

CARACTERIZAÇÃO DO ELETROCROMISMO EM FILMES DE ÓXIDOS DE W E Mo OBTIDOS PELO AQUECIMENTO DE FILAMENTOS EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO A BAIXA PRESSÃO

J. Scarminio^{1*}; A. Urbano¹; M.A. Bica de Moraes²; F.P. Rouxinol²; B.C. Trasferetti²

¹ Univ. Est. de Londrina, Depto. de Física, 86.051-990 Londrina, PR

² Univ. Est. de Campinas, Inst. de Física Gleb Wataghin, 13038-970 Campinas, SP

Palavras-chave: eletrocromismo, filmes finos, óxidos de tungstênio e molibdênio

RESUMO

Obteve-se filmes de óxidos de tungstênio e de molibdênio aquecendo-se um filamento do correspondente metal a altas temperaturas em uma atmosfera rarefeita de oxigênio. Medidas optoeletróquímicas mostraram que os filmes obtidos são eletrocromômicos sob a intercalação de íons Li^+ , com o filme de óxido de tungstênio apresentando melhores performances eletrocromômicas que o filme de óxido de Mo.

ABSTRACT

Tungsten and molybdenum thin film oxides were obtained by heating the corresponding metallic filament at high temperature in a low pressure oxygen atmosphere. Optoelectrochemical measurements showed that both kinds of films are electrochromic under Li^+ ion intercalation, with the tungsten oxide film presenting the best electrochromic performance.

1. INTRODUÇÃO

Vários óxidos de metais de transição, quando preparados na forma de filmes finos apresentam a característica de serem ópticamente ativos sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética e calor, dando origem aos fenômenos conhecidos, respectivamente, como eletrocromismo, fotocromismo e termocromismo [1]. Dentre estes, o óxido de tungstênio é certamente o material mais estudado por apresentar em todos estes efeitos as maiores variações na absorvância ótica [2]. Em particular, o efeito eletrocromômico foi observado neste óxido já em 1969 [3] e desde então estudos tem sido feito em filmes de todos os óxidos de metais de transição [1] e de suas ligas, bem como, em muitos compostos orgânicos [4].

O eletrocromismo nos óxidos inorgânicos consiste essencialmente na criação de centros de absorção ótica, através da transferência de elétrons, gerados por reações em uma cela eletroquímica, para o interior do óxido. O filme do óxido é o eletrodo de trabalho da cela, no qual além dos elétrons, cátions do eletrólito são transferidos para o óxido para manter sua neutralidade elétrica. O processo de transferência de cargas é reversível e controlável, gerando então um método de controle externo da absorvância ótica destes filmes, com potenciais aplicações tecnológicas [5,6]. Os elétrons são transferidos para o íon metálico do óxido formando *polarons*, que são os centros de absorção ótica

destes óxidos. A absorção de fótons pelos *polarons* transfere um elétron de um íon metálico reduzido, para um íon vizinho não reduzido, num processo conhecido como *hopping* [7].

Desta forma, todas as propriedades óticas do eletrocromismo estão diretamente relacionadas aos processos e mecanismos de transferência e difusão destas cargas elétricas (elétrons e cátions), que, por sua vez, dependem fortemente das características do filme, como sua composição química, cristalinidade (cristalino ou amorfo) e estequiometria [8]. Assim, como esperado, verifica-se que as propriedades óticas e eletroquímicas de um filme eletrocromômico são bastante dependentes das técnicas e parâmetros de deposição do filme [1,9].

Neste trabalho são mostrados os resultados da caracterização das propriedades eletrocromômicas de filmes de óxido de tungstênio e molibdênio, obtidos por uma nova técnica de deposição. Por esta técnica, filmes destes óxidos foram obtidos aquecendo-se filamentos de W e de Mo a altas temperaturas em uma atmosfera de oxigênio a baixa pressão. O efeito eletrocromômico foi obtido inserindo-se eletroquimicamente elétrons e íons Li^+ nos dois tipos de filmes. A caracterização do eletrocromismo foi feita analisando-se as alterações na absorvância ótica e nas propriedades eletroquímicas dos filmes, quando potenciais cíclicos são aplicados à cela. Em especial, foram medidos o intervalo de variação da absorvância e a eficiência ótica média, definida como $\eta = \Delta A / \Delta \rho$ onde ΔA é a variação produzida na absorvância ótica quando $\Delta \rho$ cargas por centímetro quadrado são inseridas no filme.

