

SISTEMA EXPERIMENTAL INTERFACEADO PARA O ESTUDO DE FILMES ELETROCRÔMICOS

J. Scarminio e A. Urbano

Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Física, Lab. FILMAT, 86.051-990 Londrina, Pr
scarmini@npd.uel.br

Palavras-chave: instrumentação, interfaccamento, intercalação eletroquímica, eletrocromismo, tensão mecânica.

RESUMO

Descreve-se um sistema experimental para medidas das propriedades ópticas, mecânicas e eletroquímicas de filmes eletrocromicos. O sistema consta basicamente de uma interface e um programa computacional dedicados, que gerenciam um potenciostato, o qual gera e aplica potenciais e correntes elétricas para promover a intercalação de íons Li^+ no filme, através de uma cela eletroquímica. Fotodetetores ópticos e de posição são usados para medir-se a variação na transmitância óptica e a tensão mecânica. A interface também lê as correspondentes respostas eletroquímicas, ópticas e mecânicas originadas pela intercalação iônica. Os dados obtidos podem ser salvos em ASCII para serem abertos em aplicativos de tratamento de dados e gráficos.

ABSTRACT

A system for measuring optical, mechanical and electrochemical properties of electrochromic thin film is described. The system comprises a computational interface and software that manages a potentiostat, which generates controlled potential and current signals, used to perform electrochemical intercalation of Li^+ ions and electrons into the film. The interface also reads the electrical potential from optical detectors used to measure change in the optical transmittance and mechanical strain of the film caused by the electrochemical intercalation. Acquired data saved in ASCII files can be further opened in data analysis software.

1. INTRODUÇÃO

Nos materiais eletrocromicos, a absorvância ou equivalentemente a densidade óptica (DO), pode ser alterada pela inserção de elétrons e íons em seu interior. Usando-se técnicas eletroquímicas, pode-se controlar a densidade das cargas inseridas e, desta maneira, modular a DO do material. Isto gera potenciais aplicações tecnológicas, e dispositivos eletrocromicos, como espelhos com refletância ou transmitância controladas, mostradores óticos, janelas com controle dinâmico da transmitância (janelas espertas), tem sido propostos e pesquisados. Dentre os materiais inorgânicos eletrocromicos, os óxidos de metais de transição tem sido os mais estudados e, variações de até 90% tem sido encontradas nas transmitâncias ópticas,

entre os seus estados claros e escuros¹.

No fenômeno do eletrocromismo ocorrem duas reações acopladas entre si: uma, eletroquímica, relacionada com os processos de transferência de íons e elétrons para o interior do material eletrocromico, e outra, relacionada com a correspondente variação provocada na DO do material. A reação eletrocromica generalizada é escrita como:



onde x é a concentração dos elétrons e^- e dos cátions I^+ (H^+ , Li^+ , Na^+ , etc.), que são inseridos no material eletrocromico ME, cuja DO num comprimento de onda λ , tem um valor genérico 0. Com a intercalação ele é transformado no composto I_xME , e como consequência, a DO altera-se para o valor 1. Observa-se experimentalmente que a variação $DO(1)-DO(0)$ é proporcional a x , e que a reação é reversível, ou seja, os íons intercalados podem ser retirados eletroquimicamente do material^{2,3}.

Na maioria das aplicações tecnológicas propostas, o material eletrocromico deve estar na forma de filmes finos, ou mesmo em multicamadas, como no caso das janelas espertas e painéis⁴.

Quando íons são inseridos no filme, uma tensão mecânica (σ) é gerada devido ao aumento restringido de seu volume. Esta restrição ocorre devido a adesão do filme ao seu substrato⁵. A tensão gerada pode ser suficiente para romper o dispositivo eletrocromico⁶, principalmente porque, em sua maioria, eles operam em ciclos de carga e descarga iônica.

