

RESPOSTAS ÓTICAS DE FILMES ELETROCRÔMICOS DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO, DEPOSITADOS DA SOLUÇÃO PRECURSORA HWO_3

A. S. da Rocha, J. Scarminio, I. S. Scarminio e T. Chiaramonte
Univ. Est. de Londrina, Depto. de Física, 86.051-990 Londrina, Pr
scarmini@uel.br

Palavras-chave: eficiência eletrocromica, filmes de HWO_3 , planejamento experimental.

Resumo

Filmes eletrocromicos de óxido de tungstênio foram depositados à partir de uma solução de HWO_3 . Foram feitas intercalações eletroquímicas de íons Li^+ e medidas a eficiência eletrocromica, a variação na densidade ótica e o tempo de resposta, em amostras preparadas segundo um planejamento experimental de quatro variáveis (espessura, morfologia, estado de oxidação e descarga de hidrogênio) em dois níveis. Análises do planejamento experimental mostraram os efeitos das variáveis no três parâmetros acima, indicando a possibilidade de otimizá-los simultaneamente.

Abstract

Tungsten oxide thin films were deposited from a HWO_3 solution by the dip coating technique. Ions Li^+ were electrochemically intercalated and the electrochromic efficiency, optical density variation and the response time, were measured for samples prepared following an experimental design composed of four variables (thickness, morphology, oxidation state and hydrogen discharge) in two levels. Analysis from the experimental design showed the effects of the four variables on the three parameters and the possibility to do a simultaneous optimization in it.

1. Introdução

Em materiais eletrocromicos, reações de transferência de carga eletrônica, geralmente realizadas por meio de técnicas eletroquímicas, provocam alterações tanto nas propriedades óticas quanto no potencial eletroquímico do material. A absorvância ou equivalentemente a densidade ótica (DO) do material, pode então ser modulada controlando-se a inserção dos elétrons e dos correspondentes contra-íons para o interior do material. Isto tem gerado aplicações tecnológicas, e diversos dispositivos eletrocromicos tem sido propostos e pesquisados. Entre eles pode-se citar: espelhos com refletância ou transmitância controladas, mostradores óticos, janelas com controle dinâmico da transmitância (janelas espertas) e outros. Na maioria destas aplicações, os materiais eletrocromicos são empregados na forma de filmes finos.

Vários parâmetros são fundamentais na caracterização de um material eletrocromico e um dos mais importantes é sua eficiência ótica (ou eficiência eletrocromica), η , que mede a taxa de variação da absorvância (ou da densida-

de ótica, ΔDO), em função da densidade de carga inserida/retirada, $\Delta\rho$ (carga/área intercalada), ou seja, $\eta = \Delta\text{DO}/\Delta\rho$. Outros dois parâmetros igualmente importantes são o tempo de resposta, τ , e o intervalo máximo de variação na densidade ótica ΔDO , (onde, $\Delta\text{DO}=\text{DO}_{\text{max}} - \text{DO}_{\text{min}}$). τ é definido como o tempo mínimo necessário para o material eletrocromico mudar seu estado ótico entre dois valores de DO, geralmente tomados entre o maior e o menor valor de DO atingidos pelo material, sob a aplicação de um pulso de potencial. O conhecimento destes três parâmetros é fundamental para verificar a possibilidade do uso de um material eletrocromico em dispositivos, pois eles estão diretamente relacionados a sua eficiência e capacidade de modulação ótica.

