercalada. Na Tabela 5.6 observa-se que as maiores eficiências electrocromicas foram obtidas para o filme depositado em 5×10^{-4} mbar, durante a voltametria com velocidade de 10 mV/s ($\eta = 40,36$ cm²/C), e durante a voltametria com velocidade de 1 mV/s ($\eta = 34,92$ cm²/C). Para as outras amostras a eficiência electrocromica sofreu uma alteração quando submetidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s (de 18,66 até 30,96 cm²/C). Enquanto que as mesmas amostras com velocidade de 1 mV/s, apresentam um pequeno aumento na eficiência (18,17 para 33,77 cm²/C).

Assim, a eficiência electrocromica depende da variação simultânea da transmitância óptica e da densidade de carga inserida no material, mostrando que os filmes com maior valor de η 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 η , porém possui uma das maiores variações de transmitância entre as amostras. Enquanto que o filme depositado em 7×10^{-4} mbar apresenta o maior valor de η , com uma das menores variações de transmitância entre os filmes estudados.

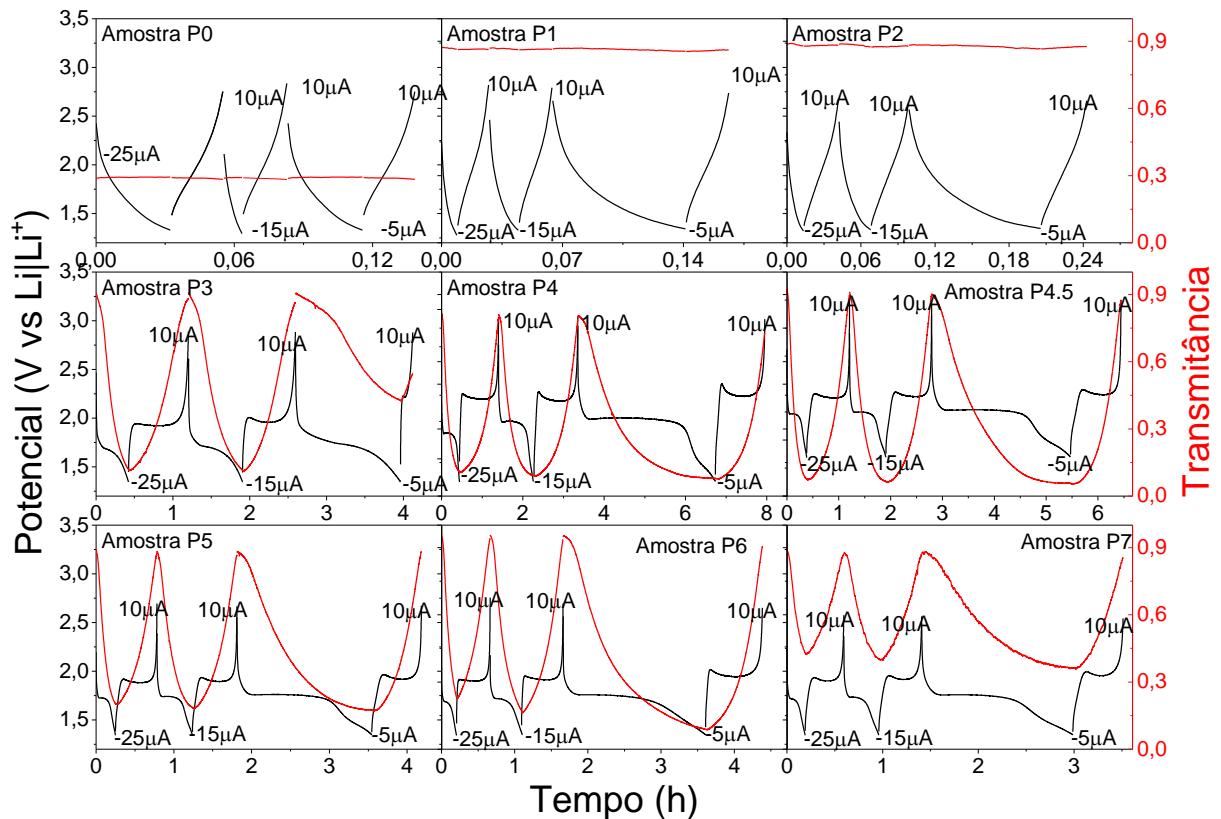
Sorar e colaboradores (SORAR et al., 2013), depositaram filmes de TiO_2 por *sputtering* reativo, e obtiveram uma eficiência eletrocromática de aproximadamente $25 \text{ cm}^2/\text{C}$. Eles relataram que seu valor de eficiência eletrocromática é um dos maiores obtidos para filmes depositados por *DC reactive magnetron sputtering*, exceto o que foi relatado por Yoshimura et al. (YOSHIMURA, MIKI, TANEMURA, 1997), que obteve filmes finos de TiO_2 depositados pela técnica de *sputtering*, com $\eta = 29 \text{ cm}^2/\text{C}$, com uma variação de transmitância óptica de 65%. Assim, a amostra P5 apresentou $\eta = 35 \text{ cm}^2/\text{C}$ e uma variação de transmitância óptica de 78%.

5.6 CRONOPOTENCIOMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ NM}$ - ANTES DA CICLAGEM

Esse experimento teve o intuito de analisar a capacidade de carga e descarga, além da transmitância óptica e do efeito eletrocromático para as amostras variando-se a cinética eletroquímica. Foram realizados três ciclos de carga e descarga, aplicando-se correntes de -5 , -15 e $-25 \mu\text{A}$ na intercalação, até que a amostra alcançasse o potencial de $1,35 \text{ V}$ 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 cronopotenciometria foi realizada para a manutenção do potencial na deintercalação. Tendo, assim, um controle mais rigoroso da deintercalação de íons lítio.

Na Figura 5.12 são mostradas as curvas de carga e descarga em função do tempo decorrido do experimento, e as curvas da transmitância óptica em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. As curvas mostram a evolução eletroquímica do filme antes e após os intervalos de ciclabilidade e como este se comporta com diferentes correntes de descarga.

Figura 5.12 – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Observa-se que para as amostras de P0 à P2, os tempos experimentais são menores que um quarto de hora, ou seja, menores que 15 minutos. Esse fato pode ser explicado a não intercalação de íons nesses filmes, muito provavelmente pelo empacotamento da estrutura como observado pelo índice de refração (Figura 5.8).

Nota-se que o tempo experimental da descarga na menor cinética ($-5\mu\text{A}$) foi maior para os filmes depositados com P_{O_2} entre 4×10^{-4} mbar e 6×10^{-4} mbar (de aproximadamente 2h30min) e menor para o filme $\text{P}_{\text{O}_2} = 3 \times 10^{-4}$ mbar (de aproximadamente 1h30 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. Porém, a variação da cinética da reação eletroquímica aparentemente pouco altera a quantidade de carga intercalada, pois observa-se uma mesma variação de transmitância óptica durante a aplicação das diferentes

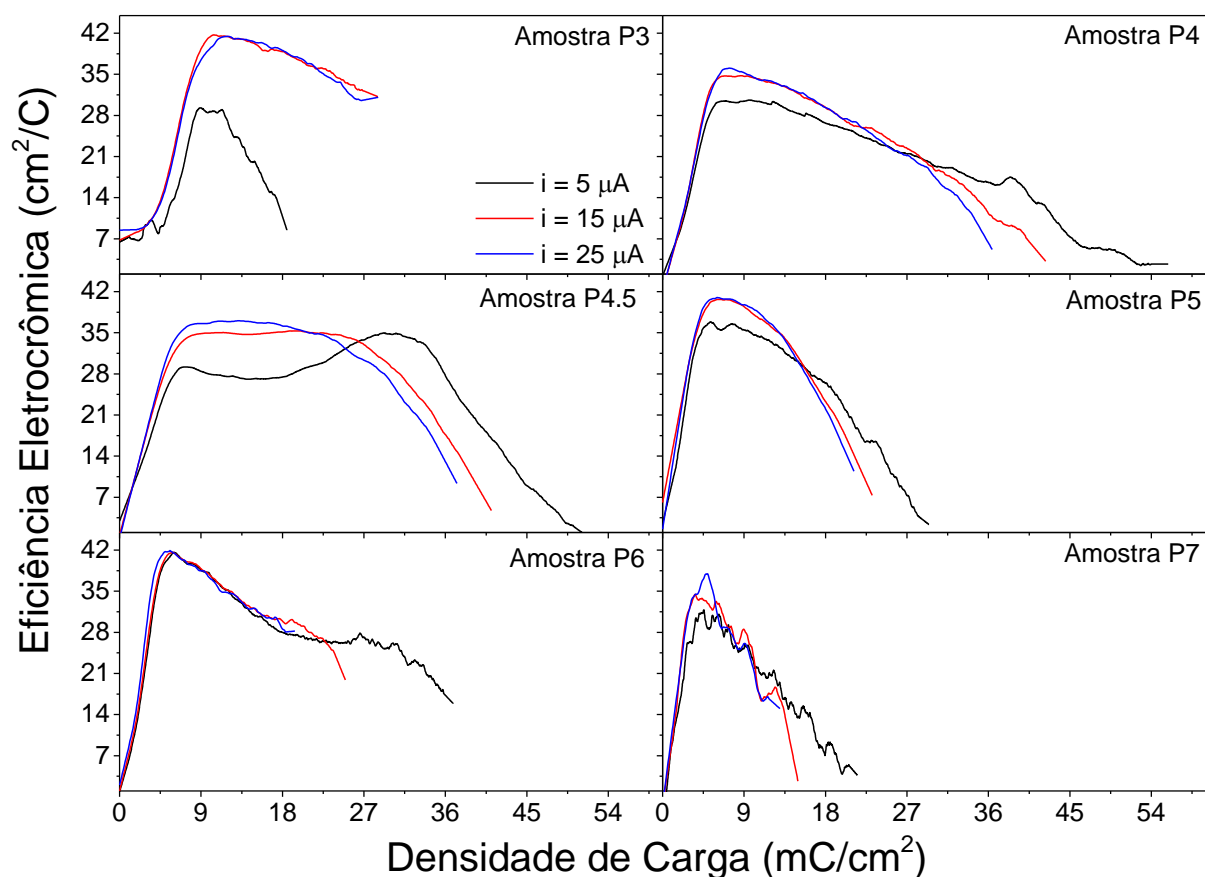
correntes de descarga.

Também é evidente, na Figura 5.12, 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. Nota-se que as transmitâncias ópticas apresentam uma variação média de aproximadamente 70%, sendo a menor variação óptica da amostra P3 com 43% e as maiores variações de transmitância são para as amostras P6 (86,4%), P4.5 (84,2%) e amostra P4 (72,1%). Esses valores encontrados para a variação de transmitância óptica estão acima dos relatados pela literatura, no qual, o maior valor relatado para filmes de TiO_2 é o do trabalho de Yoshimura com ΔT de 67% (YOSHIMURA et al., 1997).

A partir dos valores da variação de transmitância óptica e da quantidade de carga intercalada nas amostras, é possível construir o gráfico da eficiência eletrocromica em função da densidade de carga. A Figura 5.13 mostra os valores da eficiência eletrocromica (η), medidas em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das cargas e descargas cronopotenciométricas mostradas nos gráficos da Figura 5.12.

Pode-se observar que as curvas de eficiência eletrocromica quase não sofrem alterações devido à variação da cinética da reação eletroquímica. Conforme ocorre o processo de intercalação iônica na estrutura cristalina do material, começa a ocorrer a formação dos centros de absorção óptica no filme devido à intercalação de elétrons na sua estrutura eletrônica (TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2016). Desse modo, a transmitância óptica diminui, ocorrendo o aumento da eficiência eletrocromica, devido a baixa densidade de carga intercalada. Após atingir o valor máximo, a curva de eficiência eletrocromica começa a diminuir. Isso ocorre, pois ainda ocorre a co-intercalação de íons e elétrons na estrutura do material, porém não há variação na transmitância óptica (Equação 3.31), pois o material está saturado de centros de absorção, de acordo com os espectros de transmitância óptica da Figura 5.12. Com isso, diminui-se a eficiência eletrocromica do filme. Assim, os gráficos mostram que para essas amostras as eficiências eletrocromicas atingem $30 \text{ cm}^2/\text{C}$, chegando até $42 \text{ cm}^2/\text{C}$ para as amostras P3, P5 e P6.

Figura 5.13 – Eficiência eletrocromática para as diferentes cinéticas eletroquímicas utilizadas na intercalação de íons *versus* densidade de carga intercalada, para as amostras antes da ciclagem eletroquímica.



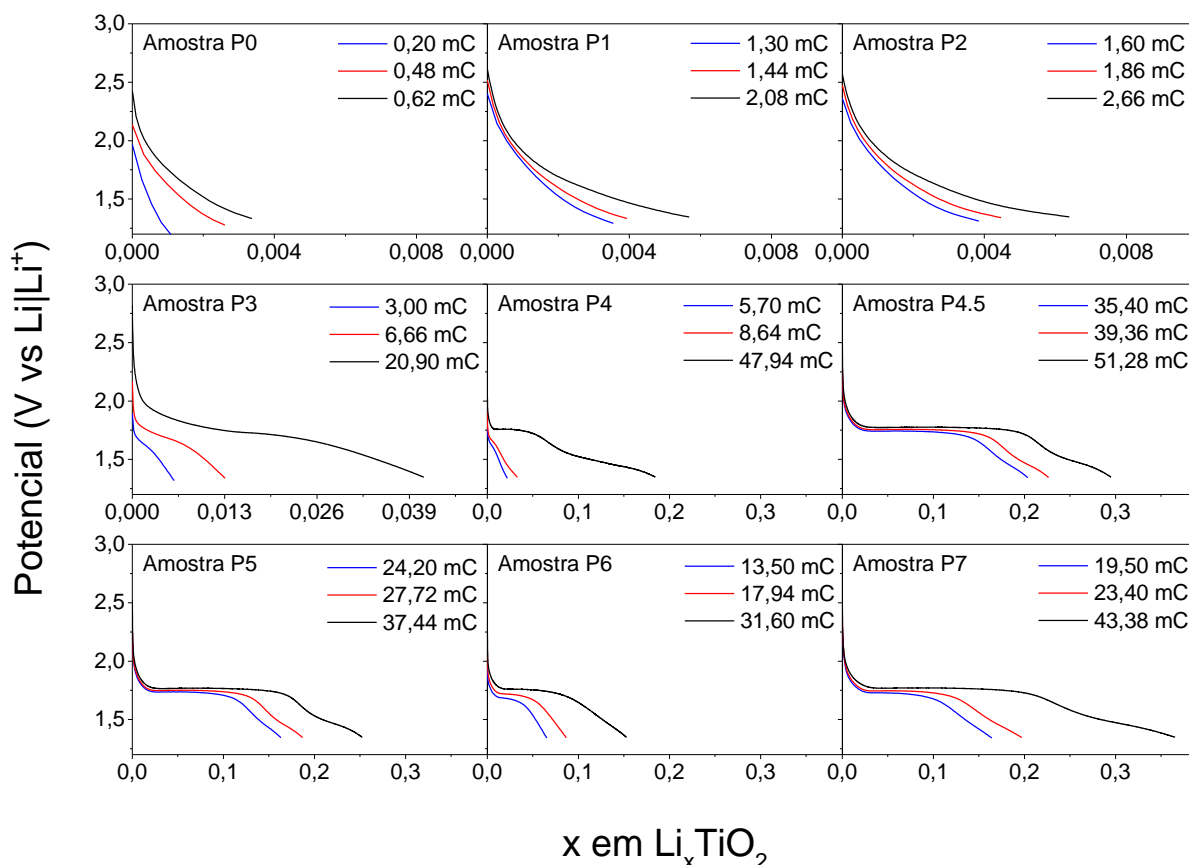
Fonte: O próprio autor.

Do mesmo modo como descrito para a os experimentos de voltametria cíclica, a inserção de íons e elétrons no material aumenta a absorção óptica dos filmes, devido à criação de centros de absorção no material, que pode ser explicado pelo modelo *small-polaron* (KULLMAN; AZENS; GRANQVIST, 1997; MENG et al., 2012; TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2014, 2016). Desse modo, a variação da transmitância óptica dos filmes pode ser explicada pela diminuição do estado de oxidação dos átomos de titânio, Ti^{+4} para Ti^{+3} , criando assim, uma banda intermediária de energia do material o qual passa a absorver fótons de luz visível (LUCIU; BARTALI; LAIDANI, 2012).

Considerando que para cada íons intercalado na estrutura cristalográfica do óxido de titânio ocorre a intercalação de um único elétron na estrutura eletrônica do TiO_2 , é possível através da Equação 3.30 estimar a estequiometria desse material de óxido de titânio litiado. A Figura 5.14 mostra o

potencial da cela eletroquímica *versus* a estequiometria x do filme de Li_xTiO_2 para as amostras estudadas.