Mostramos neste artigo a descrição de um sistema experimental, por nós projetado e construído, para o estudo do eletrocromismo em filmes finos. O sistema é fundamentalmente a automação e melhoria de um equipamento semelhante que construímos em 1989⁷. Descreve-se as técnicas eletroquímicas empregadas para a inserção e retirada de íons do material eletrocromico, e os métodos de medidas das variações acarretadas na densidade óptica, na tensão mecânica e nas respostas eletroquímicas do filme. No sistema proposto todas as medidas são simultâneas e *in situ* e são gerenciadas por um microcomputador, através de uma interface e programa computacional dedicados.

2. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

2.1. Descrição geral

Na Fig. 01 vê-se o diagrama geral do sistema projetado: o filme eletrocromico a ser analisado é colocado em uma cela eletroquímica, com uma solução eletrolítica contendo os íons que se deseja intercalar e três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET), um contraeletrodo (CE) e um eletrodo de referência (ER). Um potenciostato/galvanostato aplica, entre o ET (o filme) e o contraeletrodo (CE), sinais controlados de potencial ou de corrente. Com isto, pode-se promover a inserção dos íons e elétrons para o interior do filme, ou a retirada destes, se já intercalados. A resposta eletroquímica, na correspondente forma de corrente ou potencial, é lida, respectivamente, entre os eletrodos ET e CE ou entre ET e ER. O feixe de um laser semiconductor incidindo perpendicularmente ao filme, permite medir-se a variação provocada na transmitância óptica relativa e também a tensão mecânica do filme, decorrentes da intercalação. A transmitância é obtida pelo sinal gerado em um fotodiodo, pelo feixe do laser transmitido através do filme. A tensão mecânica é calculada por meio de dois potenciais de um fotodetector de posição bipolar, gerados pelo feixe do laser proveniente da reflexão sobre o substrato do filme. Os quatro sinais analógicos gerados, (um para a transmitância, dois para a tensão mecânica e um para a resposta eletroquímica), são enviados para uma estação de aquisição e controle de dados e sinais. Descrevemos a seguir, separadamente, cada unidade do sistema experimental.

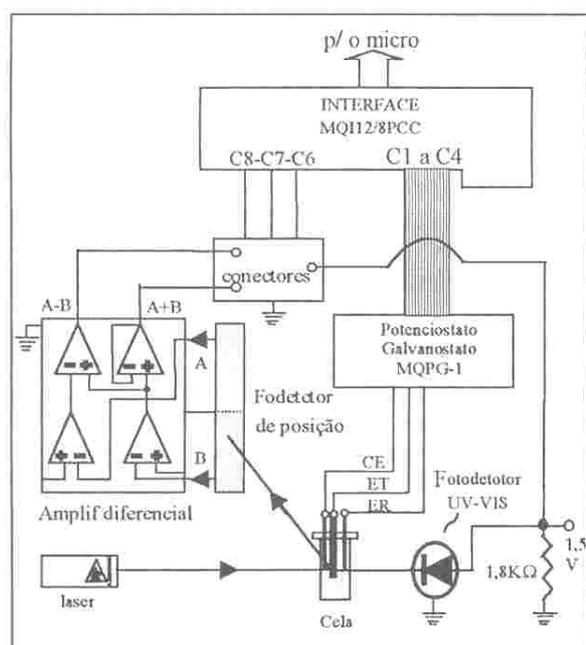


Fig.01. Diagrama do sistema experimental projetado e construído para medidas em filmes eletrocromicos: a interface controla o potenciostato/galvanostato e lê os sinais elétricos provenientes da cela eletroquímica e dos fotodetectors de luz e de posição.

2.2. Aquisição de dados e controle do experimento

Para a aquisição de todos os sinais analógicos gerados no experimento, bem como a geração e controle dos potenciais e correntes aplicados na cela eletroquímica, utilizou-se a "Estação de Dados Microquímica: Sistema para Eletroquímica". Ela consiste do potenciostato MQPG-1, da interface MQ112-8PCC que gera e adquire sinais analógicos e digitais, e do programa computacional aplicativo MQPGT3, que gerencia a interface e o potenciostato.