O maior valor de η em 632 nm, reportado até o momento na literatura¹ foi de $260\text{cm}^2/\text{C}$, para filmes obtidos por anodização. Este valor parece ser difícil de ser obtido para filmes depositados por outras técnicas, pois filmes obtidos por evaporação térmica ou sputtering (reativo ou não), mostram valores máximos de η em torno de $50\text{cm}^2/\text{C}$. Em filmes depositados à partir de precursores químicos, obteve-se para η valores máximos de $70\text{cm}^2/\text{C}$. Em 550nm, eficiências eletrocromicas entre 20 a $40\text{cm}^2/\text{C}$ foram medidas para filmes de óxidos de W depositados por sputtering reativo em O_2 , e valores máximos de $47\text{cm}^2/\text{C}$ foram obtidos para filmes depositados por dip coating⁵. Todavia, para medidas em torno de 1500nm, eficiências eletrocromicas muito maiores são indicadas para filmes de óxidos de W: valores de até $500\text{cm}^2/\text{C}$ foram obtidos variando-se a pressão de O_2 , na deposição por sputtering reativo², e de até $700\text{cm}^2/\text{C}$, variando-se a potência de RF entre o alvo e substrato³.

Como o tempo de resposta τ , é influenciado por muitos parâmetros, e por nem mesmo ser claramente definido na literatura, observa-se um grande espalhamento entre os valores citados. Assim, para filmes de óxido de W, verificou-se que τ depende da porosidade e espessura do filme, das voltagens aplicadas nos pulsos de potencial e da temperatura do conjunto filme-eletrólito³. Tempos de resposta de 0,1 a 10s foram encontrados considerando-se as variáveis acima. A literatura cita ainda que em filmes de óxido de W, preparados pelo método que aqui usamos⁵, τ depende também da concentração do eletrólito. Para estes filmes, obteve-se tempos de respostas de 3 a 12 segundos.

Mostramos neste trabalho os resultados obtidos na caracterização de filmes eletrocromicos de óxido de tungstênio, através das medidas dos parâmetros η , τ e ΔDO . Os filmes foram depositados pela técnica dip coating, usando

uma solução precursora de HWO₃. As medidas foram realizadas em amostras preparadas segundo um planejamento fatorial fracionário 2⁴-1, de quatro variáveis e dois níveis. Os resultados mostraram que podem ser obtidos filmes de altas eficiências eletrocromicas (68cm²/C) com baixos tempos de resposta (10s).

2. Experimental

Os filmes foram depositado à partir da solução precursora HWO₃, obtida dissolvendo-se 1 g de WCl₆ em 20 ml de 2-propanol⁴. Usou-se como substratos, vidros previamente recobertos com um filme condutor de ITO (20Ω/) e, para as deposições a técnica dip coating, em um equipamento por nós construído⁵. Os substratos (~1,5cm²) foram puxados da solução a uma velocidade de 11,2cm/min, diretamente para o interior de um forno a 80oC para evaporação do solvente.

O efeito eletrocromico foi observado por um sistema experimental também por nós desenvolvido⁶. A densidade óptica dos filmes foi obtida através da medida da transmitância T de um feixe de laser em 632 nm, usando-se a expressão $DO = -\log T$. Elétrons e contra-íons Li⁺ foram inseridos pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronamperometria (CRA). Para isto, usou-se uma cubeta como cela eletroquímica com três eletrodos: um fio de Pt como eletrodo auxiliar, um de Ag como referência (2,72 V versus Li) e o substrato, vidro/ITO/filme, como de trabalho. O eletrólito usado foi uma solução 0,5 M de LiCLO₄ em carbonato de propileno, cujo intervalo de estabilidade eletroquímica é de -0,8 a +1,7 V versus Ag. Usou-se uma caixa de luvas com atmosfera de argônio seco para a preparação dos eletrólitos. As VC e CRA foram realizadas por meio de um potenciosato-galvanostato interfaceado, da Microquímica (MQPG-01).

A eficiência eletrocromica η foi calculada para o escurecimento do filme, quando da aplicação das VC (varredura catódica), medindo-se a variação provocada na densidade ótica ΔDO e a correspondente carga eletrônica inserida Δq . O correspondente tempo de resposta τ foi calculado medindo-se o tempo para a variação ΔDO , quando da aplicação de um pulso de potencial (CRA).

As amostras foram preparadas segundo um planejamento fatorial fracionário 2⁴-1, de quatro variáveis em dois níveis cada (atribuindo o sinal + ao nível superior e - ao nível inferior), como mostrado nas Tabelas 1 e 2 abaixo. O número de ensaios planejados foi então igual a 2⁴-1 = 8.