Figura 5.14 – Potencial da cela eletroquímica *versus* a estequiometria x do filme de Li_xTiO_2 para as amostras estudadas, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Nota-se nas amostras de P0 à P2 a estequiometria é praticamente 0, em conformidade com os dados de voltametria cíclica e com as curvas de cronopotenciometria, indicando assim, a não intercalação de íons e eletrons na estrutura do material. As outras amostras, de P3 à P7, ocorre a intercalação íons e é possível observar o aumento da estequiometria do material. A amostra que apresenta o maior valor de x é a amostra P7 ($x = 0,36$). Segundo Granqvist para materiais de óxidos de metais de transição com coloração catódica, nesse caso o TiO_2 , a estequiometria máxima possível é de $x = 1$ (GRANQVIST, 1995). Porém, a estequiometria mais provavel para filmes de TiO_2 é de $0,25 \leq x \leq 0,5$ (ARMSTRONG et al., 2010; BHATT; O'DWYER, 2015). Todas as amostras de P3 à P7 apresentam

um platô característico de transição de fase. Esse platô, que ocorre em um intervalo de potencial entre 1,75 e 1,79 V, se deve a modificação da estrutura cristalográfica tetragonal do TiO_2 para uma estrutura cristalográfica ortorrômbica, do Li_xTiO_2 (MORGAN; WATSON, 2011; VELYCHKO; STASYUK, 2009).

5.7 CRONOAMPEROMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ - ANTES DA CICLAGEM

A partir dos picos de densidade de corrente dos voltamogramas (Figura 5.10 e 5.11), é possível calcular o coeficiente de difusão iônico da estrutura cristalina do filme. Para realizar esse cálculo é utilizada a equação de Randles-Sevcik (Equação 3.28). Alguns valores de coeficientes de difusão iônico encontrados na literatura para o óxido de titânio são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – 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^2/s)	Referência
RF sputtering	Anatase	Pulso galvanostático	$3,8 \times 10^{-13}$	(KANAMURA; YUASA; TAKEHARA, 1987)
	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 RF magnetron sputtering	Amorfo	Cronopotenciometria	$1,5 \times 10^{-14}$	(CANTÃO, 1993)
	Anatase	Cronopotenciometria	$7,0 \times 10^{-15}$	(CANTÃO, 1993)

Fonte: O próprio autor.

Segundo, Ottaviani e colaboradores (OTTAVIANI et al., 1986), coeficientes de difusão de Li^+ , em filmes de TiO_2 , com valores em torno de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ indicam que a difusão desses íons nos filmes de TiO_2 é lenta e que pode efetivamente limitar a velocidade do processo de inserção eletrocromico. Com o indicativo de um baixo coeficiente de difusão para as amostras estudadas foi

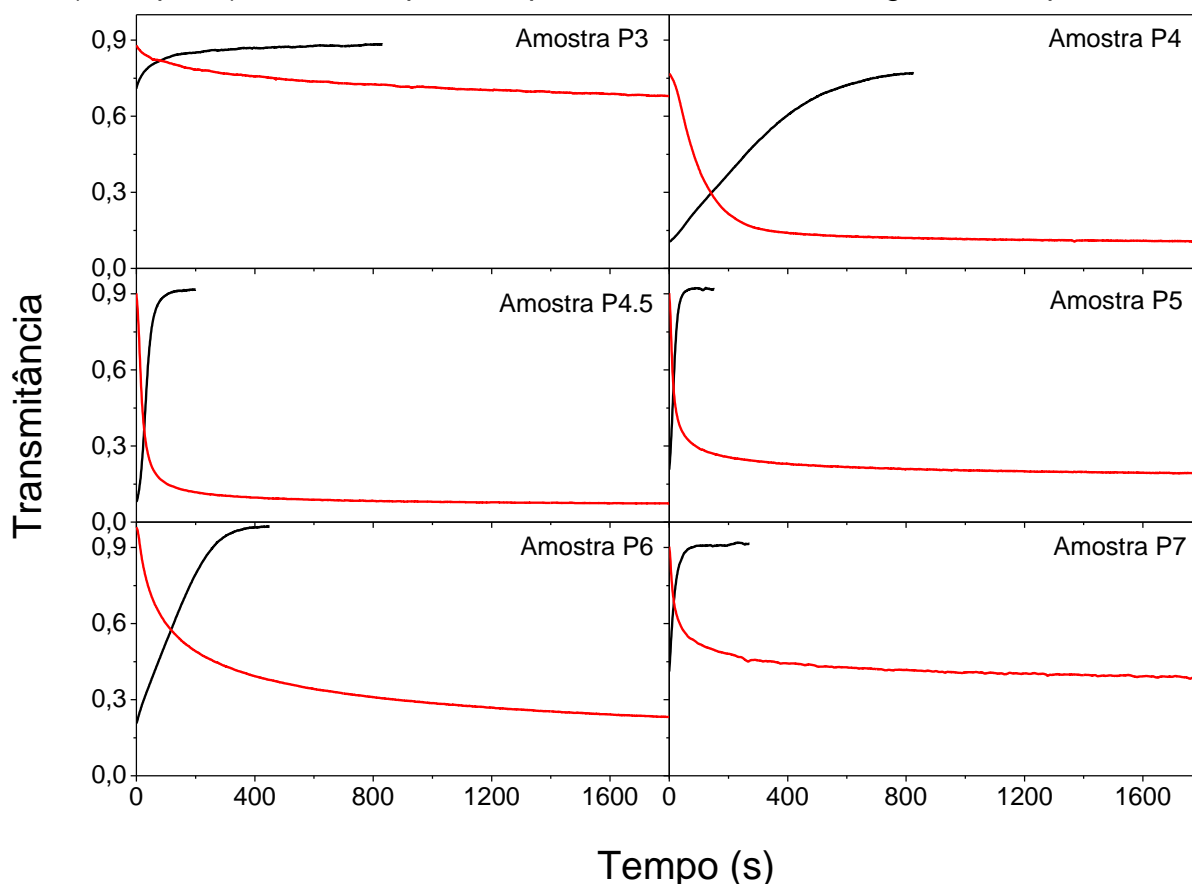
realizado o experimento de cronoamperometria para estabelecer o tempo de resposta dos filmes. O tempo de resposta é fundamental para determinar o tempo decorrido para obter uma variação de 90% da transmitância óptica do material eletrocromico quando submetido a um potencial de intercalação. Com o indicativo de um baixo coeficiente de difusão para as amostras estudadas foi realizado o experimento de cronoamperometria para estabelecer o tempo de resposta dos filmes.

Esse experimento teve o intuito de analisar o tempo de resposta dos filmes, ou seja, o tempo que os filmes levaram para modificar a sua transmitância óptica da fase clara (filme transparente) para a fase escura ou colorida (filme azul). Foram realizados três ciclos de carga e descarga, aplicando-se um potencial elétrico de 1,35 V e de 3,0 V *versus* Li|Li⁺. A Figura 5.15 mostra as curvas da transmitância óptica em $\lambda = 632,8$ nm em função do tempo de experimento para o segundo ciclo do experimento.

Para as amostras de P0 à P2 não foi possível realizar o experimento de tempo de resposta eletrocromico, pois não apresentaram intercalação iônica. Assim, a partir da amostra P3 é possível calcular o tempo de resposta com as curvas de transmitância ópticas dos filmes. O cálculo foi realizado com base no tempo em que o filme altera em 90% a sua transmitância óptica.

Para a amostra P3 pode-se observar que a transmitância óptica apresenta apenas 20,49% de variação, enquanto que para as demais amostras a média de variação é em torno de 70%. Nota-se que a amostra P4.5 é a que apresenta uma maior variação na transmitância óptica variando de 91,76% no estado claro para 7,39% no estado escuro.

Figura 5.15 – Transmitância óptica do filme durante o experimento de cronoamperometria na intercalação de íons (linha vermelha) e na extração de íons (linha preta) *versus* tempo do experimento, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Os valores do tempo de resposta eletrocromico, da variação da transmitância óptica e do coeficiente de difusão iônica são apresentados na Tabela 5.9.

O tempo de resposta eletrocromico apresenta uma variação considerável dependendo da amostra que foi submetida ao experimento. Durante a intercalação, a amostra P4.5 apresentou o menor tempo de resposta, 91 segundos, enquanto que a amostras P3 apresentou o maior tempo de resposta, 1282 segundos. Porém para o processo de extração de íons do filme, a amostra P5 apresentou o menor tempo de resposta, 34 segundos, enquanto que a amostra P4 apresentou o maior, 545 segundos.

O coeficiente de difusão variou entre $1,05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $6,12 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ durante o processo de intercalação. Esses valores obtidos concordam em

geral com os encontrados na literatura (BACH; PEREIRA-RAMOS; WILLMAN, 2010; FATTAKHOVA; KAVAN; KRTIL, 2001; WUNDE; BERKEMEIER; SCHMITZ, 2012).

Tabela 5.9 - Tempo de resposta para o filme variar 90% de sua transmitância óptica, a máxima variação óptica entre o estado claro e escuro e o coeficiente de difusão dos Li⁺, antes da ciclagem eletroquímica.

Amostra	Tempo de Resposta (s)		Variação da Transmitância (%)	Coeficiente de Difusão (cm ² /s)
	Intercalação	Deintercalação		
P3	1282	253	20,49	6,12 x 10 ⁻¹⁴
P4	265	545	66,40	1,10 x 10 ⁻¹³
P4.5	91	64	84,37	2,23 x 10 ⁻¹³
P5	147	34	72,70	1,05 x 10 ⁻¹³
P6	797	258	74,48	3,89 x 10 ⁻¹⁴
P7	444	44	51,77	4,39 x 10 ⁻¹⁴

Fonte: O próprio autor.

A diferença no coeficiente de difusão, observado na Tabela 5.9, 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). Realizando a comparação entre o tempo de resposta eletrocromático e o valor do coeficiente de difusão, observa-se que quanto menor é o coeficiente de difusão maior é o tempo de resposta do filme. Desse modo, tendo baixo coeficiente de difusão o íon intercalado levará mais tempo para se alocar no sítio cristalográfico do material, isso retardará a criação do processo de *small-polaron*, aumentando o tempo para atingir completamente o estado máximo de absorção óptica do material. Para a maioria dos materiais, este tempo está na ordem de segundos. Porém em dispositivos comerciais de grande área, tempos de resposta da ordem de minutos são encontrados.

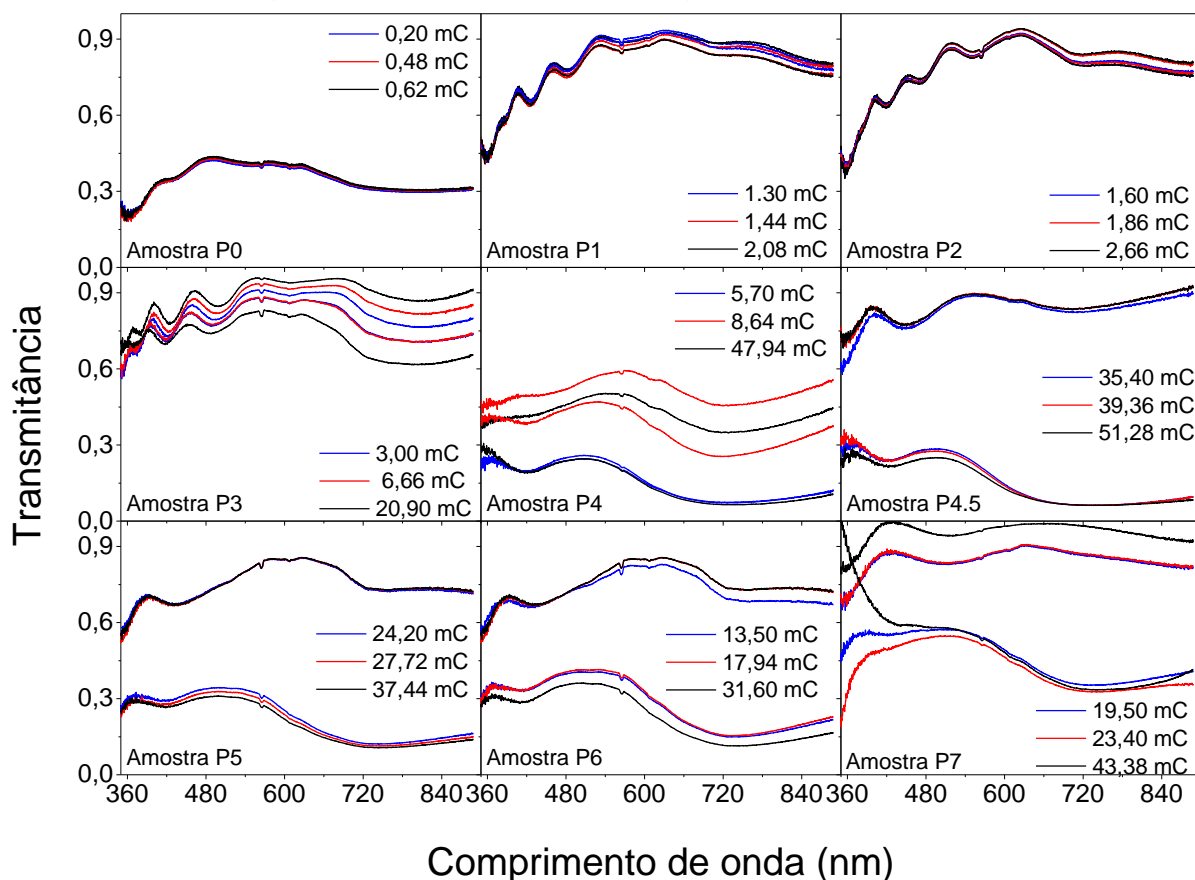
5.8 ESPECTROELETROQUÍMICA - ANTES DA CICLAGEM

Os experimentos de espectroeletroquímica foram realizados,

conforme seção 4.2.4.4, por meio de experimentos de cronopotenciometria e cronoamperometria, seguido do acompanhamento óptico espectral. 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 à 900 nm. A técnica foi utilizada para se determinar a eficiência electrocrômica espectral do filme, com a tomada de espectros ópticos durante a intercalação, com o potencial variando entre OCV e 1,35 V *versus* Li|Li⁺.

A quantidade de carga intercalada nas amostras foi determinada pelo experimento de cronopotenciometria, concomitante a medida de espectroscopia óptica, para o acompanhamento *in situ* da variação da transmitância espectral. As curvas obtidas quando o filme estava intercalado e deintercalado, e também as respectivas quantidades de carga inseridas durante o experimento são indicados na Figura 5.16.

Figura 5.16 – Espectro de transmitância óptica *versus* comprimento de onda, no estado claro e colorido para as diferentes cinéticas e diferentes quantidades de carga intercalada, antes da ciclagem eletroquímica.



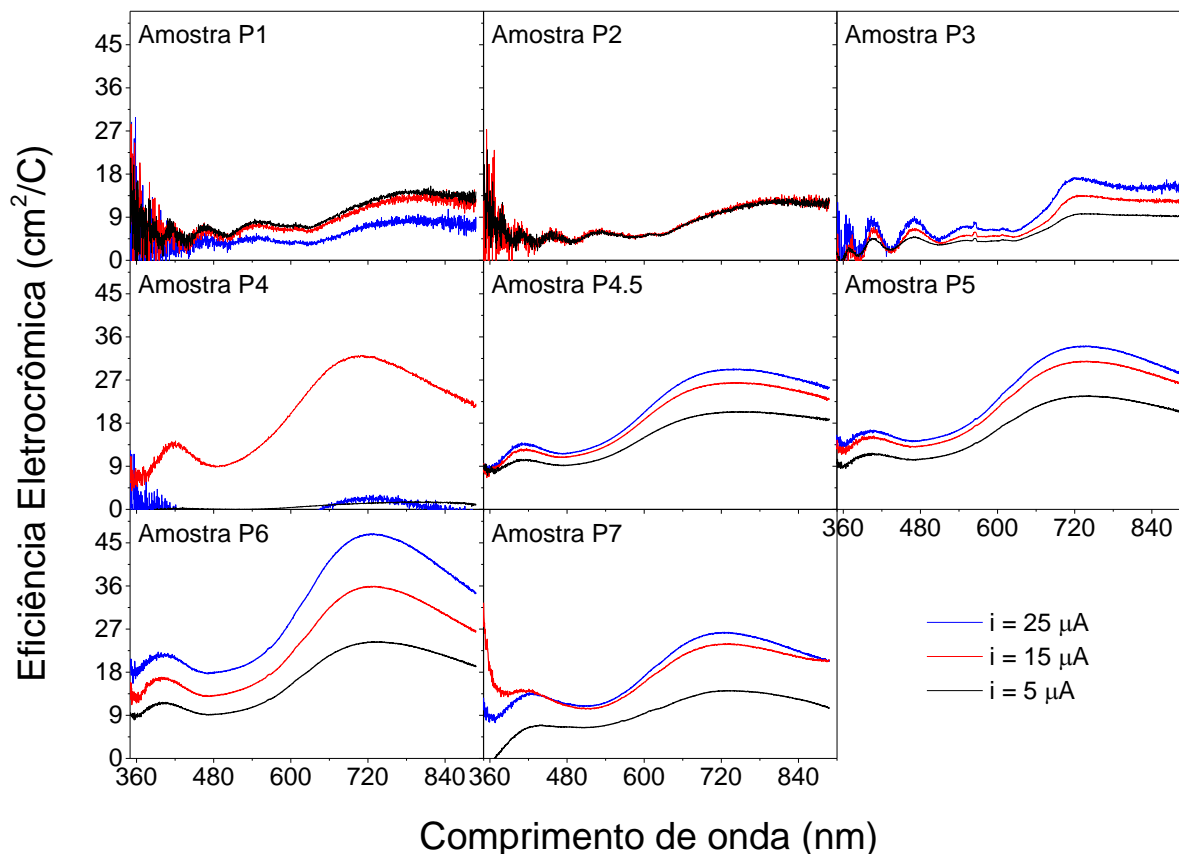
Fonte: O próprio autor.