Potenciostato: O potenciostato MQPG-1 tem como função básica fornecer à cela eletroquímica a potência e compliância necessárias para garantir a aplicação do potencial ou corrente, programada na interface MQ112/8PCC, bem como, converter o sinal de corrente ou tensão gerados na cela, em sinais de tensão proporcionais à escala escolhida (± 5 ou ± 10 V). O potenciostato contém ainda as conexões para os três eletrodos (ET,CE,ER) da cela eletroquímica⁸.

Interface: a interface MQ112/8PCC possui 8 canais bipolares de entradas analógicas, 1 saída analógica e 24 canais de entradas e saídas digitais programáveis. Dos 8 canais de entradas analógicas, 3 deles são livres para a aquisição de sinais externos, e são usados em nosso sistema para adquirir um sinal do fotodetector (C6 - para medida da transmitância) e dois sinais do detetor de posição (C7 e C8 - para medidas da tensão mecânica), Fig.01. A interface opera com um conversor A/D de 12 bits em um microcomputador do tipo IBM-PC-AT. Suas especificações técnicas são detalhadas no manual do fabricante⁹.

Programa aplicativo: o programa computacional MQPGT3 gerencia a interface MQ112/8PCC, que por sua vez, opera o potenciostato e os 3 terminais de entradas analógicas externas descritos acima. Ele foi desenvolvido em ambiente DOS como um aplicativo para experimentos de eletroquímica e permite gerenciar a aplicação de potenciais ou correntes sobre uma cela eletroquímica e a leitura das correspondente resposta da cela, em correntes ou potenciais. No total são cinco modos de operação, sendo que para cada um deles, os 3 canais auxiliares (C6, C7 e C8) podem ser sempre ativados simultaneamente, para a leitura de potenciais externos.

O programa gera dados tabulados na extensão DAD que podem ser salvos em ASCII (extensão TXT), permitindo então serem abertos em programas aplicativos de tratamentos de dados. Detalhes das operações do programa são obtidos no manual do fabricante¹⁰.

2.3. Medidas da transmitância e densidade óptica

Para a medida das variações nas transmitâncias ópticas dos filmes eletrocromicos, usou-se um laser semiconductor de 632,8 nm de foco ajustável (LMD145, 5mW, Imatronic), e um fotodiodo de silício (UV-250BQ, EG&G) como fotodetector. Na Fig.01 vê-se o

circuito elétrico utilizado para a medida da intensidade do sinal do fotodiodo, que é polarizado com uma tensão de $V_s=1,5V$. A fotocorrente gerada, proporcional à intensidade do feixe de laser incidente no fotodetector, é medida na forma da queda de tensão sobre um resistor de carga R_c igual a $1,8 K\Omega$. A linearidade da fotocorrente com a intensidade do feixe do laser foi experimentalmente verificada por meio de filtros com transmitâncias relativas padronizadas. Quando necessário, um filtro de intensidade era usado na saída do laser. A transmitância T e a densidade óptica DO são calculadas pelas expressões,

$$T = \frac{I - I_0}{I_{ref} - I_0}, \quad [2a] \quad \text{e} \quad DO = -\log T, \quad [2b]$$

onde I é o valor da tensão medida no resistor R_c , com o feixe do laser transmitido através do filme, I_0 é o valor da tensão medida no escuro ($T=0\%$), obtida bloqueando-se o feixe do laser sobre o fotodiodo e I_{ref} o valor da tensão em R_c no claro ($T=100\%$), obtida incidindo-se o feixe do laser através da cela+eletrolito.

Os sinais I_0 e I_{ref} são obtidos de uma curva de calibração prévia. O sinal I é medido continuamente através do canal C6 da interface. Os valores de T e da DO são calculados posteriormente à realização do experimento, pelas equações [2a] e [2b], de posse dos valores I_0 e I_{ref} .