O número de mergulhos (NM), que corresponde a espessura do filme, foi escolhido como uma das variáveis do planejamento, pois existe na literatura indicações da dependência de DO com a espessura⁷. Além disto, estudos anteriores nestes filmes⁸, mostram também uma dependência de DO com sua morfologia (Mo), bem como com seu estado de oxidação (EO), onde o estado reduzido corresponde ao filme azul, obtido logo após sua deposição e o estado oxidado ao filme transparente, obtido pelo envelhecimento daquele, no ambiente, durante 10 a 20 dias. Assim, Mo e EO foram escolhidas como outras duas variáveis, sendo que o estado (+) de Mo corresponde a filmes policristalinizados, obtidos após um recozimento térmico a 400oC por 4 horas, e o esta-

do (-) a filmes amorfos. A descarga de hidrogênio, (DH), foi escolhida como uma outra variável, devido a observações experimentais prévias, onde verificamos que quando no estado reduzido (azul), os filmes podiam ser clareados sob a aplicação de potenciais anódicos, mesmo em “eletrólitos” sem o sal de lítio. Isto foi interpretado como decorrente da retirada de íons H⁺ do filme HWO₃. Assim, na Tabela 1, os dois níveis de DH correspondem à retirada (-), ou não (+), de íons H⁺, antes do início das medidas fotoeletroquímicas. Quando a amostra era descarregada dos íons H⁺, as subseqüentes medidas eletroquímicas eram realizadas após a troca do eletrólito.

Tabela 1. Variáveis do planejamento experimental e os dois níveis inferior (-) e superior (+).

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
NM - Número de mergulhos	3	5
Mo - Morfologia	amorfo	policristalino
EO - Estado de oxidação	reduzido	oxidado
DH - Descarga de H	sim	não

Tabela 2. Discriminação dos ensaios segundo o planejamento fatorial fracionário 2⁴-1, com as variáveis codificadas da Tabela 1.

Ensaio	NM	Mo	EO	DH
# 1	-	-	-	-
# 2	+	-	-	+
# 3	-	+	-	+
# 4	+	+	-	-
# 5	-	-	+	+
# 6	+	-	+	-
# 7	-	+	+	-
# 8	+	+	+	+

3. Resultados e Discussões

Os filmes obtidos com 3 e 5 mergulhos apresentaram uma espessura média de 1000 e 2500 Å, respectivamente, mas com variações correspondentes, de 500 e 1000Å, entre seus extremos. Os filmes recém depositados foram todos amorfos, quando observados pela técnica padrão de difratometria de raios-X.

A Fig.1 mostra os voltamogramas resultantes da aplicação de varreduras cíclicas (VC) de potenciais a 10mV/s, nos filmes obtidos com 5 mergulhos (ensaio #2, #6 e #8). Os voltamogramas para os filmes depositados com 3 mergulhos apresentam as mesmas características que estes, com exceção da densidade de corrente J, que é menor. Observa-se que os perfis das curvas JxV dependem da morfologia do filme: nos amorfos nota-se apenas um pico na densidade de corrente na varredura anódica (J>0), enquanto que nos policristalinos, aparece também um pico na varredura catódica (J<0). Eles podem ser resultantes de transições de fase estruturais, decorrentes da inserção iônica⁹. Além disto, verifica-se que a cinética de retirada dos íons Li⁺ é mais rápida nos filmes amorfos que nos cristalinos, já que em 0,4V a deinscrição está completa para os filmes amorfos, enquanto que para os cristalinos ela se prolonga até 0,9V.

Tabela 3 . Respostas obtidas para os parâmetros η , τ e ΔDO , no planejamento experimental da Tabela 1, excetuando-se os ensaios #3 e #4.