Nota-se visivelmente a dependência da variação da transmitância óptica espectral com a quantidade de íons lítio e elétrons co-intercalados na estrutura cristalográfica e eletrônica dos filmes finos de TiO_2 . Os filmes depositados com pressões parciais de oxigênio entre 0,0 e $2,0 \times 10^{-4}$ mbar, amostras de P0 à P2, não apresentam uma variação de transmitância óptica entre os estados claros e os estados coloridos. As amostras que apresentam o fenômeno de co-intercalação iônico/eletrônico, de P3 à P7, também apresentam variação de transmitância óptica. Sendo que, a amostra P4.5 a variação de transmitância óptica foi a maior entre as amostras estudadas, aproximadamente 78% com uma intercalação de 51,28 mC. Essa maior variação da transmitância óptica com a quantidade de carga intercalada esta de acordo com o modelo de absorção óptica por *small-polaron* para filmes finos de óxido de titânio (ARVIZU et al., 2014; TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2015, 2016), mostrando a alta absorção óptica na região do infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm) e mostrando ainda uma modulação óptica na região do ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm).

A partir da densidade de carga intercalada nas amostras e da variação da transmitância óptica é possível obter a eficiência eletrocromica (Figura 5.17) para todos os comprimentos de onda no intervalo medido, $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900$ nm.

Observando a Figura 5.17, nota-se que as maiores eficiências eletrocromicas são para as amostras depositadas com uma maior concentração de oxigênio, P4.5 até P7. Para as amostra P0 e P1, praticamente, não houve a intercalação de íons lítio, não provocando a variação da transmitância óptica, desse modo não pode ser calculada a eficiência eletrocromica para essas amostras. Nota-se uma maior eficiência na região do vermelho ($\lambda \sim 700$ nm) e do infravermelho próximo ($\lambda > 700$ nm), sendo que há uma queda na eficiência após $\lambda = 850$ nm. Essa diminuição no valor da eficiência para esses altos valores de comprimento de onda pode ser devido à diminuição da absorção óptica pelo elétron que salta de um Ti^{+3} para um Ti^{+4} . As maiores eficiências são reportadas para as amostras com maior cristalinidade, esse fato pode ser explicado pela maior facilidade dos íons se difundirem pela estrutura do material, e se alojarem no sítio cristalográfico disponível. Desse modo, aumentam-se os centros de absorção óptica do tipo *small-polaron*.

Figura 5.17 – Eficiência eletrocromática dos filmes de TiO₂ estudados *versus* comprimento de onda, para as diferentes cinéticas de intercalação, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

5.9 CICLAGEM ELETROQUÍMICA

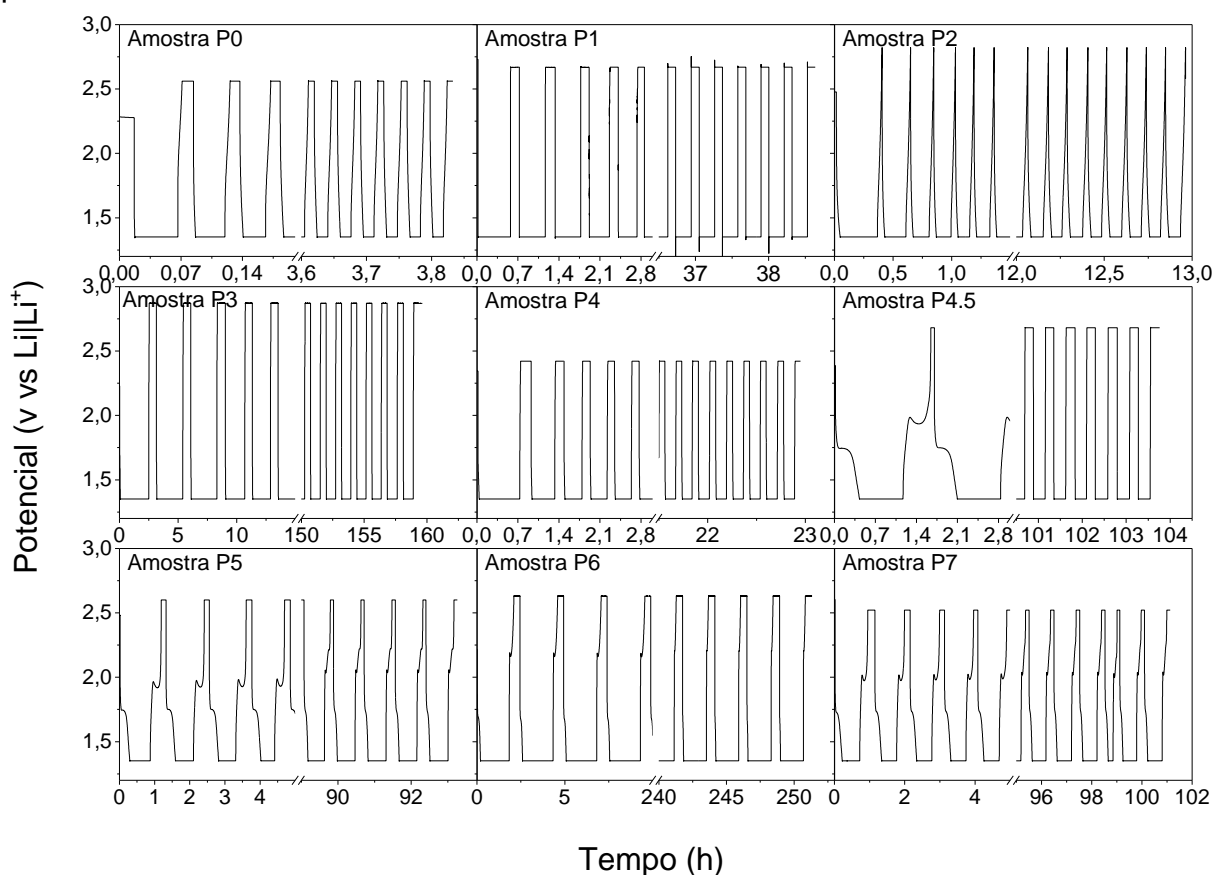
O experimento da ciclabilidade foi realizado, conforme descrito no item 4.2.4.5. Na Figura 5.18 são mostrados os resultados referentes ao comportamento temporal do potencial eletroquímico das amostras. O corte realizado no eixo do tempo foi feito para que se possa observar o início e o final dos ciclos.

Nota-se que, em geral, que cada ciclabilidade durou um tempo diferente dependendo da amostra que foi analisada. A amostra P0 demorou pouco menos de 4 horas para realizar os 100 ciclos de experimento. A amostra P2 realizou o experimento em pouco mais de 13 horas, enquanto que o filme P1 demorou cerca de 38,5 horas. Entre os filmes que apresentaram um desempenho eletroquímico considerável, a amostra P4 foi a que realizou o menor tempo de ciclagem, em torno de 23 horas. As amostras P4.5, P5 e P7, ciclaram em aproximadamente 100 horas

de experimento e as amostras P3 e P6 realizaram a ciclagem em 160 horas e em pouco mais de 250 horas, respectivamente.

As amostras entre P3 e P7, exceto o filme P4, apresentaram os plâtos característicos de transições de fase da estrutura tetragonal do TiO_2 para a estrutura ortorrômbica do LiTiO_2 , sendo estes mais visíveis nos filmes P4.5 e P5. Quando as amostras são comparadas entre si, observa-se que, exceto para as amostras que não sofrem o fenômeno de intercalação (P0-P2), pode-se associar o baixo tempo de execução dos experimentos ao desgaste sofrido pela estrutura do material. Esse desgaste ocorre devido a modificações nos sítios disponíveis no material, propiciando o aprisionamento de íons, obstrução de caminhos difusionais e deformação na estrutura nanocristalina do filme. Causando assim, uma menor inserção e extração de íons nos sítios do material, causando um processo de carga/descarga mais rápido.

Figura 5.18 – Potencial da cela eletroquímica em função do tempo para 100 ciclos.

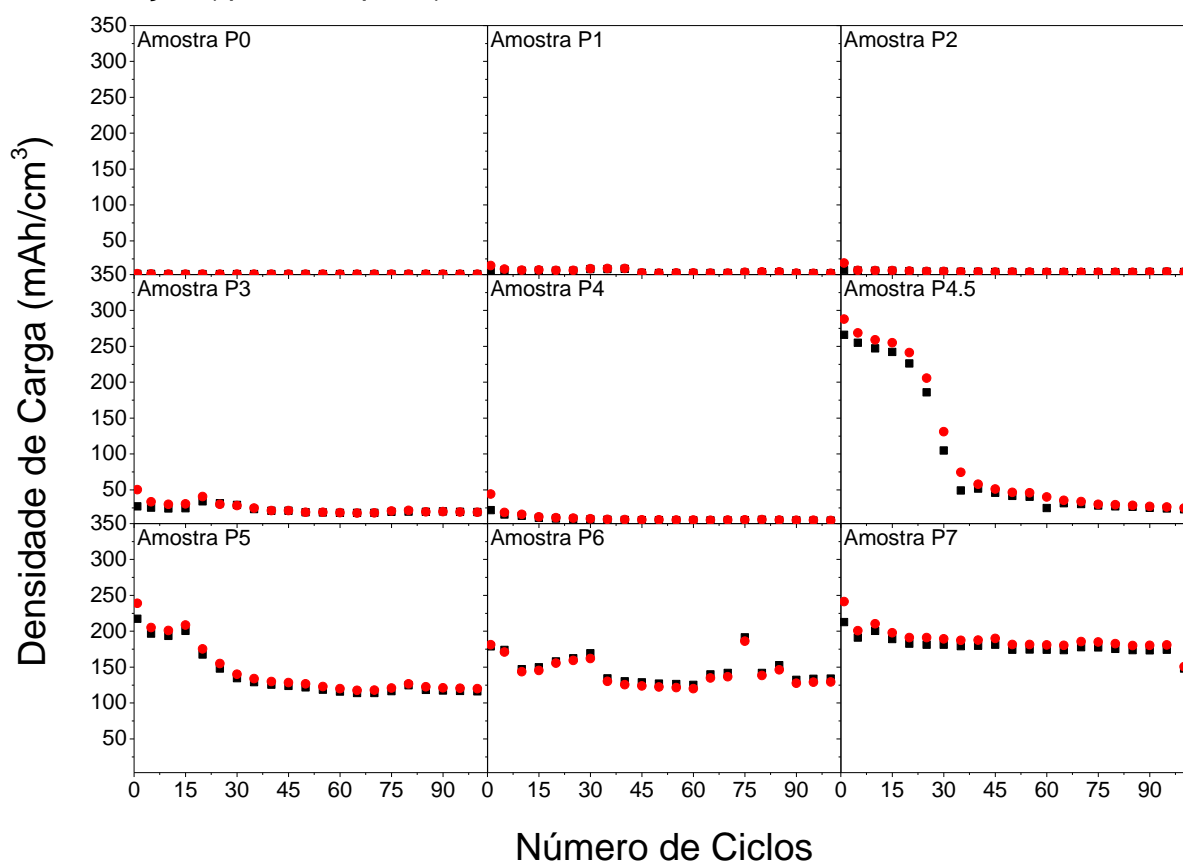


Fonte: O próprio autor.

Para essas amostras, é visível no plôto de transição de fase uma concavidade na curva do potencial. Essa concavidade é característica para essa transição de fase em eletrodos de baterias, indicando assim, que está ocorrendo um sobre potencial na reação eletroquímica.

O experimento da ciclagem eletroquímica foi empregado para se avaliar a capacidade de carga e descarga do filme. A Figura 5.19 mostra o comportamento da capacidade de carga em função do número de ciclos de carga e descarga. Nesta Figura serão mostrados os valores da capacidade de carga a cada 10 ciclos, para se ter uma melhor visualização, não sendo, assim, colocado todos os ciclos. Esse tipo de análise não trará nenhum prejuízo para o entendimento do comportamento dos resultados.

Figura 5.19 – Capacidade de carga *versus* o número de ciclos, mostrando o processo de intercalação (círculo vermelho) e o processo de deintercalação (quadrado preto).



Fonte: O próprio autor.

Observa-se que, de modo geral, o comportamento do processo de

intercalação foi semelhante ao processo de deintercalação. A declinação média da curva 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 5.19 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.

Nota-se que as amostras de P0 a P4 apresentam uma baixa densidade de carga durante o processo de carga e durante o processo de descarga, esse fenômeno pode ser atribuído a baixa intercalação de íons lítio nessas amostras. Para o filme P3, observa-se que existe a intercalação e a extração de íons em sua estrutura, porém, a densidade de carga é inferior a 30 mAh/cm^3 . Para as amostras de P5 a P7 observa-se uma alta densidade de carga durante os processos de carga e descarga. A densidade de carga diminui com o passar dos ciclos, possivelmente atribuído a alterações na estrutura cristalina dos filmes que passam a impedir a difusão dos íons no material e/ou a reter íons de lítio na estrutura. Observa-se que no processo de descarga (intercalação) o valor da densidade de carga é sutilmente maior que o valor no processo de carga (extração), esse fenômeno deve-se ao aprisionamento de íons nos sítios do material (FLORIANO et al., 2013). A maior alteração na densidade de carga é observada para a amostra P4.5, observa-se para essa amostra uma grande diminuição da densidade de carga entre os ciclos 20 e 40, onde no primeiro ciclo a densidade de carga era de 227 mAh/cm^3 e diminui para 23 mAh/cm^3 no centésimo ciclo. Essa brusca diminuição da densidade de carga para a amostra P4.5 deve-se ao desgrudamento do filme do substrato. O desgrudamento de filmes dos seus substratos durante a intercalação de íons nos filmes é devido à expansão da estrutura cristalográfica do material pelo íon intercalado provocando falhas mecânicas e propagando trincas pela estrutura (ZHU; ZENG; LU, 2012).

Para todas as outras amostras também se observa uma pequena diminuição da densidade de carga dos filmes. Como pode ser visualizado, para a amostra P5 ocorre uma pequena queda da densidade de carga, variando de 225 mAh/cm^3 no primeiro ciclo e diminuindo para 117 mAh/cm^3 no quinquagésimo ciclo. Após essa queda, a densidade de carga da amostra se mantém constante até o final

do experimento. Nota-se que a amostra P6 apresenta uma flutuabilidade dos valores de densidade de carga. Essa flutuação dos valores comumente é encontrada em eletrodos de baterias. Assim, o filme P7 aparentemente mostrou um comportamento eletroquímico estável durante o experimento de ciclagem. Ocorre uma pequena queda na densidade de carga durante os primeiros ciclos e depois do quinto ciclo a densidade de carga flutua em torno de 187 mAh/cm³.

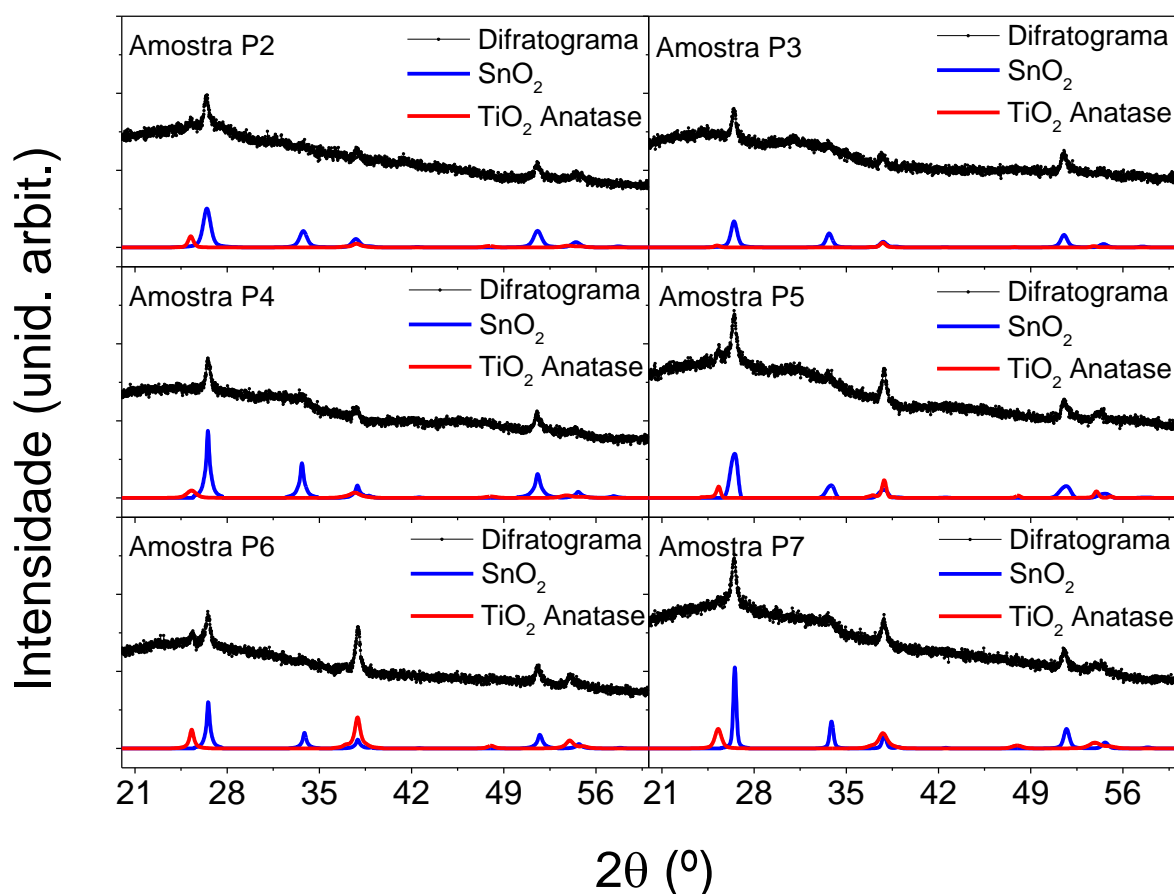
Após o experimento da ciclagem eletroquímica, as amostras foram novamente submetidas às caracterizações estruturais e opto-eletroquímicas para analisar ciclabilidade eletrocromica das amostras e a influência dos parâmetros de deposição dos filmes.