Os resultados mostraram melhores performances óticas e eletroquímicas para o filme de óxido de tungstênio comparadas às do filme de óxido de molibdênio. A eficiência eletrocromômica e as variações na absorvância em função do potencial aplicado, foram maiores nos filmes de óxido de tungstênio que as obtidas nos filmes de óxido de molibdênio.

2. EXPERIMENTAL

A Fig. 1 mostra um esquema do sistema de deposição empregado na preparação dos filmes de óxidos: um filamento de W ou de Mo, montado no interior de uma câmara de vácuo, é aquecido a altas temperaturas por uma fonte de corrente, enquanto oxigênio é controladamente admitido na câmara via um fluxômetro de massa eletrônico. Diferentes pressões de deposição podem ser obtidas

* e-mail: scarmini@uel.br

controlando-se o fluxo de oxigênio pelo fluxômetro, sob um bombeamento contínuo da câmara por uma bomba Roots. A pressão de base antes da deposição foi de $2,0 \times 10^{-2}$ Pa. As temperaturas do substrato e do filamento foram medidas por um termopar de Cromel-Alumel e por um pirômetro ótico, respectivamente. As espessuras dos filmes foram medidas por um perfilômetro ótico de alta resolução. Maiores detalhes sobre a técnica de deposição empregada e as características dos filmes obtidos são encontrados nas Refs. [10] e [11].

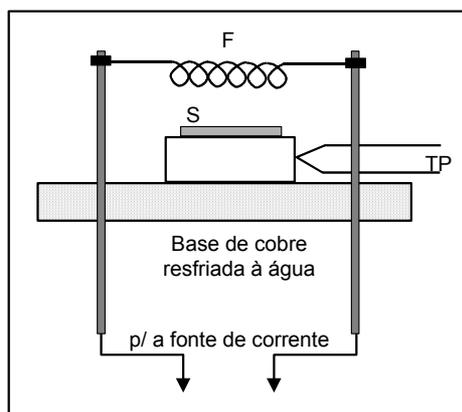


Figura 1 - Esquema do sistema de deposição: F – filamento, S – substrato, TP – termopar.

Os parâmetros de deposição para os filmes de óxidos de tungstênio e de molibdênio foram, respectivamente: correntes do filamento iguais a 6,4 e 11,0 A e fluxos de oxigênio iguais a 10,0 e 18,0 sccm. Como substratos foram usados tiras de vidro recobertas com um filme condutor de óxido de estanho dopado com índio (ITO). A espessura do filme de óxido de W foi de 4900 Å e a do filme de óxido de Mo foi de 2280 Å.

Os filmes recém depositados foram caracterizados por espectrofotometria óptica no intervalo de 350 a 1000 nm e sua estrutura cristalina foi analisada por difratometria de raios-X.

As medidas optoquímicas foram realizadas em uma cela selada de três eletrodos, tendo o filme de óxido de W ou de Mo como o eletrodo de trabalho, um fio de prata e de platina como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. As medidas ópticas do efeito eletrocromico foram realizadas em 632,8 nm, por meio de um laser semiconductor, e no intervalo entre 350 a 1000 nm, por meio de um espectrofotômetro de fibra óptica (Ocean Optics). Elétrons e cátions Li^+ foram inseridos e extraídos eletroquimicamente dos óxidos usando-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Todos os voltamogramas foram obtidos na taxa de 10 mV/s. No experimentos de cronoamperometria foram aplicados pulsos de potenciais catódicos e anódicos durante 1 min, ao fim dos quais era obtido um espectro óptico. O eletrólito usado foi uma solução 0,5 M de LiClO_4 em carbonato de propileno, manuseado no interior de uma câmara seca, em atmosfera de argônio. Detalhes do sistema experimental usado são descritos na Ref. [12].