2.4. Medida da tensão mecânica

A tensão mecânica gerada com a inserção de ions no filme electrocrômico é obtida por uma técnica por nós empregada para medir a tensão mecânica gerada na deposição de filmes finos¹¹: usando-se substratos flexíveis na forma de tiras longas, parte da tensão gerada na intercalação será relaxada pela deformação esférica do conjunto filme-substrato. Pode-se mostrar que após a inserção de uma quantidade q de carga iônica, a tensão σ_q residual, armazenada no conjunto é dada por,

$$\sigma_q = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t} \left(\frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_0} \right) \quad [3]$$

onde, E_s , ν_s , t_s e t são, respectivamente, o módulo de Young, a razão de Poisson e a espessura do substrato. t é a espessura do filme. R_0 e R_q são, respectivamente, o raio de curvatura esférica do conjunto filme-substrato antes e após a intercalação da carga q ¹¹. A tensão σ é então calculada medindo-se os raios R_q e R_0 , e conhecendo-se os valores dos outros parâmetros.

Para obter-se a variação $\Delta(1/R)$ das curvaturas, incide-se um feixe de laser sobre o conjunto filme-substrato e observa-se o feixe refletido. Após a intercalação de uma carga iônica q , o feixe se desviará de um valor y_q sobre um anteparo colocado a uma distância d , (que no sistema em descrição é o fotodetector de posição, Figs. 01 e 02). O conjunto filme-substrato se desvia de um ângulo $\Delta\theta_q$, Fig. 02. Pode-se facilmente mostrar que,

$$\frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_0} = \Delta \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{y_q}{2ds} \cong \frac{\Delta\theta_q}{2s} \quad [4]$$

onde s é o comprimento livre do conjunto filme-substrato. $\Delta(1/R)$ é então obtido medindo-se y_q e conhecendo-se os parâmetros geométricos d e s .

Para medir-se o deslocamento y utilizamos um fotodetector de posição bipolar de eixo único (LSC-300, da UDT). Nas Figs. 01 e 02 é mostrado o processo utilizado: parte do feixe do laser que incide sobre o filme, para a medida da DO , é refletido no substrato e dirigido para o sensor de posição, onde duas fotocorrentes A e B são geradas.

Para detectar estas fotocorrentes construímos um amplificador diferencial, que fornece duas tensões de saída: $A-B$, e $A+B$. Estas tensões são lidas pelos canais C7 e C8 da interface, Fig.01. Para eliminar erros nas medidas de y , provenientes de flutuações na intensidade do laser usamos a razão $r=(A-B)/(A+B)$.

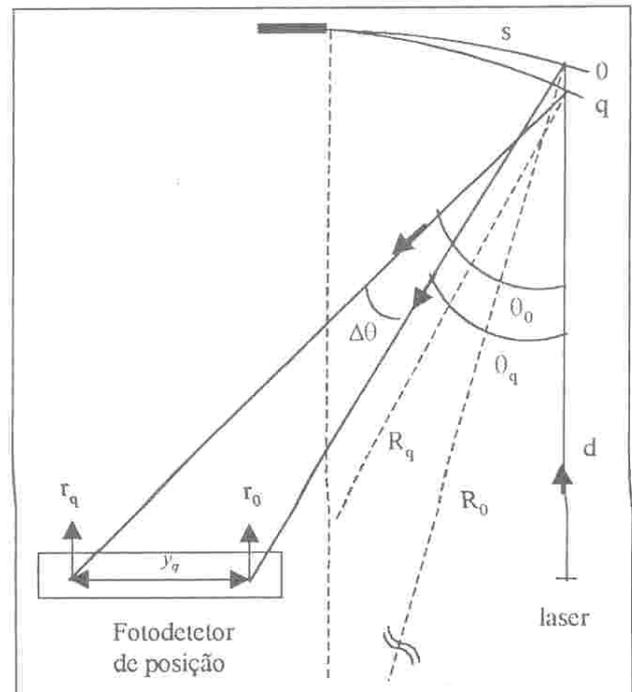


Fig.02. Parâmetros geométricos para um feixe de laser refletido sobre um filme e incidindo sobre um fotodetector de posição, antes e após a intercalação de uma carga iônica q .