5.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – APÓS A CICLAGEM

Para analisar a degradação da estrutura cristalográfica dos filmes após terem sido submetidos à ciclagem eletroquímica, as amostras foram submetidas a difração de raios X. Esses difratogramas dos filmes finos de óxido de titânio estão ilustrados na Figura 5.20. Todas as amostras apresentam os picos referentes ao SnO₂ correspondente ao substrato de vidro revestido com o filme condutor de ITO. Observa-se a variação na intensidade dos picos referentes ao SnO₂, devido a variação na espessura dos filmes de óxido de titânio. Para as amostras com maior espessura é possível visualizar uma diminuição desses picos em relação às amostras com menor espessura e com o substrato utilizado.

A análise dos difratogramas mostra que a ciclagem eletroquímica causou uma degradação na estrutura cristalina do material. A amostra P0 que apresentava picos de difração característicos do composto Ti₅O₉, como observado no gráfico da Figura 5.2, apresenta-se completamente amorfa. O mesmo ocorre para as amostras P2, P5, P6 e P7 que apresentavam os picos referentes à fase anatase do óxido de titânio (FOREMAN; PEACOR, 1970). Esse resultado pode ser explicado pela nanocristalização das amostras devido à contínua deformação da estrutura provocada pela inserção e extração sucessiva de íons. Para as amostras P3 e P4 ainda se observa o pico (101) para a posição 2θ aproximadamente iguais a 25,35°.

Figura 5.20 – Difratomogramas de raios X dos filmes de TiO_2 estudados, após a ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Após a ciclagem eletroquímica foram realizadas somente as análises nas amostras de P2 a P7. As amostras continuaram a apresentar os picos referentes à fase anatase do óxido de titânio, porém com uma intensidade muito menor, quando comparadas as intensidades da Figura 5.2. Esses picos são característicos para as posições 2θ aproximadamente iguais a $25,35^\circ$, $37,87^\circ$, $48,14^\circ$, $54,00^\circ$ e $55,18^\circ$ (FOREMAN; PEACOR, 1970). Esses ângulos são referentes aos planos cristalográficos (011), (004), (020), (015) e (121), respectivamente. Também foi observada a manutenção da direção preferencial no pico localizado em torno de $37,87^\circ$, referente ao plano cristalográfico (004) para as amostras de P5 à P7. A partir disso, foram realizados os procedimentos de refinamento pelo método de Rietveld para a obtenção dos parâmetros de rede, para o cálculo do tamanho de partícula e da microdeformação com base nos parâmetros refinados. Os dados dos

parâmetros de rede, do tamanho de partícula e da microdeformação como obtidos por refinamento são mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros de célula unitária, tamanho de partícula e microdeformação dos filmes finos calculados pelo Refinamento Rietveld após a ciclagem eletroquímica.

Amostra	Parâmetros de Célula Unitária (Å)			Tamanho da Partícula (D) (nm)	Microdeformação (ϵ) (%)
	a	b	c		
P2	3,799	3,799	9,517	45,9	0,66
P3	3,807	3,807	9,527	20,0	0,11
P4	3,788	3,788	9,545	11,7	0,39
P5	3,786	3,786	9,499	26,9	0,12
P6	3,789	3,789	9,496	32,7	0,38
P7	3,793	3,793	9,524	21,1	0,61

Fonte: O próprio autor.

Pode-se observar que os parâmetros de rede para os filmes de óxido de titânio são os mesmos encontrados na literatura para a fase anatase desse material, Tabela 3.1. O tamanho de partícula das amostras foi cálculo através da Equação 3.10, observa-se que ocorreu uma diminuição nos tamanhos das partículas que formam as amostras após o experimento da ciclagem eletroquímica. Essa diminuição do tamanho de partícula pode ser associada à degradação da estrutura do material devido aos sucessivos processos de inserção e extração de íons. Assim, observa-se um aumento nos valores da microdeformação dos filmes, que foram calculadas a partir da Equação 3.11. O aumento da microdeformação está relacionado com o aumento da tensão mecânica nas amostras devido à expansão da rede cristalográfica do filme. Com isso, o aumento da microdeformação está diretamente correlacionado com o aumento da quantidade de defeitos apresentados pela amostra.

Para ter confiabilidade nos valores de parâmetros de rede, tamanho de partícula e microdeformação calculados para as amostras, são mostrados os critérios para um bom refinamento na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Valores de perfil, perfil ponderado, perfil esperado e qualidade do ajuste dos difratogramas para as amostras, após a ciclagem eletroquímica.

Amostra	Perfil (R_p)	Perfil Ponderado (R_{wp})	Perfil Esperado (R_{exp})	Parâmetro <i>Goodness of Fit</i> (S_{gof})
P2	4,74	5,67	3,59	2,49
P3	4,88	5,79	3,62	2,56
P4	5,23	6,48	3,83	2,86
P5	3,20	4,04	3,45	1,37
P6	4,01	4,96	3,83	1,68
P7	4,76	5,72	3,50	2,66

Fonte: O próprio autor.

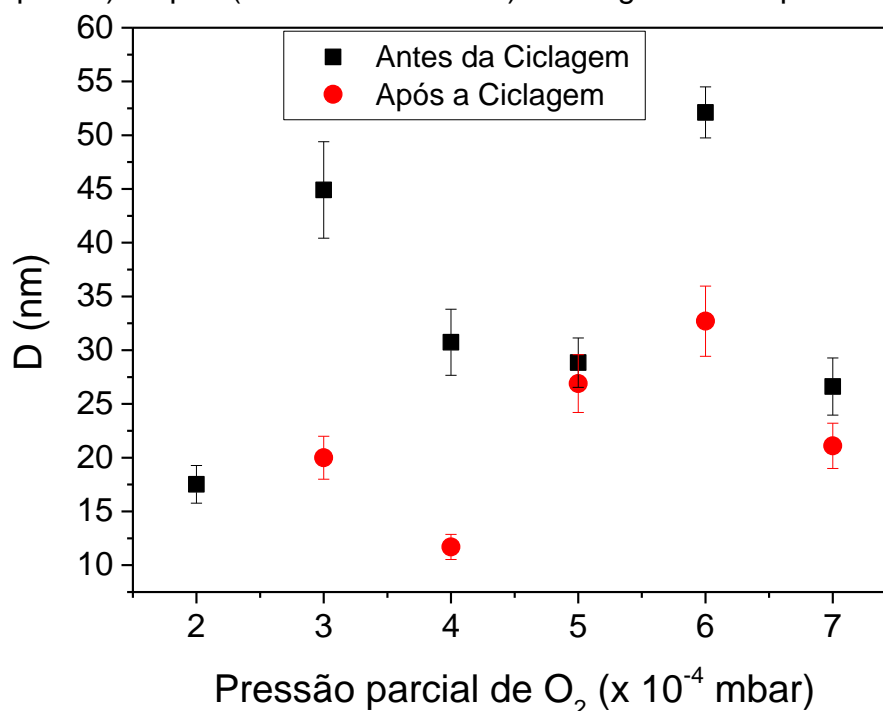
Nota-se um aumento nos valores para a qualidade dos refinamentos, S_{gof} , exceto para as amostras P5 e P6 que continuam com S_{gof} próximo de 1,0. Esses valores de *goodness of fit* mostram que os valores encontrados nos refinamentos são confiáveis, pois ainda estão abaixo do valor considerado aceitável (5,0).

Fazendo uma comparação para o tamanho de partícula, Figura 5.21. Comparando os valores de microdeformação obtidos pela equação 3.10, para antes (Tabela 5.2) e após (Tabela 5.10) a ciclagem eletroquímica.

Pode-se observar na Figura 5.21 que após os cem ciclos da ciclagem eletroquímica houve uma diminuição no tamanho de partícula dos filmes. Essa diminuição do tamanho de partículas está associada a maior amorfização da estrutura cristalográfica do material. Essa amorfização pode estar relacionada à expansão e contração da estrutura com a intercalação e com a deintercalação dos íons nos filmes durante os processos eletroquímicos de inserção e extração iônica.

Nota-se que a amostra P5 apresentou a menor variação do tamanho de partícula, assim, apresentou a menor amorfização da sua estrutura.

Figura 5.21 – Tamanhos de partículas das amostras em função da pressão parcial de oxigênio na deposição, comparação entre os valores antes (quadrados pretos) e após (círculos vermelhos) a ciclagem eletroquímica.

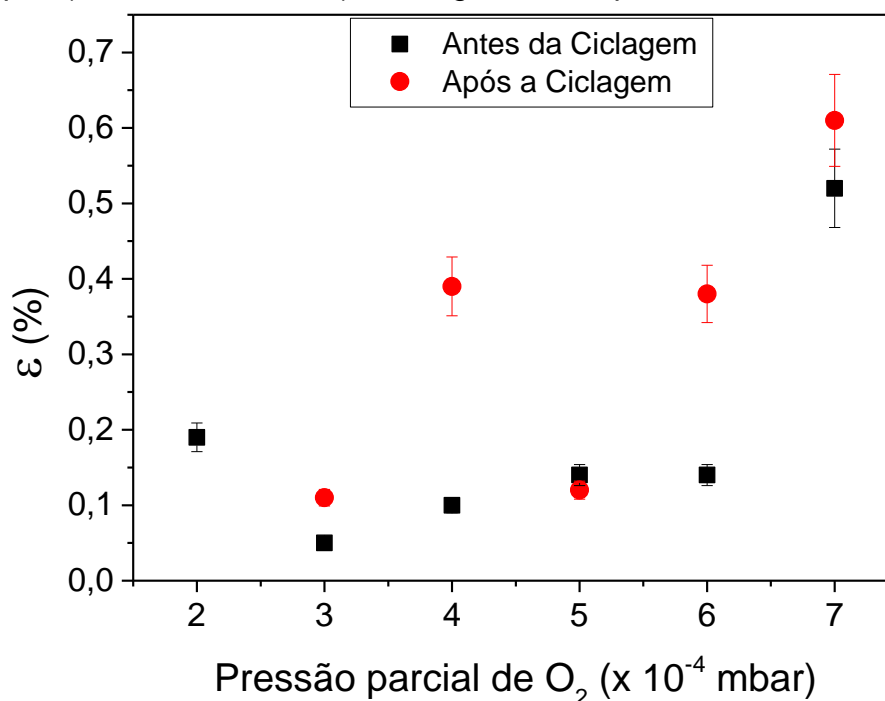


A mesma comparação pode ser realizada para a microdeformação, Figura 5.22. Comparando os valores de microdeformação obtidos pela equação 3.11, para antes (Tabela 5.2) e após (Tabela 5.10) a ciclagem eletroquímica.

Nota-se na Figura 5.22 a microdeformação aumenta após a ciclagem eletroquímica para as amostras, exceto para a amostra P5. O aumento da microdeformação é condizente com a diminuição do tamanho de partículas das amostras, conseqüentemente, ocorrendo uma maior amorfização dos filmes, devido à alteração do tamanho das partículas, aumenta-se o número de defeitos da estrutura cristalográfica dos filmes.

Para a amostra P5 observa-se que a microdeformação se mantém praticamente inalterada. Assim, o número de defeitos dessa amostra também não se altera, isso pode explicar a reversibilidade eletroquímica dessa amostras. A amostra P7 também apresenta uma boa reversibilidade eletroquímica, condizente com a pouca alteração no seu tamanho de partícula e em sua microdeformação.

Figura 5.22 – Microdeformação das amostras em função da pressão parcial de oxigênio na deposição, comparação entre os valores antes (quadrados pretos) e após (círculos vermelhos) a ciclagem eletroquímica.

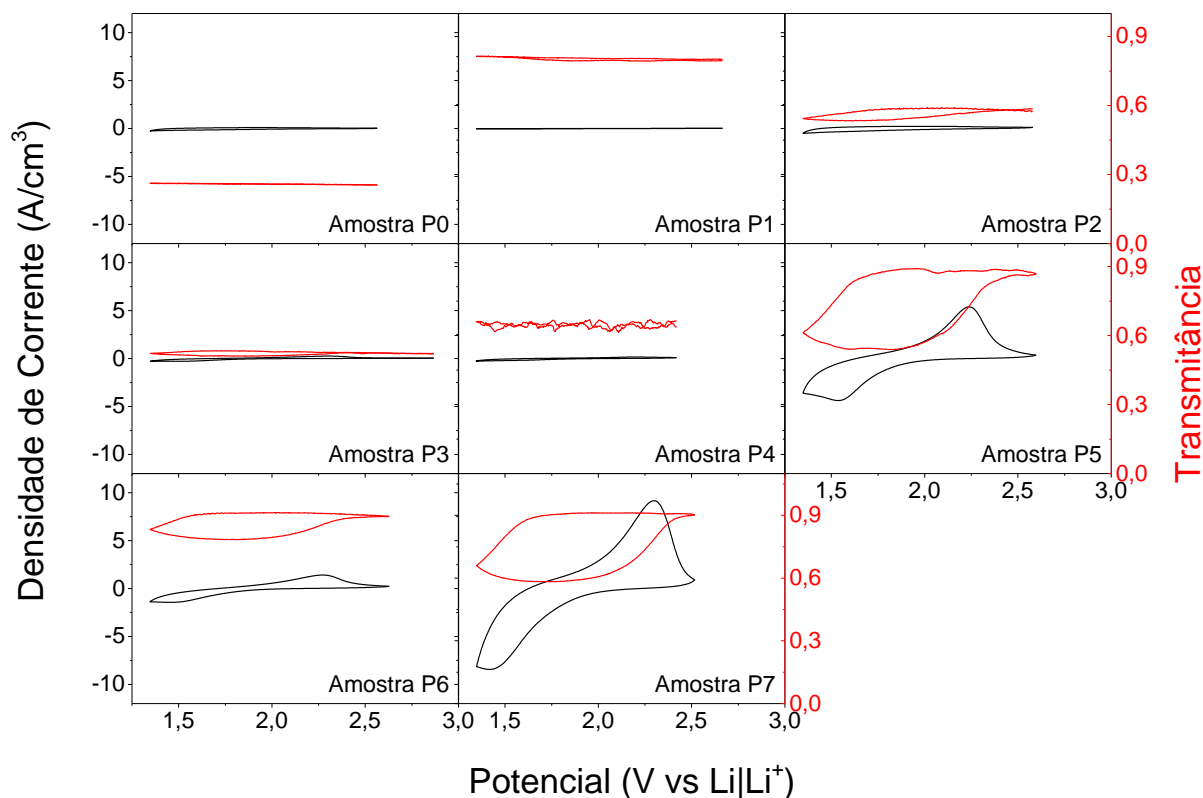


5.11 VOLTAMETRIA CÍCLICA – APÓS A CICLAGEM

Na Figura 5.23 são mostrados os voltamogramas realizados após o experimento de ciclabilidade, tendo como eletrodo de trabalho os filmes estudados, em conjunto com o efeito electrocromico 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⁺, à velocidade de varredura de 10 mV/s.

Os voltamogramas são apresentados na forma de densidade de corrente em função do potencial aplicado, conforme descrito na Equação 4.2. Para uma melhor visualização gráfica, será apresentado somente o segundo ciclo de cada voltametria.

Figura 5.23 – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da célula *versus* Li|Li⁺ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 10 mV/s, após a ciclagem eletroquímica.