Todas as medidas óticas e eletroquímicas foram realizadas *in situ* e simultaneamente. Na calibração das medidas

ópticas, o valor de 100% da transmitância correspondeu à luz transmitida pela cela com o eletrólito e sem o filme. A absorvância óptica A foi calculada a partir do valores medidos da transmitância óptica T como $A = -\log T$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 2 mostra o espectro da absorvância óptica no intervalo de 350 a 1000 nm, para os filmes de óxidos de W e Mo recém depositados. Observa-se que os filmes de óxido de W apresentam uma crescente e larga banda de absorção a partir de 600 nm, enquanto que nos filmes de óxido de Mo a intensidade desta banda é menor. Verifica-se ainda que o filme de óxido de W parece ter uma espessura mais uniforme que o do óxido de Mo, já que este último não mostra nenhuma figura de interferência ótica a baixos comprimentos de onda.

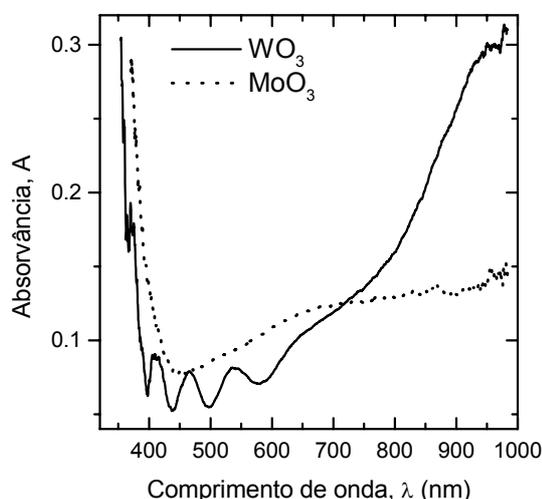


Figura 2 - Espectros ópticos dos filmes de óxidos de W e Mo recém depositados.

Os difratogramas de raios-X mostraram que ambos os tipos de filmes são amorfos, resultado também confirmado pela forma dos voltamogramas dos dois filmes, mostrados na Fig. 3 abaixo.

A Fig. 3 mostra os voltamogramas dos filmes de óxidos de W (Fig. 3a) e de Mo (Fig. 3b) junto com as correspondentes variações na absorvância óptica em 632,8 nm, durante as varreduras das voltametrias cíclicas (VC) até o mesmo potencial catódico limite de $-0,30$ V. Em ambos os filmes observa-se o efeito eletrocromico, com a densidade de corrente (j) e a absorvância (A) variando reversivelmente entre os limites da VC. Observa-se que j é cerca de três vezes maior no filme de óxido de W que no filme do óxido de Mo. Verifica-se também que A varia reversivelmente entre 0,05 e 0,50 no filme de óxido de W, Fig. 3(a), mas apenas entre 0,18 e 0,28 no filme de óxido de Mo, Fig. 3(b). Em voltamogramas a potenciais catódicos até $-0,5$ V, observou-se que o filme de óxido de W apenas escurece um pouco mais, com A subindo até 0,60, enquanto que no filme de óxido de Mo a faixa de variação de A amplia-se um ligeiramente, variando entre 0,17 e 0,30. As curvas da absorvância mostram ainda que a cinética da criação e

eliminação dos centros de absorção óptica são bastante diferentes nos dois filmes, já que separação na curva A vs. V para o ciclo de inserção e de retirada das cargas eletrônica e iônica, é alta para o óxido de Mo quando comparada à obtida para o de óxido de W.

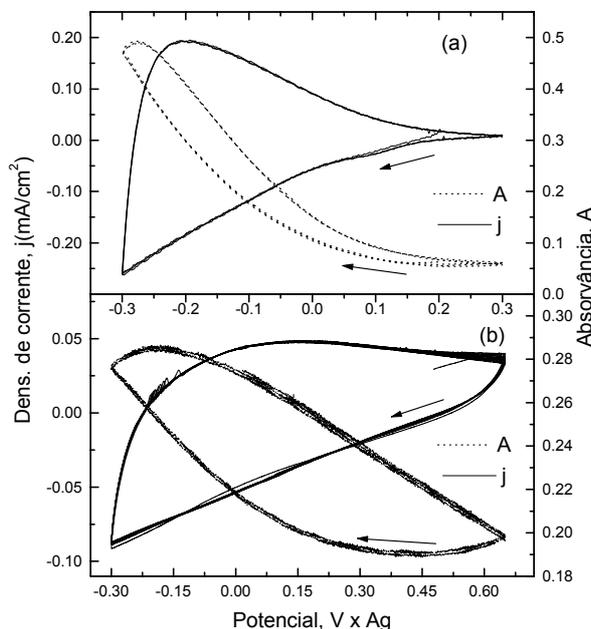


Figura 3 - Voltamograma e correspondente variação da absorvância em 632,8 nm, para filmes de (a) óxido de W e (b) óxido de Mo.