Ensaio	DO_f	DO_i	ΔDO	$\Delta\rho$ (mC/cm ²)	$\eta=\Delta DO/\Delta\rho$ (cm ² /C)	τ (s)
#1	0,316	0,0405	0,276	6,067	45,4	10,4
#2	0,509	0,0355	0,473	9,397	50,3	14,4
#5	0,2195	0,0096	0,201	10,610	18,9	12,6
#6	0,491	0,0107	0,480	7,112	67,5	14,0
#7	0,398	0,1500	0,248	5,913	41,9	46,2
#8	0,926	0,5322	0,394	8,053	48,9	75,6

Na Fig.1 é mostrada ainda uma curva típica da variação da transmitância óptica, decorrente da VC. Observa-se que o filme escurece na varredura catódica e clareia na anódica. Deste tipo de curva são calculadas as densidades ópticas DO, mostradas na Fig.3.

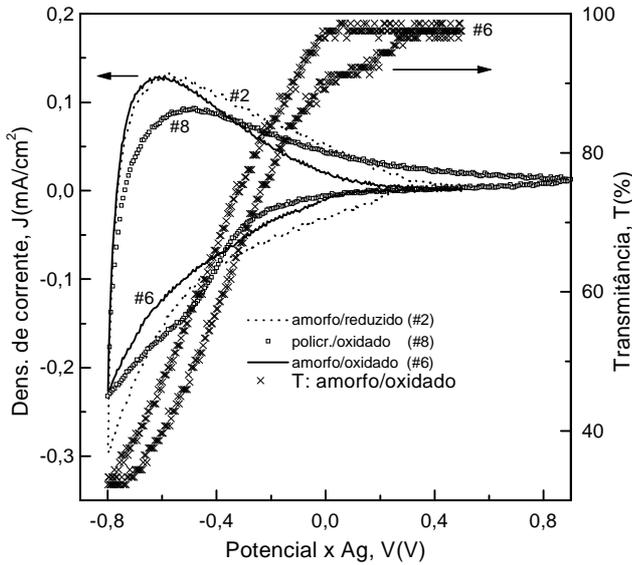


Figura 1 -Dependência da densidade de corrente J e da transmitância óptica T com o potencial V, para VC aplicadas em filmes de diferentes morfologias e estados de oxidação, obtidos com 5 mergulhos na solução HWO3.

A densidade de carga eletrônica, ρ , inserida e retirada num ciclo de voltametria, é obtida integrando-se no tempo a correspondente curva J x t da VC (t, tempo), como mostrado na Fig.2. Pode-se observar que ao fim da VC ρ é diferente de zero, indicando uma incorporação não reversível de pares elétrons-íons Li^+ . Todavia, os potenciais de equilíbrio após cada voltametria, deslocam-se na direção de potenciais anódicos e não catódicos, como esperar-se-ia deste fato.

A Fig.3 mostra a dependência de DO com o tempo e da correspondente densidade de carga ρ , em um ciclo completo de VC, para o caso especial dos filmes depositados com 5 mergulhos (#2, #6 e #8). Obtendo-se os valores de DO_i e ρ_i para o início das curvas DO x t e ρ_i x t, respec-

tivamente, e de DO_f e ρ_f no máximo destas curvas, a eficiência η é calculada como $\Delta DO/\Delta\rho = (DO_f - DO_i)/(\rho_f - \rho_i)$. Estes dados são mostrados na Tabela 3 acima.