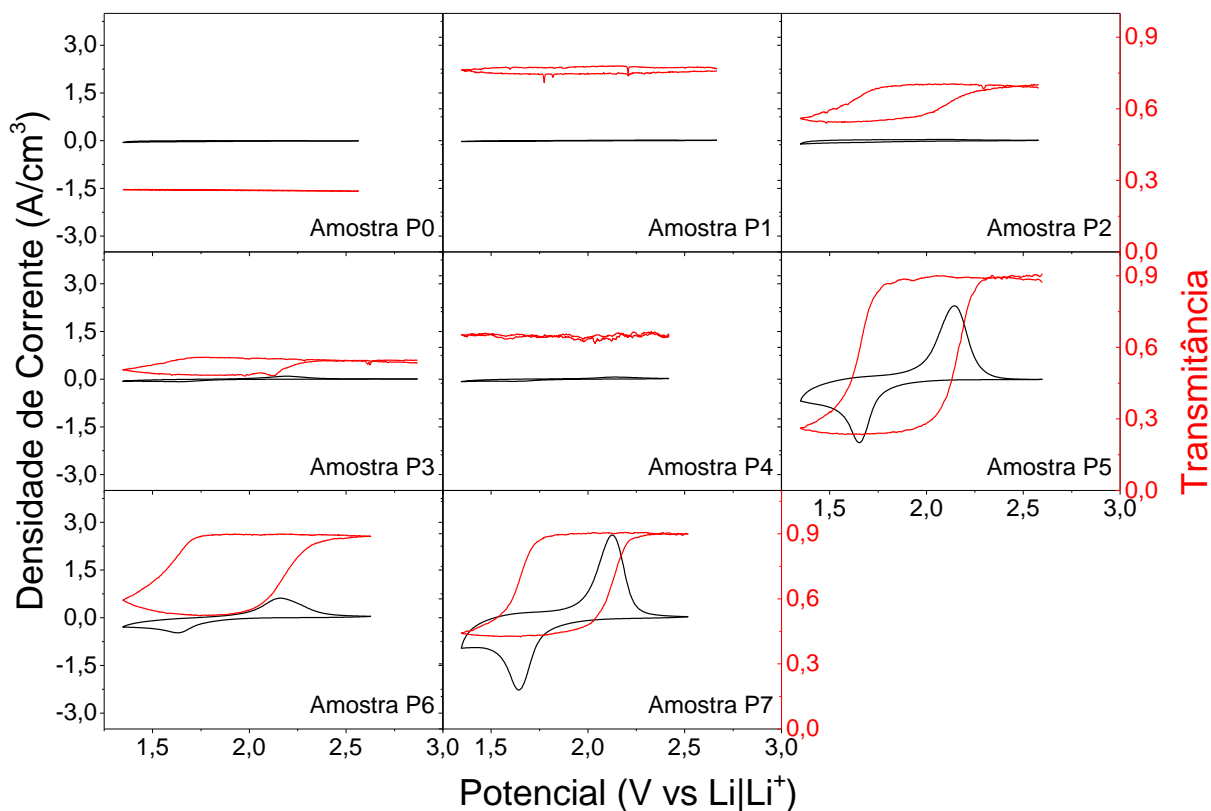


Fonte: O próprio autor.

Analisando os voltamogramas, nota-se uma diminuição da variação da densidade de corrente conforme se realizou o experimento da ciclagem eletroquímica. As amostras P0 e P1 se mantiveram sem apresentar o fenômeno da intercalação iônica. O filme P2 apresentou um aumento na densidade de corrente do voltamograma (de 0,27 para 0,42 A/cm³ durante o processo anódico), podendo indicar que após a ciclagem eletroquímica a estrutura do material se tornou mais susceptível a co-inserção de íons e elétrons. As demais amostras apresentaram uma diminuição da densidade de corrente, sendo que as que mais deixaram de intercalar íons em sua estrutura foram as amostras P3 e P4. Para os filmes P5 e P7 observam-se os picos de corrente durante os processos anódicos e catódicos.

Para aproximar a medida do equilíbrio cinético, foram realizadas as voltametrias cíclicas com velocidade de varredura mais lenta, de 1 mV/s. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 5.22 . Nelas foram realizados três ciclos, variando o potencial entre o potencial de OCV e 1,35 V *versus* Li|Li⁺.

Figura 5.24 – Densidade de corrente (linha preta) e transmitância (linha vermelha) em função do potencial da cela *versus* Li|Li⁺ para os eletrodos depositados sob diferentes pressões parciais de oxigênio. Velocidade de varredura de 1 mV/s, após a ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

A voltametria cíclica mostrou que as amostras P0, P1 e P4 não apresentaram uma inserção de carga líquida na estrutura dos filmes, pois praticamente não apresentaram picos de corrente elétrica. Essa ausência da intercalação de íons lítio (Li⁺) é caracterizada pela invariabilidade da densidade de corrente nos voltamogramas. As amostras P2, P3 e de P5 à P7 mostram a inserção de íons lítio na estrutura cristalina das amostras.

É perceptível a partir da amostra P5 o surgimento de picos de densidade de corrente caracterizando o potencial no qual ocorre a co-intercalação de íons e elétrons. Para as amostras P2 e P3 a intercalação de íons é ínfima, quando comparada com as amostras depositadas com maiores concentrações de O₂. Desse modo a intercalação de íons é percebida através da variação da transmitância para essa amostra, pois a variação da transmitância somente ocorrerá

com a co-intercalação de íons e elétrons no filme, criando centros de absorção óptica do tipo *small-polaron* (TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2016).

Observa-se na Figura 5.15 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.

A Tabela 5.9 mostra os valores da variação das transmitâncias ópticas (ΔT), medidas em $\lambda = 632,8$ nm, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das voltametrias cíclicas mostradas nas Figuras 5.22 e 5.23. São apresentados, também, os valores da densidade de carga ($\Delta\rho$) e das eficiências eletrocromicas médias.

Observa-se, pela Tabela 5.9, que a variação da transmitância óptica é proporcional a densidade de carga intercalada no filme, assim, quanto maior a quantidade de Li^+ intercalados, maior é a variação da transmitância do material, exceto para a amostra P3 que apresenta uma densidade de carga intercalada aproximadamente igual a amostra P2, porém com menos da metade da variação óptica. Essa diferença pode estar relacionada a outros parâmetros da cinética de intercalação, tal como, o coeficiente de difusão do filme.

Tabela 5.12 – Valores da variação da transmitância óptica (ΔT), densidade de carga intercalada nos filmes ($\Delta\rho$) e eficiência óptica média (η), obtida a partir das voltametrias cíclicas, após a ciclagem eletroquímica.

Amostra	ΔT (%)		$\Delta\rho$ (mC/cm ²)		η (cm ² /C)	
	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s	10 mV/s	1 mV/s
P2	5,20	16,39	0,10	3,46	369,07	32,60
P3	2,30	7,32	0,75	3,49	25,54	17,56
P4	1,51	1,08	1,60	1,66	6,19	4,23
P5	33,93	66,35	6,08	16,15	35,02	36,52
P6	11,57	34,20	3,71	10,84	17,43	21,38
P7	33,19	48,29	7,01	13,08	27,91	25,21

Fonte: O próprio autor.

A maior variação de transmitância, amostra P5, foi de 66,35% quando intercalou-se 16,15 mC/cm², e o menor valor foi para a amostra P3. Esse

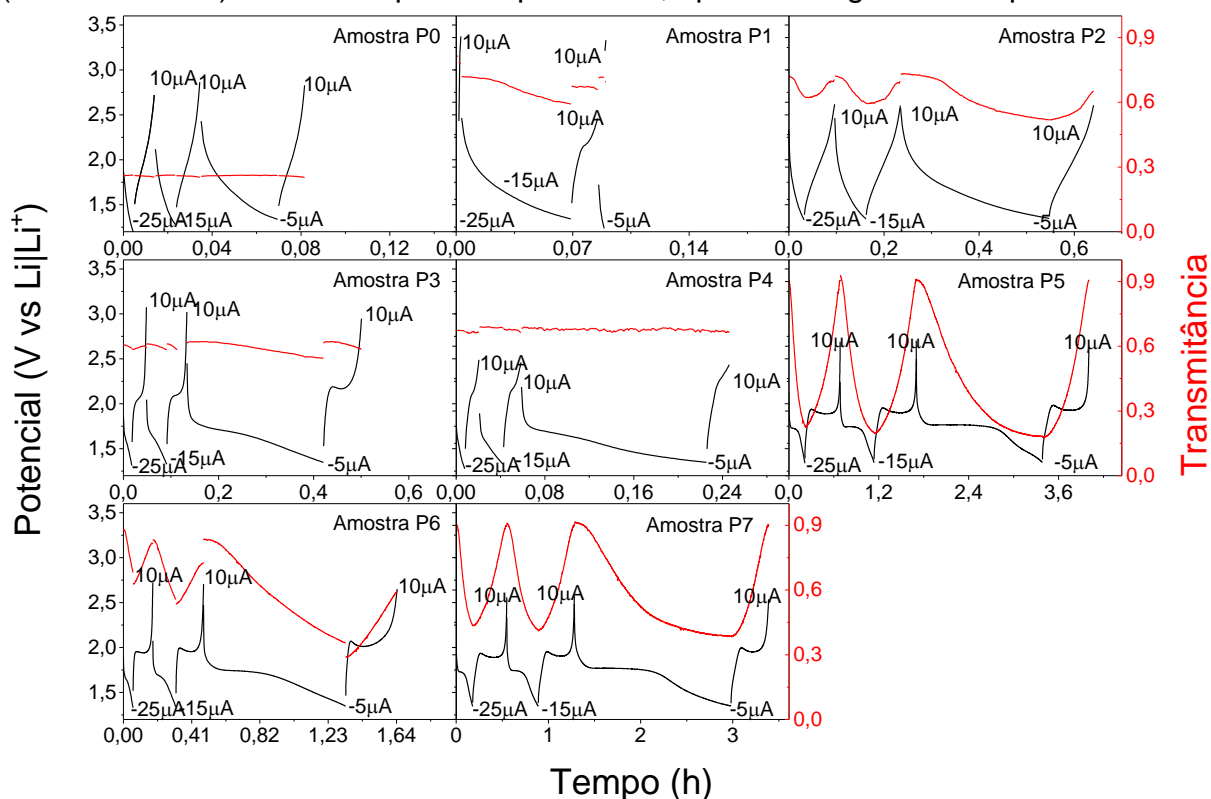
efeito corrobora a utilização do modelo de *small-polaron* para explicar o aumento da absorção óptica do material. Entretanto, a segunda maior eficiência eletrocromica foi da amostra P2, que não teve uma das maiores variações de transmitância, porém essa variação de transmitância ocorreu com uma pouca quantidade de carga intercalada. Comparando com a literatura, Sorar *et al.* (SORAR *et al.*, 2013) depositaram filmes de TiO₂ por sputtering e observaram que após 10000 ciclos de voltametria cíclica a densidade de carga diminui de 32,5 mC/cm² para 5,7 mC/cm² e a eficiência eletrocromica varia no intervalo de $21 < \eta < 33 \text{ cm}^2/\text{C}$, isso mostra uma diminuição da eficiência eletrocromica com a ciclagem. Entretanto para as amostras P5, P6 e P7 observa-se um aumento na eficiência eletrocromica desses filmes conforme ocorre a ciclagem eletroquímica, variando de $34,9 < \eta < 36,5 \text{ cm}^2/\text{C}$, do primeiro para o centésimo ciclo, respectivamente. Esse aumento na eficiência eletrocromica para essas amostras pode ser associada a manutenção da variação da transmitância óptica com uma menor quantidade de carga intercalada.

5.12 CRONOPOTENCIOMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ – APÓS A CICLAGEM

Na Figura 5.23 são mostradas as curvas de carga e descarga em função do tempo decorrido do experimento, e as curvas da transmitância óptica em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. As curvas mostram a evolução eletroquímica do filme antes e após os intervalos de ciclabilidade e como este se comporta com diferentes correntes de descarga.

Esse experimento teve o intuito de analisar a capacidade de carga e a transmitância óptica, bem como o efeito eletrocromico para as amostras após a ciclagem eletroquímica, variando-se a cinética eletroquímica. Foram realizados três ciclos de carga e descarga, aplicando-se uma corrente de -5, -15 e -25 μA na intercalação, até que a amostra alcançasse o potencial de 1,35 V *versus* Li|Li⁺. Na deintercalação a corrente era invertida em sinal e manteve-se o valor de +10 μA 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 lítio.

Figura 5.25 – Potencial da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento, após a ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 5.23 apresenta, durante o processo de intercalação, uma notória diminuição do tempo experimental após o experimento de ciclagem. Após o experimento de ciclagem eletroquímica percebe-se uma diminuição no tempo experimental dos ciclos de intercalação e deintercalação de íons no material. Essa diminuição do tempo experimental mostra que os filmes não estão co-intercalando íons e elétrons da mesma forma que ocorria antes da ciclagem eletroquímica, ou seja, está perdendo gradativamente a sua capacidade de carga e descarga. Esse fato se deve, como apresentado anteriormente, as modificações na estrutura do material. As amostras P3 e P4 apresentaram a maior perda de capacidade de intercalação e deintercalação. As amostras P5 e P7, praticamente sofreram uma diminuição pequena na capacidade de carga.

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 Li^+ é intercalada no material.

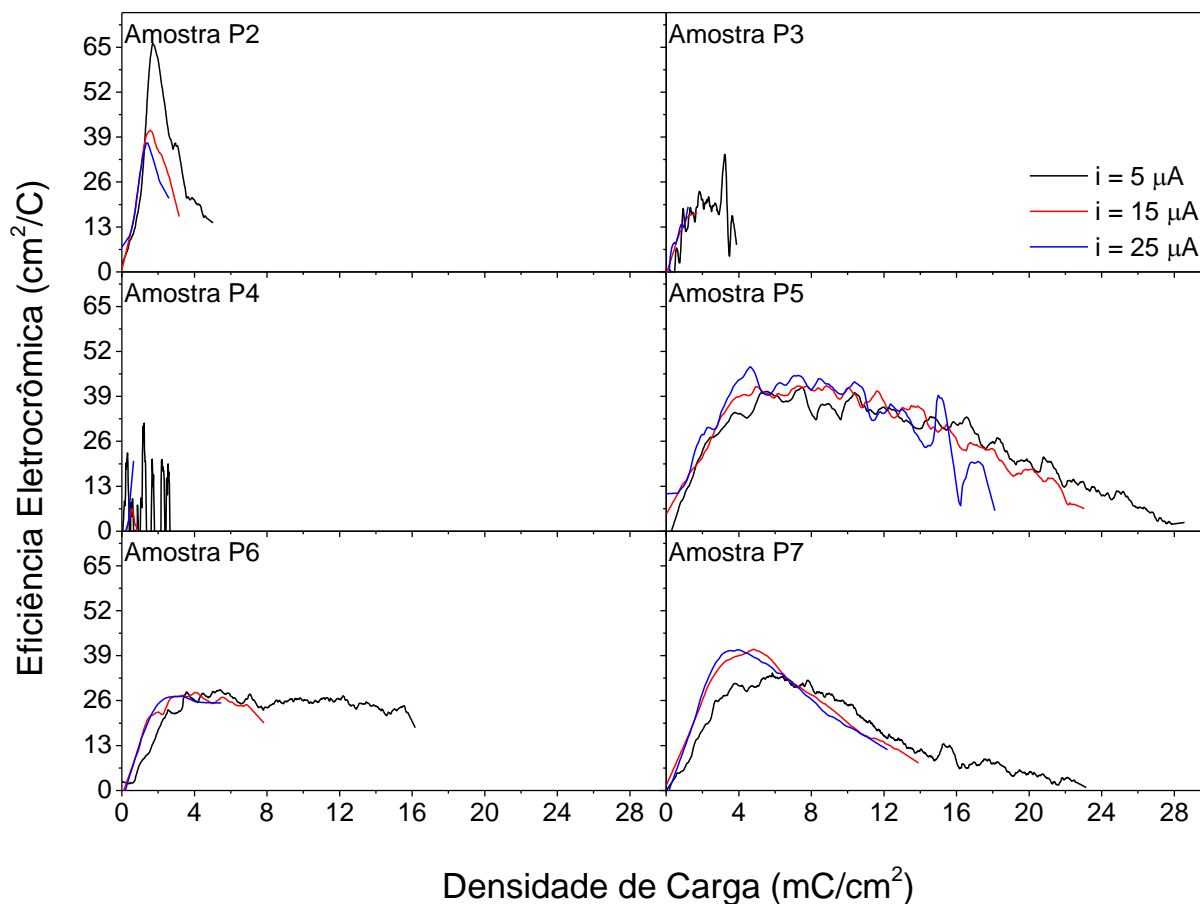
Assim, como acontece na Figura 5.11, também é evidente, na Figura 5.23, a ocorrência do fenômeno de queda ôhmica no primeiro instante do processo de descarga, essa queda ôhmica está associada principalmente a polarização da interface eletrodo eletrólito e se torna mais significativa para correntes mais elevadas.

Nota-se que as transmitâncias ópticas para as amostras de P5 à P7 apresentam uma variação média de aproximadamente 50%, sendo a maior variação óptica da amostra P5 com 73%. Observa-se que as variações das transmitância são proporcionais a quantidade de íons e elétrons co-intercalados nas estruturas cristalina e eletrônica dos filmes, condizendo assim, com o modelo de absorção óptica pela criação de centros de absorção por *small-polaron* (GRANQVIST, 1994, 2012).

Com isso, os filmes que apresentaram a variação da transmitância óptica, mostram que essa variação ainda é consideravelmente alta quando comparada com filmes eletrocromicos que sofrem o processo de ciclagem eletroquímica, mantendo quase a mesma variação de transmitância óptica para filmes que não sofrem consecutivos processos de intercalação e extração (SORAR et al., 2013; TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2015, 2016). Triana et al. (TRIANA, GRANQVIST, NIKLASSON, 2014) depositou filmes finos de óxido de titânio amorfos por *DC reactive magnetron sputtering*, com a inserção de íons Li^+ na estrutura do material e obteve uma variação de aproximadamente 51% na transmitância óptica de filmes de $\text{a-TiO}_{1,87}$ de aproximadamente 50% para filmes de a-TiO_2 .