A relação entre a razão r e o deslocamento y é obtida calibrando-se o fotodetector de posição antes de cada experimento. Isto é feito deslocando-o manualmente na vertical por meio de um micrômetro de precisão, com o feixe de laser refletido-se no substrato mantido estático.

Para um fotodetector de posição, a fotocorrente gerada por um sinal ótico que se movimenta unidirecionalmente sobre ele (ou o correspondente potencial sobre um resistor), é diretamente proporcional ao deslocamento do sinal. Pode-se então escrever,

$$dy = [dy/dr]_{cal} \cdot dr \quad [5]$$

onde $[dy/dr]_{cal}$ é o coeficiente angular da reta de calibração y versus r .

Integrando-se a equação acima entre os limites r_o e r_q , respectivamente o valor de r com o filme sem cargas intercaladas e com q cargas intercaladas, obtêm-se para o deslocamento linear y_q e para o deslocamento angular $\Delta\theta_q$:

$$y_q = (r_q - r_o) \cdot \left[\frac{dy}{dr} \right]_{cal}, \quad [6a] \quad \text{e} \quad \Delta\theta_q \cong \frac{y_q}{d}, \quad [6b]$$

Desta forma, a expressão [3] usada para o cálculo da tensão σ_q fica igual a,

$$\sigma_q = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t} \frac{1}{2ds} (r_q - r_o) \cdot \left[\frac{dy}{dr} \right]_{cal} \quad [7]$$

2.5. Intercalação iônica e respostas eletroquímicas

A inserção ou retirada de íons no, ou do, filme electrocrômico, é uma eletrólise realizada por meio de um potenciostato, aplicando-se potenciais ou correntes à cela eletroquímica, cujo eletrólito sólido ou líquido, deve conter o íon a ser intercalado.

Nos experimentos de electrocromismo, podem ser usados os seguintes modos de operação do potenciostato: aquisição de corrente versus potencial, onde uma pré-programada varredura de potencial na forma de onda triangular, é mantida entre os eletrodos ET e ER através de um auto-ajuste contínuo da corrente da cela (técnica conhecida como voltametria cíclica, VC). O modo corrente versus tempo, onde o potencial controlado é mantido constante entre os eletrodos ET e ER e é medida a corrente entre ET e CE, necessária para manter o potencial estabelecido (técnica de cronoamperometria); e ainda o modo de aquisição potencial versus tempo sob corrente controlada, pelo qual uma corrente constante é mantida entre os eletrodos ET e CE, medindo-se como resposta o potencial gerado entre os eletrodos ET e ER (técnica de cronopotenciometria).

3. APLICAÇÃO E RESULTADOS

Como uma aplicação do sistema experimental desenvolvido, mostramos abaixo os resultados de um experimento típico, onde o efeito electrocrômico foi observado em filmes finos amorfos de óxido de V depositado pela técnica de *sputtering* reativo, em um plasma de Ar/O₂, a partir de um alvo de V metálico. Como substratos, foram usadas tiras de laminulas de vidro Corning ($t_s=0,15$ mm, $E_s=7,0 \times 10^{10}$ N.m⁻², $\nu_s=0,22$, comprimento=30,0 mm e largura=3,0 mm), recobertas com um filme condutor de óxido de Sn ($R_{\square}=20,6$ Ω). Como CE foi usado um fio de Pt (0,5 mm), como ER um fio de Ag (1,0 mm) e como eletrólito usou-se uma solução 0,5 M de

LiClO₄ em carbonato de propileno. A distância d da Fig.02 foi de 0,6 m. Após a montagem do filme na cela eletroquímica obteve-se $s=25,0$ mm (comprimento livre do conjunto filme-substrato).

Nesta aplicação, as intercalações e deintercalações dos íons Li⁺ foram feitas usando-se a técnica de VC, varrendo-se o potencial a uma taxa de 10 mV/s, à partir do potencial de equilíbrio da cela igual a +0,56 V, até o potencial catódico de -0,70 V, invertendo para o potencial anódico de +1,00 V e retornando ao potencial de +0,56 V. Os resultados obtidos são mostrados nas Figs. 04, 05 e 06 abaixo.