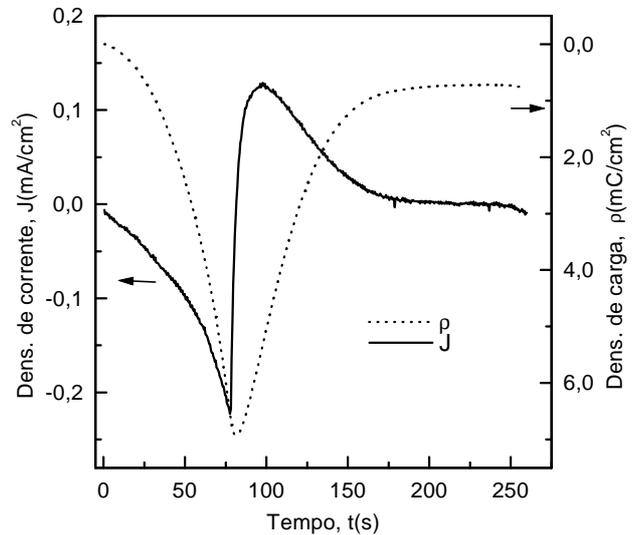


Figura 2 - Fig.2. Densidade de corrente J e a correspondente densidade de carga ρ , inserida e retirada durante a VC mostrada na Fig.1, para o filme amorfo oxidado. $\rho = \int J(t)dt$.

A Fig. 4 mostra uma curva típica usada para o cálculo do tempo de resposta, τ , para a transição do estado claro para o estado escuro: aplica-se um potencial anódico clareando o filme até seu valor T_{max} (DO_{min}), seguido de um pulso de potencial catódico escurecendo-o até T_{min} (DO_{max}). τ é então o tempo mínimo necessário para a transmitância variar entre T_{max} e T_{min} (ou entre DO_{min} e DO_{max}). Em todos os experimentos usou-se 1,0 V para o potencial anódico e -0,8 V para o catódico.

No planejamento mostrado na Tabela 2, os ensaios #3 e #4 não puderam ser executados, pois não é possível obter-se filmes policristalinos com o óxido no estado reduzido, como lá exigido. Assim, os dados foram obtidos para os ensaios mostrados na Tabela 3 acima.

Observa-se por esta tabela, que valores de DO_i para os filmes amorfos recém preparados (ensaios #1 a #6) são bem menores que para os policristalinos (ensaios #7 e #8), ou seja, os filmes não tratados termicamente são mais transparentes que aqueles tratados. Verifica-se também

que o tempo de resposta τ , para a transição entre o mínimo e máximo da DO (ou equivalentemente, o máximo e o mínimo da transmitância), é muito maior para os filmes policristalinos que para os amorfos. Observa-se ainda que a eficiência eletrocromica η , variou de 18,9 cm²/C (ensaio #5) a 67,5cm²/C (ensaio #6), mantendo-se no intervalo de 40 a 50cm²/C para os outros ensaios.

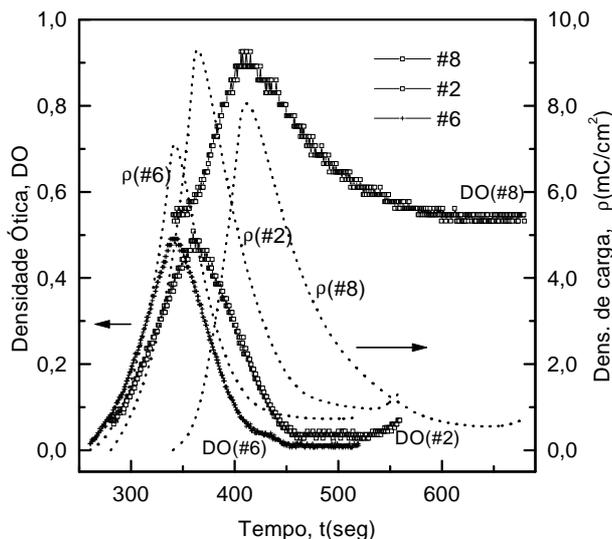


Fig.3. Variações nas densidades óticas DO e de cargas ρ , decorrentes das VC mostradas na Fig.1. (#2) e (#6) filmes amorfo reduzido e oxidado, respectivamente; (#8) policristalino.