A partir dos valores da variação de transmitância óptica e da quantidade de carga intercalada nas amostras, é possível construir o gráfico da eficiência eletrocromica m função da densidade de carga. A Figura 5.26 mostra os valores da eficiência eletrocromica (η), medidas em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das cargas e descargas cronopotenciométricas mostradas nos gráficos da Figura 5.23.

Figura 5.26 – Eficiência eletrocromática para as diferentes cinéticas eletroquímicas utilizadas na intercalação de íons *versus* densidade de carga intercalada, para as amostras após a ciclagem eletroquímica.



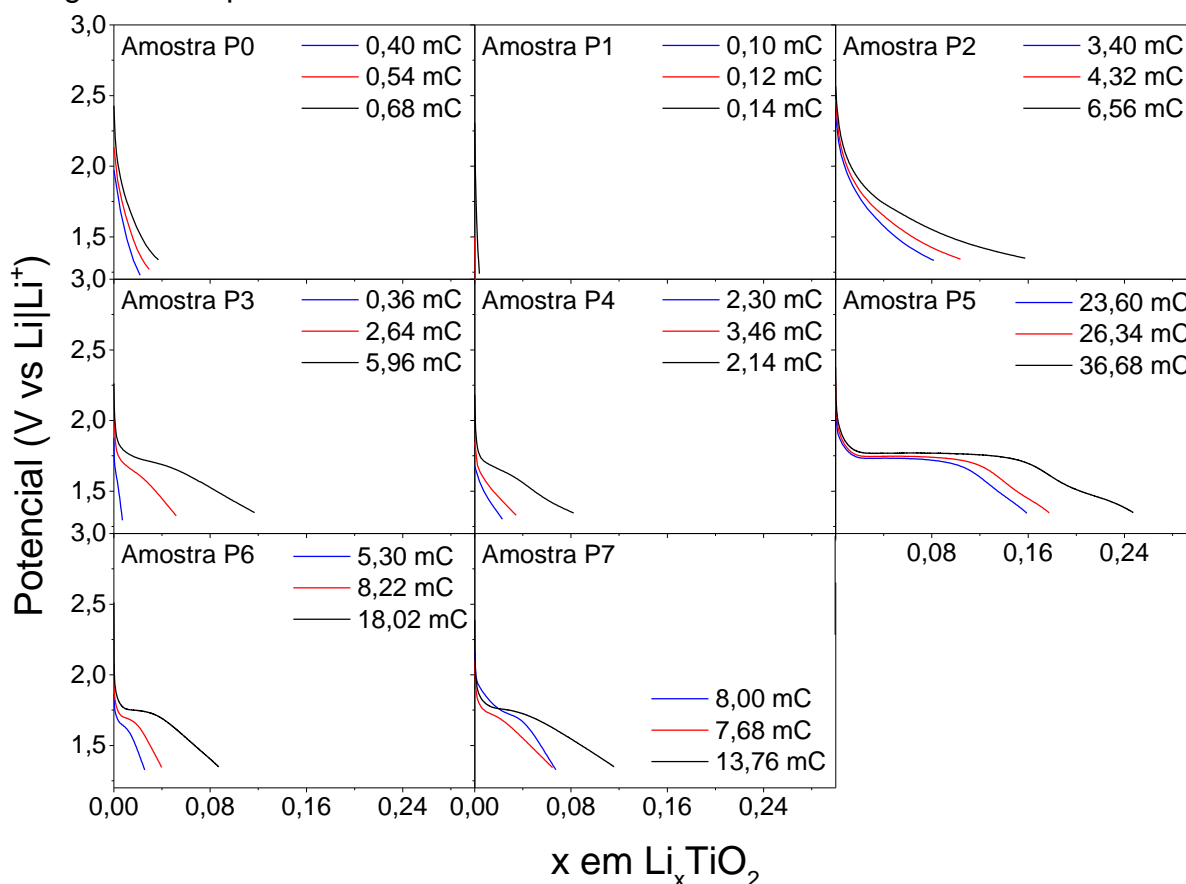
Fonte: O próprio autor.

Pode-se observar que as curvas de eficiência eletrocromática quase não sofreram alterações devido à variação da cinética da reação eletroquímica. Conforme ocorre o processo de intercalação iônica na estrutura cristalina do material, começa a ocorrer a formação dos centros de absorção óptica no filme devido à intercalação de elétrons na sua estrutura eletrônica (TRIANA; GRANQVIST; NIKLASSON, 2016). Desse modo, a transmitância óptica diminui e ocorre a elevação da eficiência eletrocromática. Após atingir o máximo a curva de eficiência eletrocromática começa a diminuir. Isso ocorre, pois ainda ocorre a co-intercalação de íons e elétrons na estrutura do material, porém não há variação da transmitância óptica (Equação 3.31), pois o material está saturado de centros de absorção, de acordo com os espectros de transmitância óptica da Figura 5.23. Com isso, diminui-se a eficiência eletrocromática do filme. Assim, os gráficos mostram que para essas amostras as eficiências eletrocromáticas são superiores a $30 \text{ cm}^2/\text{C}$, chegando até 42

cm²/C para as amostras P5 e P7. Nota-se que a amostra P2 apresenta a maior eficiência eletrocromica entre todas as amostras, porém, esse filme apresenta uma baixa variação de transmitância óptica (22%) e baixa quantidade de carga intercalada (6,56 mC). Isso mostra que a amostra P2 não é a mais adequada para a aplicação em dispositivos eletrocromicos, mesmo com um alto valor de η .

A partir da quantidade de elétrons e íons de lítio co-intercalados na estrutura desses filmes e considerando que para cada íon intercalado na estrutura cristalográfica do óxido de titânio ocorre a intercalação de um único elétron na estrutura eletrônica do TiO₂, é possível através da Equação 3.30 estimar a estequiometria desse material de óxido de titânio litiado. A Figura 5.27 mostra o potencial da cela eletroquímica *versus* a estequiometria x do filme de Li_xTiO₂ para as amostras estudadas.

Figura 5.27 – Estequiometria de Corrente da cela (linha preta) e transmitância óptica (linha vermelha) *versus* tempo do experimento, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

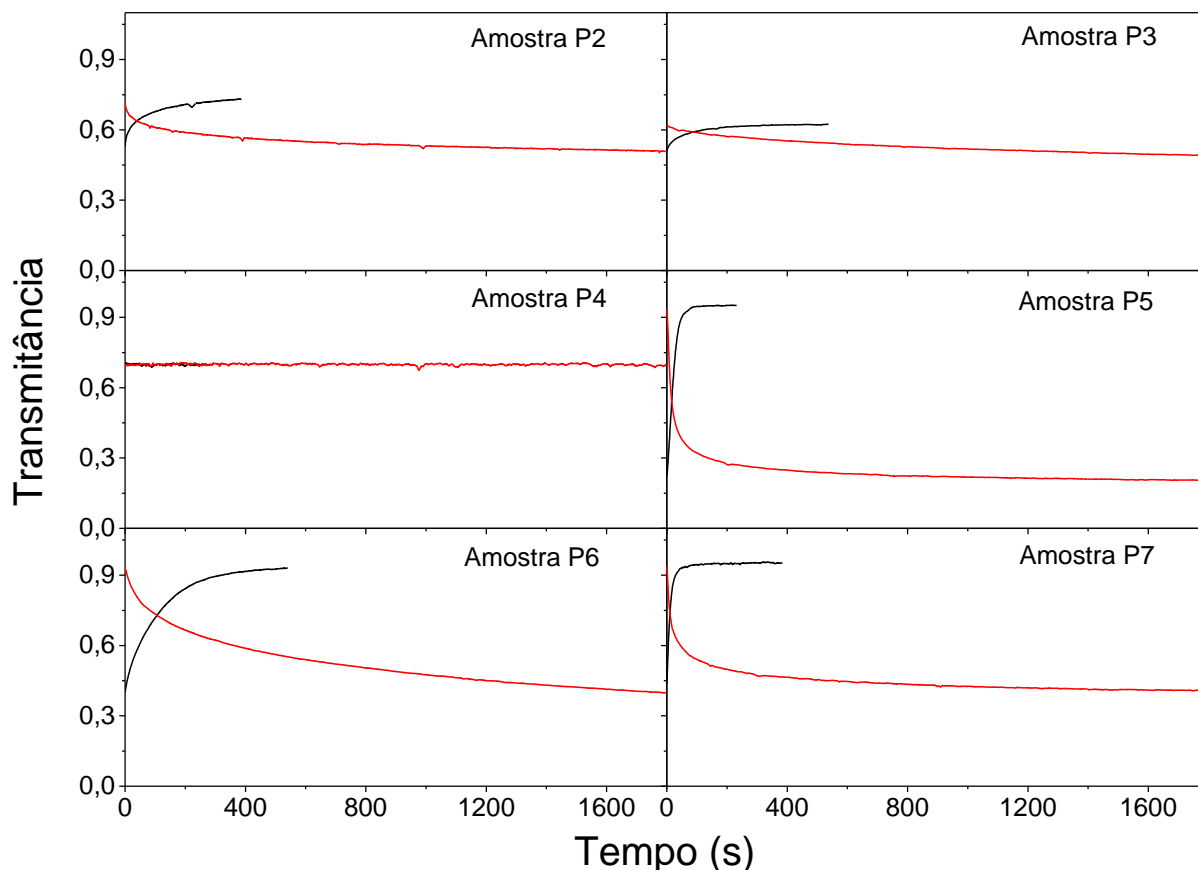
Nota-se que as amostras de P0 e P1 a estequiometria é praticamente 0, concordando com os dados de voltametria cíclica e com as curvas de cronopotenciometria, indicando assim, a não intercalação de íons e eletrons na estrutura do material. As outras amostras, de P3 à P7, ocorre a intercalação íons e é possível observar o aumento da estequiometria do material.

A amostra que apresenta o maior valor de x é a amostra P5 ($x = 0,24$). Segundo Granqvist para materiais de óxidos de metais de transição com coloração catódica, nesse caso o TiO_2 , a estequiometria máxima possível é de $x = 1$ (GRANQVIST, 1995). Porém, a estequiometria mais provável para filmes de TiO_2 é de $0,25 \leq x \leq 0,5$ (ARMSTRONG et al., 2010; BHATT; O'DWYER, 2015). As amostras de P5 à P7 mantêm a presença de um platô característico de transição de fase. Esse platô, que continua a ocorrer entre 1,75 e 1,79 V, se deve a modificação da estrutura do TiO_2 que possui uma estrutura cristalográfica tetragonal para uma estrutura cristalográfica ortorrômbica, do Li_xTiO_2 (MORGAN; WATSON, 2011; VELYCHKO; STASYUK, 2009). Quando essas curvas são comparadas com as curvas da Figura 5.14, observa-se a diminuição da estequiometria de todas os filmes, principalmente para as amostras P3 e P4. Ainda se observa a diminuição do platô de transição de fase para as amostras P6 e P7. Essa diminuição do tamanho do platô de transição de fase está associada a maior amorfização da estrutura dos filmes como observado e discutido no item 5.10.

5.13 CRONOAMPEROMETRIA EM $\lambda = 632,8 \text{ NM}$ – APÓS A CICLAGEM

O tempo de resposta é fundamental para determinar o tempo decorrido para obter uma variação de 90% da transmitância óptica do material eletrocromico quando submetido a um potencial de intercalação. Com a diminuição da carga intercalada nos filmes e com a comprovação da alteração da estrutura cristalográfica desse material, foi realizado o experimento de cronoamperometria para estabelecer o tempo de resposta dos filmes após a ciclagem eletroquímica. Esse experimento teve o intuito de analisar o tempo de resposta dos filmes, ou seja, o tempo que os filmes levaram para modificar a sua transmitância óptica da fase clara (filme transparente) para a fase escura ou colorida (filme azul). A Figura 5.28 mostra as curvas da transmitância óptica em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ em função do tempo de experimento para o segundo ciclo do experimento.

Figura 5.28 – Transmitância óptica do filme durante o experimento de cronoamperometria na intercalação de íons (linha vermelha) e na extração de íons (linha preta) *versus* tempo do experimento, após a ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Para as amostras P0 e P1 não foi possível realizar o experimento de tempo de resposta electrocrômico, pois não apresentaram intercalação iônica. Assim, a partir da amostra P2 é possível calcular o tempo de resposta com as curvas de transmitância ópticas dos filmes. O cálculo foi realizado com base no tempo em que o filme altera em 90% a sua transmitância óptica.

Para as amostras P2 e P3 pode-se observar que a transmitância óptica apresenta menos de 20% de variação, enquanto que para as demais amostras a média de variação é em torno de 50% (P6 e P7) e 70% para a amostra P5. Nota-se que a amostra P4 não apresenta uma variação na transmitância óptica, isso devido a não intercalação iônica na estrutura cristalográfica do material e, conseqüentemente, a não criação de centros de absorção óptica no filme.

Os valores do tempo de resposta eletrocromico, da variação da transmitância óptica e do coeficiente de difusão iônico são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Tempo de resposta para o filme variar 90% de sua transmitância óptica, a máxima variação óptica entre o estado claro e escuro e o coeficiente de difusão dos Li⁺, após a ciclagem eletroquímica.

Amostra	Tempo de Resposta (s)		Variação da Transmitância (%)	Coeficiente de Difusão (cm ² /s)
	Intercalação	Deintercalação		
P2	980	232	22,27	1,25 x 10 ⁻¹⁶
P3	1212	188	13,29	8,63 x 10 ⁻¹⁶
P5	190	44	74,25	5,12 x 10 ⁻¹⁴
P6	1205	264	52,88	6,33 x 10 ⁻¹⁵
P7	436	30	54,7	3,48 x 10 ⁻¹⁴

Fonte: O próprio autor.

O tempo de resposta eletrocromico apresenta uma variação considerável dependendo da amostra que foi submetida ao experimento. Durante a intercalação, a amostra P5 apresentou o menor tempo de resposta, 190 segundos, enquanto que a amostras P3 apresentou o maior tempo de resposta, 1212 segundos. Porém para o processo de extração de íons do filme, a amostra P7 apresentou o menor tempo de resposta, 30 segundos, enquanto que a amostra P6 apresentou o maior, 264 segundos.

O coeficiente de difusão variou entre 3,48 x 10⁻¹⁴ cm²/s e 8,63 x 10⁻¹⁶ cm²/s durante o processo de intercalação. Esses valores obtidos concordam em geral com os encontrados na literatura (BACH; PEREIRA-RAMOS; WILLMAN, 2010; FATTAKHOVA; KAVAN; KRTIL, 2001; WUNDE; BERKEMEIER; SCHMITZ, 2012)., conforme a Tabela 5.8.

A diferenç a 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). Na comparação entre o tempo de resposta e o valor do coeficiente de

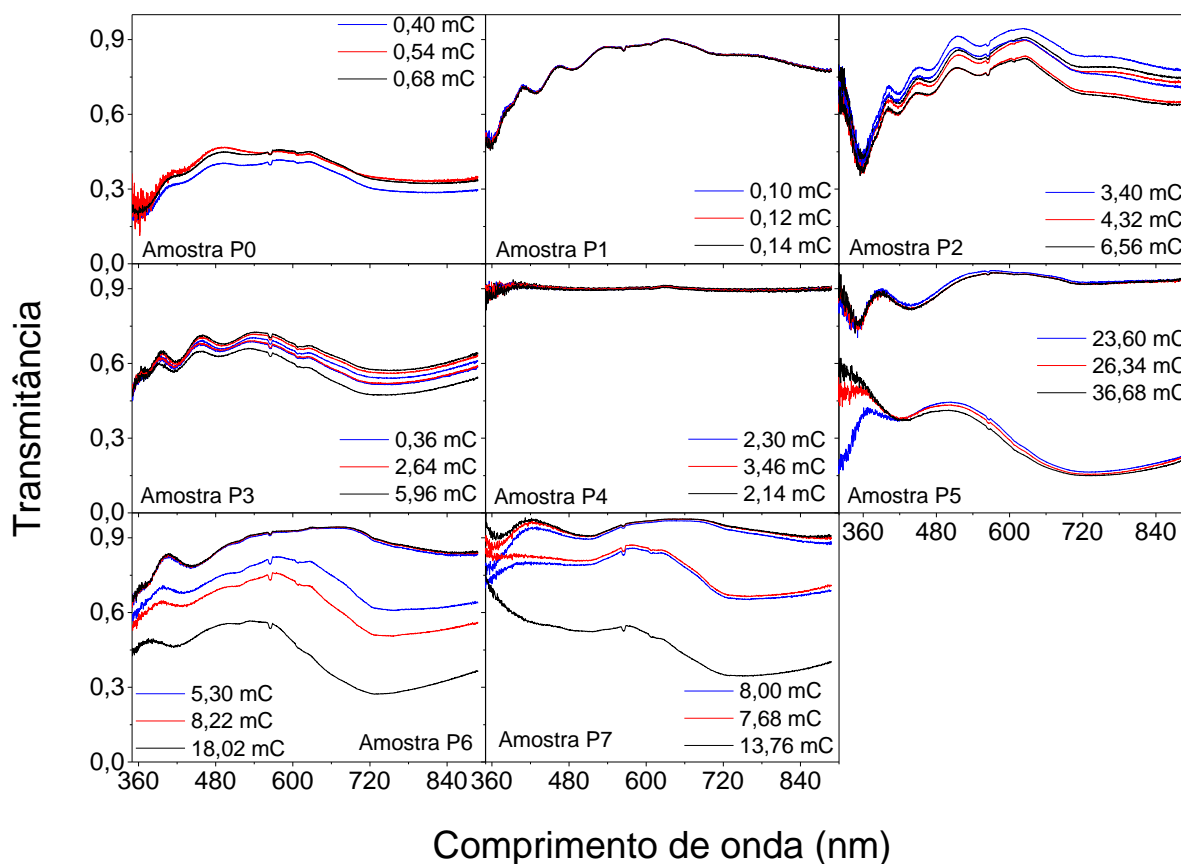
difusão, observa-se que quanto menor é o coeficiente de difusão maior é o tempo de resposta do filme. Comparando esses valores de coeficiente de difusão e de tempo de resposta eletrocromico com os valores discutidos no item 5.7, observa-se um aumento no coeficiente de difusão devido a alteração da estrutura do material, conforme observado por difração de raios X (item 5.10), conseqüentemente a diminuição do coeficiente de difusão o íon intercalado levará mais tempo para se alojar no sítio cristalográfico do material, isso retardará a criação do processo de *small-polaron*, aumentando o tempo para atingir completamente o estado máximo de absorção óptica do material.