Na Fig. 4 é mostrada a dependência da absorvância em função da carga inserida e extraídas dos dois filmes nos experimentos de VC da Fig. 3. Estas cargas foram calculadas integrando-se a curva densidade de corrente (j) vs. tempo, para cada óxido. Como na Fig. 3, a variação da absorvância óptica no filme de óxido de W mostrada na Fig.4(a) é cerca de quatro vezes a variação de A do filme de óxido de Mo, Fig. 4(b). Verifica-se ainda que para cada ciclo de VC do filme de óxido de Mo, a absorvância aumenta de valor, gerando uma faixa larga na curva A vs. densidade de carga (ρ), contrário ao verificado para o filme de óxido de W, onde A é mais estável nas ciclagens.

A partir da Fig. 4, a eficiência óptica média, η , (em 632,8 nm) é calculada pela razão da variação da absorvância ΔA , pela densidade de carga no interior da amostra, $\Delta \rho$. Obtém-se para os filmes de óxidos de W e de óxido de Mo, valores iguais a 81,4 e 25,6 cm^2/C , respectivamente. O valor de η encontrado para o filme de óxido de W está entre os mais altos, quando comparado aos da literatura, para filmes deste óxido preparados por outros métodos de deposição [1]. Pode-se citar os resultados obtidos por F. van Driel *et al.* em filmes de óxido de W depositado por *sputtering* reativo, mostrando que a eficiência eletrocromica decresce de 80 a 25 cm^2/C em função da carga inserida no filme [13]. Filmes de óxido de Mo geralmente apresentam eficiência ópticas menores que os de W, e embora diversos trabalhos indiquem valores de η próximos ao que encontramos aqui [14], e

filmes de óxido de Mo com eficiências ópticas maiores tem sido obtidos por outras técnicas de deposição [1].

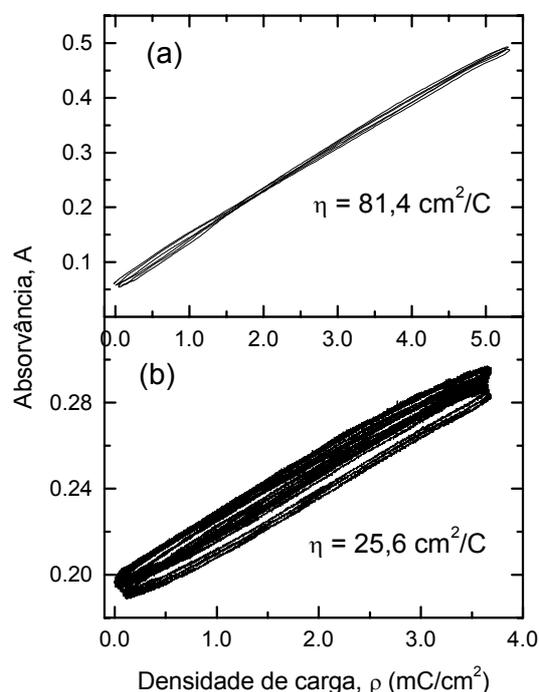


Figura 4 - Variação da absorvância em 632,8 nm, em função da densidade de carga inserida no filme de (a) óxido de W e (b) óxido de Mo.

A variação da absorvância óptica espectral nos experimentos de cronoamperometria são mostrados na Fig. 5, para os filmes de óxidos de W, Fig. 5(a) e de Mo, Fig. 5(b). Sobre cada espectro da figura são mostrados os valores dos correspondentes potenciais aplicados nos filmes. No filme de óxido de W, após 1 min de aplicação de cada potencial catódico (de 0,0 a -0,5 V), era aplicado por 1 min, o potencial anódico de +0,17 V para clareá-lo. O mesmo procedimento foi usado com o filme de óxido de Mo, sendo que o potencial anódico foi de +0,5 V.