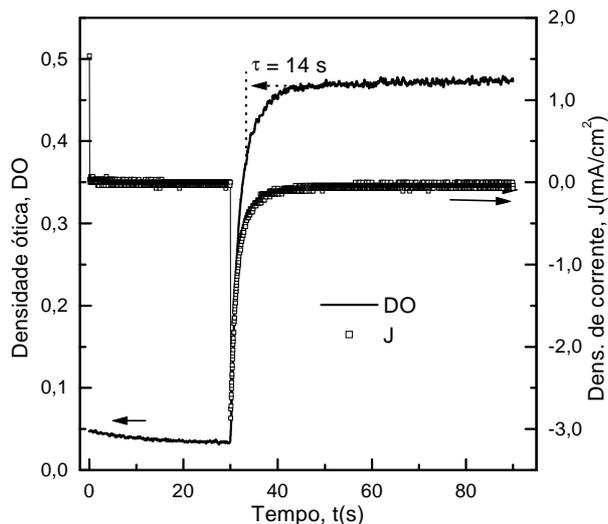


Fig.4. Variações na densidade de corrente J e na correspondente densidade ótica DO, devido a aplicação de um pulso de potencial, no filme amorfo oxidado obtido com 5 mergulhos.

Para calcular de forma quantitativa os efeitos causados pela mudança de nível das variáveis apresentadas na Tabela 1, sobre as respostas η , τ e ΔDO , foi necessário rearranjar o planejamento da Tabela 2, devido a exclusão

dos ensaios #3 e #4. Considerando-se que as melhores respostas foram obtidas com a variável EO no estado oxidado (+), a análise do planejamento fica restrita a quatro ensaios, mostrados na Tabela 4, que correspondem a um planejamento fatorial completo 2³⁻¹.

Tabela 4 . Planejamento para as variáveis NM, Mo e DH considerando a variável EO no estado fixo (+).

En-saio	NM	Mo	DH	ΔDO	$\eta = \Delta DO / \Delta \rho$ (cm ² /C)	τ (s)
#5	-	-	+	0,201	18,9	12,6
#6	+	-	-	0,480	67,5	14,0
#7	-	+	-	0,248	41,9	46,2
#8	+	+	+	0,394	48,9	75,6

Num planejamento fatorial o efeito principal de uma variável é definido como a mudança provocada em uma resposta devido a alteração no nível daquela variável, e é expresso como,

$$(efeito)_i = (\bar{y}_+) - (\bar{y}_-) \quad [1]$$

onde $(efeito)_i$ é o efeito da i-ésima variável na resposta desejada, e $(\bar{y}_+)_i$ e $(\bar{y}_-)_i$ são as respectivas respostas médias obtidas para os níveis superior (+) e inferior (-) da variável i . Os efeitos de interação são obtidos multiplicando-se os sinais das colunas da tabela de planejamento, para as variáveis envolvidas na interação¹⁰. Assim, na Tabela 5, o efeito principal de DH é igual ao efeito de interação entre as variáveis NM e Mo, representado como DH=NM×Mo.

A Tabela 5 contém os valores calculados dos efeitos das variáveis número de mergulhos, morfologia e descarga de hidrogênio, nas medidas de η , ΔDO e τ .

Tabela 5. Efeitos das variáveis NM, Mo e DH nas respostas de η , ΔDO e τ , calculados pela expressão [1].

Variáveis	η (cm ² /C)	ΔDO	τ (s)
NM	27,8	0,2125	22,4
Mo	2,2	-0,0195	47,6
DH = NM×Mo	-20,8	-0,0665	13,7

Observa-se por esta tabela, que η sobe em média 27,8cm²/C, quando NM passa de seu nível inferior (3 mergulhos) para o superior (5 mergulhos) e aumenta em 2,2cm²/C, quando a morfologia passa do seu nível inferior (amorfo) para seu nível superior (policristalino). Embora tenha sido obtido um valor significativo para o efeito de DH (20,8 cm²/C), não é possível afirmar se ele é devido ao efeito principal de DH, ou ao efeito de interação NM×Mo, uma vez que neste planejamento eles coincidem. Ou seja, pelo planejamento não é possível afirmar que a descarga de hidrogênio, isoladamente, seja ou não importante para a resposta de η . Todavia, observando-se os resultados da Tabela 4, verifica-se que quando NM aumenta de 3 para 5

mergulhos (de - para +), a variação na resposta de η é maior quando Mo está no estado amorfo (de 18,9 para 67,5cm²/C) que no policristalino (de 41,9 para 48,9cm²/C), sugerindo que o valor 20,8 seja devido ao efeito de interação entre NM e Mo.