5.14 ESPECTROELETROQUÍMICA – APÓS A CICLAGEM

Os experimentos de espectroeletroquímica foram realizados, conforme seção 4.2.4.4, por meio de experimentos de cronopotenciometria e cronoamperometria, seguido do acompanhamento óptico espectral. 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 à 900 nm. A técnica foi utilizada para se determinar a eficiência eletrocromica espectral do filme, com a tomada de espectros ópticos durante a intercalação, com o potencial variando entre OCV e 1,35 V *versus* Li|Li⁺.

A quantidade de carga intercalada nas amostras foi determinada pelo experimento de cronopotenciometria, concomitante a medida de espectroscopia óptica, para o acompanhamento *in situ* da variação da transmitância espectral. As curvas obtidas quando o filme estava intercalado e deintercalado, e também as respectivas quantidades de carga inseridas durante o experimento são indicados na Figura 5.29.

Figura 5.29 – Espectro de transmitância óptica *versus* comprimento de onda, no estado claro e colorido para as diferentes cinéticas e diferentes quantidades de carga intercalada, antes da ciclagem eletroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Nota-se visivelmente a dependência da variação da transmitância óptica espectral com a quantidade de íons lítio e elétrons co-intercalados na estrutura cristalográfica e eletrônica dos filmes finos de TiO_2 . Os filmes depositados com pressões parciais de oxigênio entre $0,0$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mbar, não apresentam uma variação de transmitância óptica entre os estados claros e os estados coloridos. As amostras que apresentam o fenômeno de co-intercalação iônico/eletrônico, de P2 à P7, também apresentam variação de transmitância óptica, exceto a amostra P4. Sendo que, a amostra P5 a variação de transmitância óptica foi a maior entre as amostras estudadas, aproximadamente 78% com uma intercalação de 36,68 mC, na região do infravermelho.

A variação da transmitância óptica para essa amostras ($\lambda = 550$ nm) antes do experimento da ciclagem eletroquímica, foi de aproximadamente 53%, após o 100º ciclo essa variação aumentou para 59%. Lin et al. (LIN, CHEN, WANG, 2008)

descreve uma variação de aproximadamente 9,6% na transmitância, em $\lambda = 550$ nm, com a inserção de Li^+ em filmes finos de TiO_2 na fase anatase, depositados pela técnica de *spin-coated* e posteriormente tratados térmicamente a 300 °C. Triana et al. (TRIANA, GRANQVIST, NIKLASSON, 2014) depositou filmes finos de óxido de titânio amorfos por *DC reactive magnetron sputtering*, com a inserção de íons 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 a-TiO_2 .

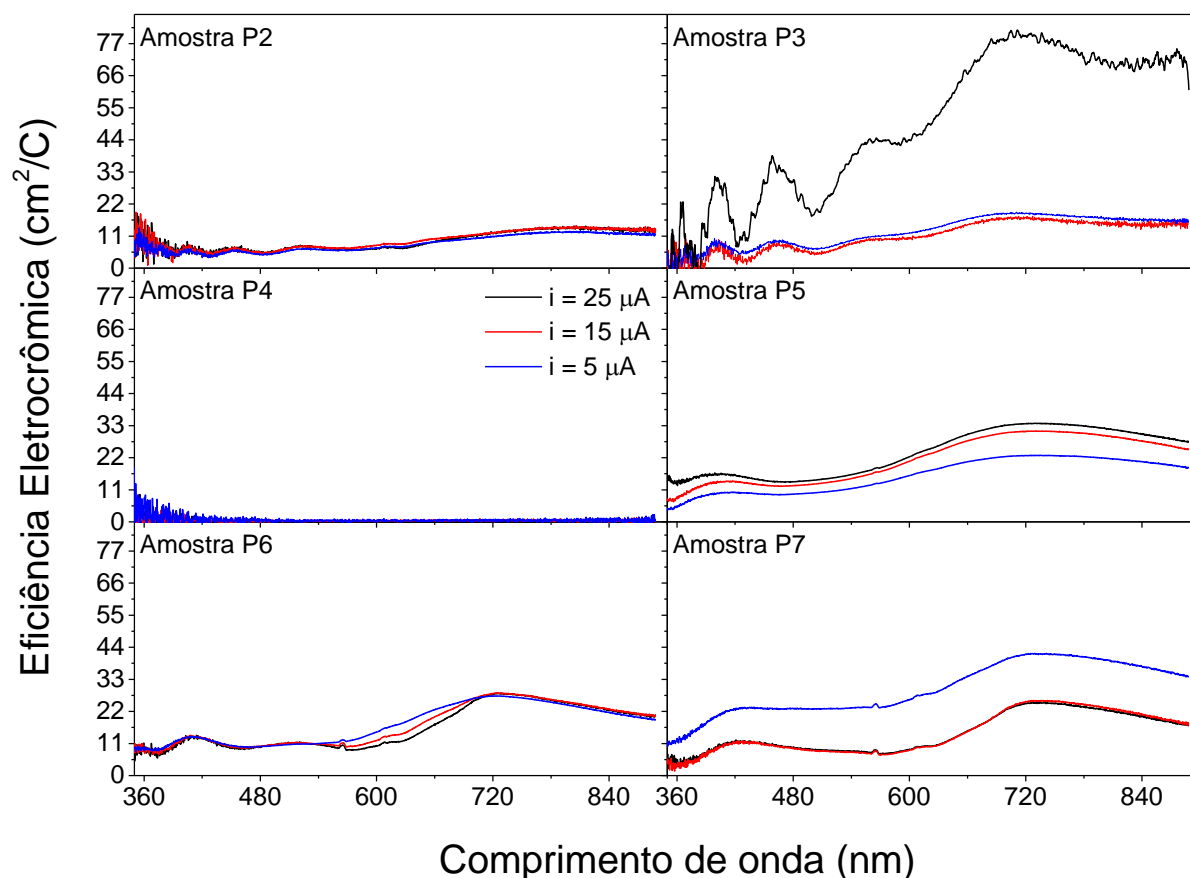
A partir da densidade de carga intercalada nas amostras e da variação da transmitância óptica é possível obter a eficiência eletrocromica (Figura 5.30) para todos os comprimentos de onda no intervalo medido, $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900$ nm. Comparando os resultados obtidos antes e após os experimentos da ciclagem, percebe-se que conforme se diminui a quantidade de carga intercalada aumenta-se o valor da eficiência eletrocromica. O efeito de diminuição da eficiência com o aumento da quantidade de carga inserida pode ser explicado pela saturação dos centros de absorção óptica.

Nota-se um aumento da eficiência eletrocromica para as amostras estudadas, exceto para a amostra P4 que diminuiu sua eficiência. A diminuição da eficiência eletrocromica da amostra P4 pode ser atribuída ao desgaste causado pelos sucessivos processos de carga e descarga que o material sofreu. Desse modo, a não co-intercalação de íons e elétrons no filme, provoca a extinção da formação dos centros de absorção óptica do material.

Wang e Lin (WANG, C. M.; LIN; WANG; LIN, 2006) ao depositarem filmes de 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 cm^2/C , também para $\lambda = 550$ nm.

Para as outras amostras, principalmente para a amostra P7, houve um aumento da eficiência eletrocromica. Esse aumento pode ser associado à diminuição da quantidade de carga intercalada como pode ser observado na Figura 5.28, porém esses filmes não apresentam uma alta variação na transmitância óptica.

Figura 5.30 – Eficiência electrocrômica dos filmes de TiO₂ estudados *versus* comprimento de onda, para as diferentes cinéticas de intercalação, antes da ciclagem electroquímica.



Fonte: O próprio autor.

Os resultados de eficiência electrocrômica mostraram que na região do infravermelho próximo, em torno de 750 nm, observa-se uma maior eficiência electrocrômica. 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 pela interação *polaron-polaron*. Desse modo, o máximo do valor de eficiência electrocrômica é atribuído à amostra P7, na região do infravermelho próximo, $\eta \sim 41 \text{ cm}^2/\text{C}$. Esse valor de eficiência electrocrômica é superior aos encontrados na literatura, porém são semelhantes aos relatados por Yoshimura *et al.* que relatam uma eficiência electrocrômica de $29 \text{ cm}^2/\text{C}$ para a região visível do espectro eletromagnético (YOSHIMURA, K; MIKI, T; TANEMURA, 1997).

CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado, as propriedades optoeletrônicas de filmes finos de óxido de titânio depositados em diferentes concentrações de O₂/Ar foram estudadas. Sendo a principal colaboração o estudo da influência dos parâmetros de síntese na ciclabilidade eletrocrômica desses filmes.

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 7×10^{-4} mbar, após a deposição das amostras as mesmas foram tratadas termicamente a 400 °C em atmosfera oxidante. As amostras então foram submetidas às caracterizações estruturais, morfológicas e optoeletrônicas.

A pressão parcial de oxigênio provou ser um parâmetro crucial na formação dos filmes, influenciando as suas propriedades ópticas, estruturais e eletrocrômicas. O tratamento térmico a 400 °C mostrou ser eficiente para a obtenção da fase anatase do óxido de titânio. As medidas ópticas mostraram que as amostras apresentam uma diminuição no índice de refração, de 2,32 para 2,23, com o aumento da concentração de O₂ durante a deposição. Esse aumento se deve a maior porosidade do filme.

A microscopia de força atômica (AFM) mostrou que os filmes possuem tamanhos de partícula proporcionais à sua espessura. Nota-se ainda uma rugosidade superficial aparentemente devido as esferas formadas pelo topo da estrutura colunar dos filmes. A difração de raios X (DRX) mostrou que os filmes são cristalinos, exceto a amostra P1 que se mostrou amorfa ou nanocristalina. A amostras P0 apresentou picos de difração, referentes ao Ti₅O₉ e as amostras de P2 à P7 apresentaram picos de difração, referentes a fase anatase do TiO₂. Após a ciclagem eletroquímica, as amostras apresentaram uma possível amorfização ou nanocristalização devido a diminuição na intensidade dos picos referentes a fase anatase.

O método de Rietveld para o refinamento dos difratogramas se mostraram confiáveis devido ao seu baixo valor de qualidade de ajuste. Desse modo, pode-se observar que a estrutura característica das amostras é a fase anatase do TiO₂, apresentando uma orientação preferencial de crescimento dos

filmes no plano (004), condizente com o modelo de colunar de crescimento dos filmes.

A análise eletroquímica mostrou que as amostras P0, P1 e P2 não apresentam intercalação de íons na sua estrutura. Os outros filmes apresentaram intercalação iônica e conseqüentemente a variação da transmitância óptica. A não intercalação dessas amostras pode ser associada ao seu maior empacotamento da estrutura, como mostrado pelo índice de refração.

Na ciclagem eletroquímica observou-se a degradação das amostras, principalmente da amostra P4.5 que apresentou desgrudamento do substrato. A degradação das amostras foi comprovada por DRX, mostrando que houve uma diminuição do ordenamento cristalográfico dos filmes, conforme observado pela diminuição do tamanho de partículas dos filmes. As amostras depositadas com maior quantidade de oxigênio, P5 e P7, mostraram-se mais estáveis e reversíveis ao processo de intercalação e extração iônico, mantendo quase que inalterada a sua microdeformação.

A modulação óptica da transmitância ocorreu somente com a inserção de carga no filme, condizente com o modelo de *small-polaron*. Desse modo, a estrutura cristalina dos filmes e a facilidade de difusão do íon intercalado se mostrou um fator fundamental para o efeito eletrocromico. Com isso, o tempo de resposta eletrocromico apresentou uma relação muito estreita com o coeficiente de difusão iônico das amostras.

Desse modo, essas amostras apresentaram uma ciclabilidade com reversibilidade de carga e de modulação óptica. Sendo que a amostra P5 é a que apresenta os parâmetros de deposição para se obter um eletrodo de dispositivo eletrocromico, quase não tendo variado a sua quantidade de carga intercalada (de 37,4 mC para 36,6 mC) e aumentando a sua variação de transmitância óptica (de 68% para 74%). Esse aumento na variação da transmitância óptica e conseqüentemente na eficiência eletrocromica desse material, provavelmente pode estar associada aos defeitos da estrutura do filme, alterando os estados de valência dos átomos de titânio, conforme a teoria de *small-polaron* de Bryksin.

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 óxido de titânio, 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 os experimentos optoeletrônicos para as amostras P5, P6 e P7, acompanhando suas eficiências eletrocromicas até 10000 ciclos de carga e descarga, observando a degradação de suas estruturas.

- determinar a estrutura eletrônica e estequiometria desses filmes pela técnica de XPS, caracterizando os defeitos dos filmes e consolidando o modelo de *small-polaron* para explicar o aumento na transmitância óptica da amostra P5.

- montagem de um dispositivo eletrocromico, sendo o filme P5 o eletrodo ativo do dispositivo e caracterizar a eficácia comercial desse dispositivo.

Com a chegada de um equipamento de *sputtering* na Universidade Estadual de Londrina, abre-se caminho para o estudo desta técnica de deposição, dando continuidade a este trabalho. Desta forma, pode-se ampliar o estudo do óxido de titânio e, até de outros materiais. Aumentando, assim, a produção de artigos nesta área, e com isso engrandecendo o conhecimento da comunidade científica. Outros trabalhos que podem ser realizados com esse equipamento, estão:

- produção de filmes condutores eletrônicos e transparentes, para serem utilizados em outros estudos.

- produção de um eletrólito sólido na forma de filme fino para a produção de dispositivos eletrocromicos e de armazenamento de energia.

Assim, este estudo abre um caminho para a Universidade Estadual de Londrina realizar futuros estudos sobre a obtenção de filmes finos de TiO_x ou de outro componente por *sputtering*, gerando, desta forma, diversos trabalhos, colaborações e futuros artigos. Abre-se, também, caminhos para outros projetos de pesquisa visando uma consolidação de estudos em diversas áreas.

REFERÊNCIAS

A. ROTHSCHILDA; F. EDELMANA, Y. KOMEMA, F. C. Sensing behavior of TiO₂ thin films exposed to air at low temperatures. **Sensors and Actuators B**, v. 67, p. 282–289, 2003.

Abdel-Aziz, M. M., Yahia, I. S., Wahab, L. A., Fadel, M., Afifi, M. A.. Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO₂ and Ti₂O₃ 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_x depositados por sputtering RF**. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, p. 87, 2013.

ALBUQUERQUE, D. C. A. **Deposição e caracterização de filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados por sputtering RF**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2012.

ALI, A., YASSITEPE, E., RUZYBAYEV, I., ISMAT SHAH, S., BHATTI, A. S.. Improvement of (004) texturing by slow growth of Nd doped TiO₂ films. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 11, p. 1–8, 2012.

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, p. 248, 2008.

ANA, A.; IÑIGUEZ, C. **Estudo de filmes finos de TiO_x crescidos por sputtering para aplicações fotoeletroquímicas.**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

ARMSTRONG, A. ROBERT, ARROUVEL, CORINNE, GENTILI, VALENTINA, PARKER, STEPHEN C., ISLAM, M. SAIFUL, BRUCE, PETER G.. Lithium coordination sites in Li_xTiO₂(B): A structural and computational study *Chemistry of Materials*, **Chemistry of Materials**, v. 22, issue 23, p. 6426-6432, 2010.

ARVIZU, M.A., TRIANA, C.A., STEFANOV, B.I., GRANQVIST, C.G., NIKLASSON, G.A. Electrochromism in sputter-deposited W–Ti oxide films: Durability enhancement due to Ti. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, n. 2508, p. 184–189, 2014.

ASANUMA, T., MATSUTANI, T., LIU, C., MIHARA, T., KIUCHI, M. 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.

GRANQVIST, C. G., AVENDAÑO, E., AZENS, A. Electrochromic coatings and devices: Survey of some recent advances. **Thin Solid Films**, v. 442, n. 1–2, p. 201–211, 2003.

BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J. P.; WILLMAN, P. Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO₂ by impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 17, p. 4952–4959, 2010.