Verifica-se que absorção óptica dos filmes aumenta com o potencial catódico, enquanto que a aplicação do potencial anódico retorna o filme ao estado claro. O filme de óxido de W mostra uma absorvância cuja intensidade cresce monotonicamente na região do vermelho e do infravermelho próximo (a partir dos 500 nm), com o aumento do potencial catódico. Nestes filmes, o máximo da absorvância ocorre na região do infravermelho próximo. No entanto, no filme de óxido de Mo a larga borda de absorção, na região do vermelho e infravermelho, vai se estreitando e desloca-se para o azul com o aumento do potencial catódico. A maior variação da absorvância ocorre na região do vermelho e não no infravermelho próximo como nos filmes de óxido de W. Como nas Figs. 3 e 4, novamente se verifica que as variações na absorvância são muito diferentes para os dois filmes. Observa-se que para uma diferença de potencial de 0,67 V, a variação máxima na absorvância do filme de óxido de W é de 1,5, ocorrendo em torno de 900 nm, enquanto que para o filme de óxido de Mo a variação máxima é de 0,26,

em torno de 600 nm, para uma diferença de potencial aplicada de 1,0 V. Isto explica as diferenças nas eficiências eletrocromicas obtidas para os dois filmes, conforme já citado.

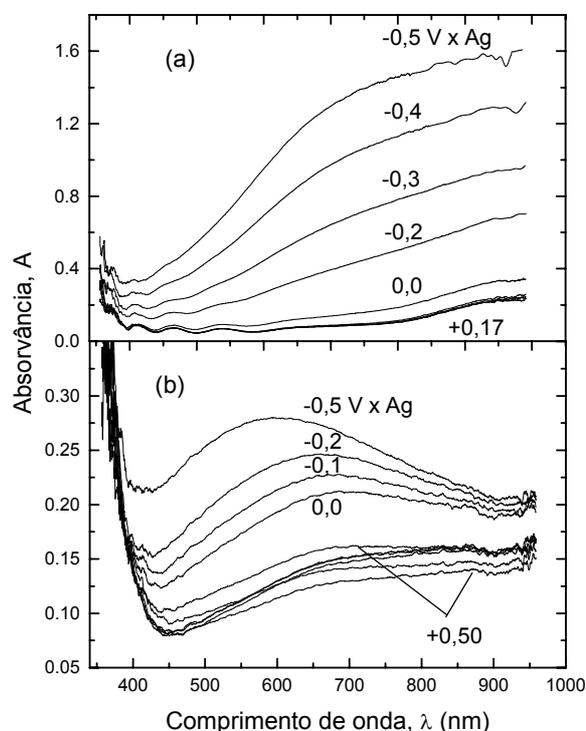


Figura 5 - Variação da absorvância óptica espectral em função de pulsos de potenciais de 1 min de duração, aplicados aos filmes de (a) óxido de W e (b) óxido de Mo.

Um outro parâmetro importante na caracterização de um eletrodo eletrocromico é o contraste óptico, ou seja, o valor da variação da absorvância, ΔA , entre os estados de absorvância mínima e máxima, num dado comprimento de onda. Pela Fig. 5, obtém-se em 632,8 nm valores de ΔA iguais a 1,1 para os filme de óxido de W (correspondendo a uma variação na transmitância entre 8 e 85%) e 0,14 para o filme de óxido de Mo (com a transmitância variando entre 53 e 73%). Isto mostra que além de diferentes eficiências ópticas, os filme apresentam também diferentes contrastes ópticos.

Observa-se ainda que no filme de óxido de W a reversibilidade entre os estados claro e escuro é alta, já que há uma boa coincidência entre os espectros obtidos aplicando-se +0,17 V após cada potencial catódico. O mesmo não acontece com o filme de óxido de Mo, onde no potencial de clareamento com +0,5 V, verifica-se que os espectros não são coincidentes, mas diferem ligeiramente entre si. Estes resultados concordam com os da Fig. 4 onde também se observa uma reversibilidade parcial na absorvância dos filmes de óxido de Mo, em experimentos de VC.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o método de deposição de filmes de óxidos de tungstênio e molibdênio pelo aquecimento de filamentos de seus metais a altas temperaturas e sob baixas pressões de oxigênio, permite a produção de filmes que mostram o efeito eletrocromico. O método tem a vantagem de produzir filmes de óxidos amorfos sob altas taxas de deposição.