A Tabela 5 mostra ainda, que a única variável que influencia significativamente a resposta de ΔDO é o número de mergulhos NM. Por outro lado, observa-se que o tempo de resposta τ , depende fundamentalmente da morfologia Mo do filme, aumentando em média 47,6 segundos, quando o filme passa de amorfo para cristalino. Observa-se também uma fraca dependência de τ com a espessura do filme (NM). Todavia, o efeito de DH isoladamente ou da interação de NM com Mo, parece não ser significativo sobre τ . Estes resultados estão diretamente ligados às cinéticas da reação eletroquímica de inserção eletrônica e do processo de absorção ótica, que ocorrem no fenômeno do electrocromismo.

4. Conclusões

A análise do planejamento experimental¹¹ usado para estudar os efeitos das variáveis: número de mergulhos (NM), morfologia (Mo), estado de oxidação (EO) e descarga de hidrogênio (DH), nas propriedades eletrocromicas: eficiência ótica (η), variação na densidade ótica (ΔDO) e tempo de resposta de escurecimento (τ), de filmes eletrocromicos de óxido de tungstênio, depositados à partir da solução HWO₃ pela técnica *dip coating*, mostrou que para filmes oxidados:

- a eficiência eletrocromica η , cresce com NM, desde que o filme esteja no estado amorfo,
- o tempo de resposta τ depende principalmente da morfologia Mo do filme, sendo que os menores valores foram obtidos para filmes no estado amorfo,
- a variação em DO depende somente da espessura do filme (NM).

De fato, observa-se pela Tabela 4 que o filme com maior valor médio de η (67,5cm²/C), maior intervalo de variação na DO (0,48) e um baixo tempo de resposta τ ,

ocorreu para a amostra preparada nas condições do ensaio #6, ou seja, para o filme depositado com 5 mergulhos, amorfo e inicialmente no estado oxidado (transparente). Convém ainda observar que o valor aqui obtido para η é superior aos indicados na literatura para filmes de óxidos de W depositados por métodos físicos, e iguais aos máximos de η para filmes depositados por métodos químicos.

O método estatístico de planejamento experimental aqui aplicado, mostrou-se então um poderoso instrumento para identificar e quantificar os efeitos das variáveis espessura, morfologia, estado de oxidação e descarga de hidrogênio, nas respostas eletrocromicas de filmes de óxidos de W obtidos da solução HWO₃.

5 . Referências

- 1 P. Delichere, P. Falaras and H. Hugott-Le Goff, Solar Energy Mater. 19, 323-333(1989).
- 2 S. F. Cogan, E. J. Anderson, T. D. Plante, and R. D. Rauh; Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr. 1016, 57-62(1988).
- 3 T. Yoshimura; J. Appl. Phys. 57, 911-919(1985).
- 4 C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, pg. 499-507, Elsevier, 1995.
- 5 M. a. Habib e D. Glueck; Solar Energy Materials 18, 127-141(1989)
- 6 J. Scarminio, A. Urbano, T. Chiaramonte e A. da Rocha, Resumo de Trabalhos, 20o CBRAVIC, 43(1999)
- 7 J. Scarminio e A. Urbano, Rev. Bras. de Apl. de Vácuo, (aceito para publicação em 03/2000)
- 8 B. Vuillemin e O. Bonke, Solid State Ionics 68, 257-267(1994)
- 9 J. Scarminio, J. Temporim, B. Gardes, A. Urbano e I. S. Scarminio, Anais do XI SIBEE, 459-461(1999)
- 10 L. H. M. Krings e W. Talen; Solar Energy Mater. Solar Cells 54, 27-37(1998)
- 11 B. de Barros Neto, I. Scarminio, R. E. Bruns, Planejamento e Otimização de Experimentos, §3.2 e §3.3, Editora da Unicamp, 1995.