BALAKRISHNAN, G., BANDI, VENGALA RAO, RAJESWARI, S.M., BALAMURUGAN, N., BABU, R. VENKATESH, SONG, J.I. Effect of oxygen partial pressure on microstructural and optical properties of titanium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 11, p. 4901–4906, 2013.

BALLY, A. **Electronic properties of nanocrystalline titanium dioxide thin films**. Tese de Doutorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.

BARD, ALLEN J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamental and Applications**. 2 ed ed. USA:, 2001.

BHATT, M. D.; O'DWYER, C. Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 7, p. 4799–844, 2015.

BOGATI, S.; GEORG, A.; GRAF, W. Photoelectrochromic devices based on sputtered WO₃ and TiO₂ films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 163, n. November 2016, p. 170–177, 2017.

BOUKROUH, S., BENSABA, R., BOURGEOIS, S., FINOT, E., MARCO DE LUCAS, M. C. Reactive direct current magnetron sputtered TiO₂ thin films with amorphous to crystalline structures. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6353–6358, 2008.

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 WO₃ - Aplicações em microbaterias**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

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, issue 10, 10 pp, 2012.

CHEN, X. X.; MAO, S. S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

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

CINNSEALACH, RACHEL, BOSCHLOO, GERRIT, NAGARAJA RAO, S., FITZMAURICE, DONALD. Coloured electrochromic windows based on nanostructured TiO 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 Campinas. 2001.

REYES-CORONADO, D, RODRÍGUEZ-GATTORNO, G, ESPINOSA-PESQUEIRA, M E, CAB, C, DE COSS, R, OSKAM, G., Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, p. 145605, 2008.

COSTA, R. G. F. **Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2006.

CRENDALL, RICHARD. S.; FAUGHNAN, B. W. Measurement of the diffusion coefficient of electrons in WO₃ films. **Applied Physics Letters**, v. 26, p. 120–121, 1975.

CRANDALL, RICHARD S., FAUGHNAN, BRIAN W., Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages, **Applied Physics Letters**, v. 28, issue 2, 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. DE S. **Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed. California - USA: 1978.

CZANDERNA, A.W., BENSON, D.K., JORGENSEN, 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.

DE OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. 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.

DEB, S. K. A novel electrophotographic system. **Applied optics**, v. 8 Suppl 1, p. 192–195, 1969.

DEPLA, D.; DE GRYSSE, R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 2–3, p. 184–189, 2004.

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

DONG, SHANMU, WANG, HAIBO, GU, LIN, ZHOU, XINHONG, LIU, ZHIHONG, HAN, PENGXIAN, WANG, YA, CHEN, XIAO, CUI, GUANGLEI. Rutile TiO₂ nanorod arrays directly grown on Ti foil substrates towards. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 18, p. 5978–5982, 2011.

DREESEN, L., CECCHET, F., LUCAS, S., 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, n. SUPPL. 1, p. 849–854, 2009.

DUARTE, D. A. **Crescimento de Filmes Finos Cristalinos de Dióxido de Titânio por Sistemas Magnetron Sputtering**. Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2010.

DYLLA, A. G., HENKELMAN, G., KEITH J.S., Lithium Insertion in Nanostructured TiO₂(B) Architectures. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 5, p. 1104–1112, 2013.

Electrochromic Glass and Devices Market by Material, Device, Application, and Geography - Global Forecast to 2020. Disponível em: <www.researchandmarkets.com/research/658v8h/electrochromic>.

K. EUFINGER, E.N. JANSSEN, H. POELMAN, D. POELMAN, R. DE GRYSSE, G. B. M. The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of TiO₂ thin films deposited by d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 425 – 429, 2006.

FAHMI, A., MINOT, C., SILVI, B., CAUSA, M.. Theoretical-analysis of the structures of titanium-dioxide crystals. **Physical Review B**, v. 47, n. 18, p. 11717–11724, 1993.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos de zircônia por difração de raios X**. Dissertação de mestrado Universidade de São Paulo., 1999.

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.

FIGUEIRA, D. S. **Aplicação de um sistema magnetron sputtering para obtenção de filmes anti-corrosivos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1995.

FLORIANO, R., SANTOS, A. O., URBANO, A., CARDOSO, L. P., SCARMINIO, J.. Electrochemical and Structural Characterization of Spent and Fresh Lithium-Ion Cell Phone Batteries. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 17, n. November, p. 158–166, 2013.

FOREMAN, N.; PEACOR, D. R. Refinement of the nepheline structure at several temperatures. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 132, n. 1–6, p. 45–70, 1970.

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 TiO₂ Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5505–5510, 2000.

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

GARZELLA, C, COMINI, E, TEMPESTI, E, FRIGERI, C, SBERVEGLIERI, G., TiO₂ thin films by a novel sol – gel processing for gas sensor applications. **Sensors and Actuators**, p. 189–196, 2000.

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

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

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo , 2003.

GONÇALVES, N. S., CARVALHO, J. A., LIMA, Z. M., SASAKI, J. M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36–38, 2012.

GRANQVIST, C. Electrochromic oxides: A unified view. **Solid State Ionics**, v. 70–71, p. 678–685, 1994.

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

GRANQVIST, C G, AZENS, A, ISIDORSSON, J, KHARRAZI, M, KULLMAN, L, NIKLASSON, G A, RISNNOW, D, VESZELEI, M., 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., RÖNNOW, D., Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 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., VON KRÄEMER, 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 & Solar Cells**, v. 99, p. 1–13, 2012.

HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOI, J. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 103–110, 2007.

HAGFELDT, A. et al. Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7 % efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. v. 31, p. 481–488, 1994.

HAN, JUNHYEOK, CHOI, HYEJIN, LEE, GIBAEK, TAK, YONGSUG, YOON, JEYONG, Electrochemical Activity of a Blue Anatase TiO₂ Nanotube Array for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis, **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v.7, n. 1, p. 76-81, 2016.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HERMAN, D., ŠÍCHA, J., MUSIL, J., HEŘMAN, D., ŠÍCHA, J., MUSIL, J.. Magnetron sputtering of TiO_xN_y films. **Vacuum**, v. 81, n. 3, p. 285–290, 2006.

HORPRATHUM, M., EIAMCHAI, P., CHINDAUDOM, P., POKAIPISIT, A., LIMSUWAN, P.. Oxygen Partial Pressure Dependence of the Properties of TiO₂ Thin Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 676–682, 2012.

IUPAC. **Periodic Table of Elements**. Disponível em: <<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>>.

JERMAN, M.; MERGEL, D. Structural investigation of thin TiO₂ films prepared by evaporation and post-heating. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6904–6908, 2007.

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

KANAMURA, K.; YUASA, K.; TAKEHARA, Z. DIFFUSION OF LITHIUM IN THE TiO₂ CATHODE OF A LITHIUM. **Journal of Power Sources**, v. 20, p. 127–134, 1987.

KANG, S.H., LIM, J.W., KIM, H.S., KIM, J.Y., CHUNG, Y.H.. Photo and Electrochemical Characteristics Dependent on the Phase Ratio of Nanocolumnar Structured TiO₂ Films by RF Magnetron Sputtering Technique. **Chemistry of Materials**, n. 4, p. 2777–2788, 2009.

KINBARA, A.; KUSANO, E.; BABA, S.; KINBARA, A. TiO_x film formation process by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 10, n. 4, p. 1483, 1992.

KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 8ª edição ed. Rio de Janeiro, 2006.

KULLMAN, L.; AZENS, A.; GRANQVIST, C. G. Decreased electrochromism in Li-intercalated Ti oxide films containing La, Ce, and Pr. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 12, p. 8002–8010, 1997.

KUMAR, A. B. R. et al. Effect of oxygen partial pressure on the optical properties of DC magnetron sputtered TiO₂ 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.

LAMPBERT, C.M., AGRAWAL, A., BAERTLIEN, C., NAGALI, J.. Durability evaluation of electrochromic devices--an industry perspective. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 56, n. 3/4, p. 449, 1998.

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

LARISSA DA SILVA MARTINS AMORIN. **Influência da ciclagem eletroquímica nas propriedades eletrocromicas de eletrodos de filmes finos de óxido de titânio amorfo**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Londrina, 2016.

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 TiO₂-based gas sensors. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 1001–1004, 1995.

LIN, S., CHEN, Y., WANG, C., LIU, C.. Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO₂ thin films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 11, p. 1481–1486, 2008.

LINDGREN, T., MWABORA, J.M.J.M., AVENDANO, E., JONSSON, J., HOEL, A., GRANQVIST, C G., LINDQUIST, S.E.. Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5709–5716, 2003.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and select results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995.

LÖBL, P.; HUPPERTZ, M.; MERGEL, D. **Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation** *Thin Solid Films*, 1994.

LUCIU, I.; BARTALI, R.; LAIDANI, N. Influence of hydrogen addition to an Ar plasma on the structural properties of TiO_{2-x} thin films deposited by RF sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 34, p. 345302, 2012.

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

MUNFORD, M.L., MAROUN, F., CORTÈS, R., ALLONGUE, A. A. P. Electrochemical growth of gold on well-defined vicinal H-Si(1 1 1) surfaces studied by AFM and XRD. **Surface Science**, v. 537, n. 1–3, p. 95–112, 2003.

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

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, n. 3, p. 319–325, 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: 216 pp., 1995.

MORGAN, B. J.; WATSON, G. W. Role of lithium ordering in the Li_xTiO₂ anatase titanate phase transition. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 14, p. 1657–1661, 2011.

MOSADDEQ-UR-RAHMAN, M.D., YU, G.; SOGA, T.; JIMBO, T.; EBISU, H.; UMENO, M.. Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO₂ thin films: Effects of substrate and annealing temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 8, p. 4634, 2000.

MRÁZ, S., SCHNEIDER, J.M. Structure evolution of magnetron sputtered TiO₂ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 109, issue 2, p. 023512-1 - 023512-6, 2011.

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, issue 14, p. 1326-1337, 2007.

MUSIL, J.; MEISSNER, M. Nanostructure of photocatalytic TiO₂ films sputtered at temperatures below 200 °C. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3793–3800, 2008.

NETO, J. de R. M. **Filmes eletrocromicos de WO₃ nanoestruturado: Síntese, caracterização e funcionalização**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2015.

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

OTTAVIANI, M., PANERO, S., MORZILLI, S., SCROSATI, B., LAZZARI, M. 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**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.

PJEVIĆ, D., OBRADOVIĆ, M., MARINKOVIĆ, T., GRCE, A., MILOSAVLJEVIĆ, M., GRIESELER, R., KUPS, T., WILKE, M., SCHAAF, P., Properties of sputtered TiO₂ thin films as a function of deposition and annealing parameters. **Physica B: Condensed Matter**, 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. et al. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 239–245, 2003.

RICHARDS, B. S. Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: A review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 12, issue 4, p. 253-281, 2004.

ROBERT SANDERS. **Scientists capture first images of molecules before and after reaction**. Disponível em: <<http://news.berkeley.edu/2013/05/30/scientists-capture-first-images-of-molecules-before-and-after-reaction/>>. Acesso em: 17 set. 2017.

ROSTIROLLA, T. G. G. **ELETROCROMISMO EM FILMES DE TiO₂ DEPOSITADOS POR SPUTTERING REATIVO**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Londrina, 2013.

SADE, W. **Produção de superfícies seletivas de Ni/NiO para aplicações em coletores solares**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Minas Gerais, 2011.

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.

SASANI GHAMSARI, M.; BAHRAMIAN, A. R. High transparent sol-gel derived nanostructured TiO₂ thin film. **Materials Letters**, v. 62, n. 3, p. 361–364, 2008.

SÉRIO, S., MELO JORGE, M. E., MANEIRA, M. J P, NUNES, Y. Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1–2, p. 73–81, 2011.

SHAPOVALOV, V. I. Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review. **Glass Physics and Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 121–157, 2010.

SINGH, P.; KAUR, D. Room temperature growth of nanocrystalline anatase TiO₂ thin films by dc magnetron sputtering. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 5, p. 1258–1266, 2010.

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 TiO₂ thin films: Role of deposition parameters. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 115, p. 172–180, 2013.

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.

SUN, H., WANG, C., PANG, S., LI, X., TAO, Y., TANG, H., LIU, M., Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 12–13, p. 1440–1443, 2008.

SUNG, Y.; KIM, H. Sputter deposition and surface treatment of TiO₂ films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 12, 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, pp. 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 TiO₂ films by reactive sputtering. **Vacuum**, v. 74, n. 3–4, SPEC. ISS., p. 397–401, 2004.

TAKEDA, S., SUZUKI, S., ODAKA, H., HOSONO, H., Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 2, p. 338–344, 2001.

TANG, H., PRASAD, K., SANJINES, R., SCHMID, P. E., LEVY, F., Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 4, p. 2042, 1994.

TAUC, J.; GRIGOROVIC, 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., VIEIRA, J., REBOUTA, L., HUNGERFORD, G., COUTINHO, P., TEIXEIRA, V., CARNEIRO, J.O., FERNANDES, A.J. Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO₂ thin films on glass substrates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 138, n. 2, p. 139–143, 2007.

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

THORNTON, J. A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, **Vac. Sci. Technol.** 11, p. 666-670, 1974.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª edição. Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

TOKU, H., PESSOA, R.S., LIBERATO, T.B., MASSI, M., MACIEL, H.S., DA SILVA SOBRINHO, A.S., Effect of the substrate heating due to the sputtering process on the crystallinity of TiO₂ thin films. **ECS Transactions**, v. 9, n. 1, p. 189–197, 2007.

TONIATO, R. G. **Efeitos de tratamento térmico em filmes nanocristalinos de TiO₂ preparados por sputtering**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2013.

TRIANA, C. A.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Electrochromic Properties of Li⁺ - Intercalated Amorphous Tungsten ($a\text{WO}_{3-x}$) and Titanium ($a\text{TiO}_{2-x}$) Oxide Thin Films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 559, p. 12004, 2014.

TRIANA, C. A.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Electrochromism and small-polaron hopping in oxygen deficient and lithium intercalated amorphous tungsten oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 2, p. 24901, 2015.

TRIANA, C. A.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Optical absorption and small-polaron hopping in oxygen deficient and lithium-ion- intercalated amorphous titanium oxide films **Journal of Applied Physics**, v. 15701, p. 15701-1-15701-8, 2016.

VANCOPPENOLLE, V., JOUAN, P.Y., WAUTELET, M., DAUCHOT, J.P., HECQ, M.. Glow discharge mass spectrometry study of the deposition of TiO₂ thin films by direct current reactive magnetron sputtering of a Ti target. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, v. 17, n. 6, p. 3317–3321, 1999.

VAZ, F., MACHADO, P., REBOUTA, L., MENDES, J.A., LANCEROS-MENDEZ, S., CUNHA, L., NASCIMENTO, S.M.C., GOUDEAU, P., RIVIERE, J.P., ALVES, E., SIDOR, A., Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtered TiN films. **Thin Solid Films**, v. 420, p. 421–428, 2002.

VELYCHKO, O.V; STASYUK, I.V., Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory, **Condensed Matter Physics**, v. 12, n. 2, p. 19, 2009.

VERMA, A.; BASU, A.; BAKNSHI, A.K.; AGNINHOTRY, S. A. Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effects. **Solid State Ionics**, p. 2285–2295, 2005.

WANG, C. M.; LIN, S. Y.; WANG, C. M.; LIN, S. Y. Electrochromic properties of sputtered TiO₂ thin films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, n. 4, p. 255–259, 2006.

WANG, Z.; HELMERSSON, U.; KÄLL, P.O. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature, **Thin Solid Films**, v. 405, n. 1-2, p. 50-54, 2002.

WEST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Cleveland, 1986.

WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4271–4301, 2004.

WU, L. C.; GREENE, J. E. Mechanisms of the reactive- and chemical-sputter deposition of TiO₂ from Ti and TiC targets in mixed Ar+O₂ discharges. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 7, p. 4966, 1979.

WUNDE, F.; BERKEMEIER, F.; SCHMITZ, G. Lithium diffusion in sputter-deposited Li₄Ti₅O₁₂ thin films. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 109–115, 2012.

YANG, C., FAN, H., XI, Y., CHEN, J., LI, Z., Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 9, p. 2685–2689, 2008.

YANG, P.; SUN, P.; MAI, W. Electrochromic energy storage devices. **Materials Today**, v. 19, n. 7, p. 394–402, 2016.

YANG, W.; WOLDEN, C.A. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ thin films for dielectric applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 1708–1713, 2006.

YOSHIMURA, K., MIKI, T., TANEMURA, S., TiO₂ electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 15, n. 5, p. 2673–2676, 1997.

YOUNG, R. A. **Introduction to the Rietveld method**. London: Oxford, University Press, 1993.

ZEMAN, P.; TAKABAYASHI, S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate **Surface and Coatings Technology**, 2002.

ZHAO, BAO-XING, ZHOU, JI-CHENG, RONG, LIN-YAN, BAO-XING, ZHAO, JI-CHENG, ZHOU, LIN-YAN, RONG, Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films deposited at different oxygen flow rates. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 8, p. 1429–1433, 2010.

ZHU, J.; ZENG, K.; LU, L. Cycling effects on interfacial reliability of TiO₂ anode film in thin film lithium-ion microbatteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 5, p. 1877–1881, 2012.

ZYWITZKI, O., MODES, T., SAHM, H., FRACH, P., GOEDICKE, K., GLÖB, D. 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.