A caracterização das propriedades eletrocromicas indicou que as propriedades óticas e eletroquímicas destes dois tipos de filmes são muito diferentes entre si.

Assim, verificou-se que o filme de óxido de W apresenta uma eficiência óptica média em 632,8 nm, três vezes maior que a do filme de óxido de Mo, especificamente, iguais a 81,4 e 25,6 cm^2/C , respectivamente. Observou-se também que a variação na absorvância (contraste óptico), devido a pulsos de potencial, é maior nos filmes de óxido de W que nos filmes de óxido de Mo, em todo intervalo espectral de 350 a 1000 nm.

Os filmes de óxido de W apresentaram uma alta reversibilidade eletroquímica e óptica (em toda região espectral), enquanto que nos de Mo a reversibilidade é apenas parcial.

Verificou-se ainda que enquanto nos filmes de óxido de W a absorção óptica se dá numa larga banda do vermelho ao infravermelho, a absorção nos filmes de óxido de Mo ocorre numa banda que se desloca do infravermelho para o azul estreitando-se progressivamente à medida que a absorvância aumenta. Visualmente o filme de óxido de W muda reversivelmente entre o estado transparente e o estado azul escuro, enquanto que o filme de óxido de Mo varia entre uma cor azulada e azul claro.

Desta forma, os filmes de óxidos de W e Mo obtidos por este novo método de deposição são potenciais candidatos a eletrodos de dispositivos eletrocromicos, com o filme de óxido de W como eletrodo ativo, devido as suas excelentes propriedades eletrocromicas, e com o filme de óxido de Mo como eletrodo passivo.

5. REFERÊNCIAS

1. GRANQVIST, C.G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1995.
2. BANGE; K. Solar Energy Mater. Solar Cells **58**, 1-13 (1999).
3. S. K. DEB; Appl. Opt., Suppl. **3**, 192-195 (1969).
4. RAUH, R.D.; WANG, F.; REYNOLDS, J.R.; MEEKER, D.L., Electroch. Acta **46**, 2023-2029 (2001).
5. COLEMAN, J.P., LYNCH, A. T., MADHUKAR, P.; WAGENKNECHT J.H., Solar Energy Mater. Solar Cells **56**, 395-418 (1999).
6. OREL, B., KRASOVEC, U.O., MACEK, M., SVEGL, F., STANGAR, U.L., Solar Energy Mater. Solar Cells **56**, 343-373 (1999).
7. ELLIOT, S.R., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, N. Y., 1990.
8. WITHAM, H.S.; CHINDAUDOM, P.; AN, I.; COLLINS, R.W.; MESSIER, R.; VEDAM, K., J. Vac. Sci. Technol. A **11**(4), 1818-1887 (1993).
9. WANG, J.; BELL, J.M., Solar Energy Mater. Solar Cells **43**, 377-391 (1996).

10. ROUXINOL, F.P.; BICA DE MORAES, M.A.; TRASFERETTI, B.C.; DURRANT, S.F.; SCARMINIO, J., Livro de Resumo, pag. 517; XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, MG, 2002.
11. BICA DE MORAES, M.A.; DURRANT, S.F.; TRASFERETTI, B.C.; ROUXINOL, F.P.; LANDERS, R.; SCARMINIO, J.; URBANO, A., Aceito para publicação no Chemistry of Materials, em 10/2003.
12. SCARMINIO, J.; URBANO, A., Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo **19**(1), 46-51 (2000).
13. VAN DRIEL, F.; DECKER, F.; SIMONE, F.; PENNISI, A., J. Electroanal. Chem. **537**, 125-134 (2003).
14. GORENSTEIN, A.; SCARMINIO J.; LOURENÇO, A., Solid State Ionics **86-88**, 977-981 (1996).