3.1. Curvas de Calibração

As Figs. 03a e 03b mostram as curvas de calibração da transmitância em 632,8 nm e da tensão mecânica, respectivamente. Obteve-se potenciais iguais a +1,68 V e -0,05 V para os valores de I_{ref} e I_o , usados no cálculo de T e DO pelas expressões [2a] e [2b]. Na calibração da tensão mecânica, o fotodetector foi deslocado manualmente em incrementos de 2,25 mm (valor de y entre patamares sucessivos da curva em escada, Fig. 03b). O gráfico de y versus r para cada patamar fornece uma reta (círculos na Fig. 3b), cujo inclinação foi igual a $[dy/dr]_{cal}=13,98$ mm. Este valor foi utilizado para os cálculos de σ_q , equação [7] e no dos deslocamentos, y_q e $\Delta\theta_q$, nas equações [6a] e [6b]. O valor de r_o , obtido da coluna dos dados de r no instante $t=0$, foi igual a -0,05789.

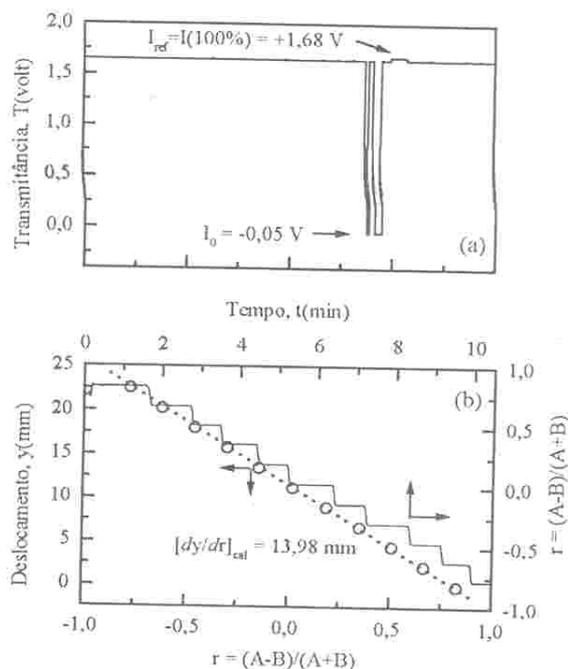


Fig.03. Curvas de calibração do fotodiodo para medidas da transmitância óptica T (a), e do fotodetector de posição para medidas da tensão mecânica σ (b). Os pontos da reta correspondem aos valores de r e y de cada degrau da curva em escada.

3.2. Medidas eletroquímicas e ópticas

A Fig. 04 mostra os resultados das reações eletroquímicas e electrocrômicas geradas na cela $V_2O_5/Li^+/Pt$, decorrentes da VC aplicada.

Na Fig. 04a mostra-se o potencial aplicado e a correspondente densidade de corrente eletrônica gerada, ambos descritos em função do tempo. Observa-se que quando o potencial se desloca do equilíbrio (+0,56 V) até o potencial de inversão da VC em -0,70 V, uma corrente catódica é gerada, o que significa que ocorre uma reação de redução no eletrodo de V_2O_5 , correspondendo a uma inserção de íons Li^+ e de elétrons neste eletrodo, ou seja, a reação eletroquímica [1] se processa da esquerda para a direita. A densidade de carga inserida nesta varredura é cerca de $0,23 \text{ mC/cm}^2$, como pode ser visto pela Fig. 04b. O efeito electrocrômico associado a esta reação eletroquímica corresponde ao escurecimento do filme, cuja absorvância, ou DO, aumenta de 0,004 para 0,020, como se observa na Fig. 04b.

Revertendo-se o potencial em -0,70 V e varrendo-o até +1,00 V à taxa de 10 mV/s , observa-se que a densidade de corrente catódica, J , diminui, anulando-se em -0,32 V, tornando-se positiva (anódica) à partir daí, Fig 04a. Isto significa que a taxa de inserção de íons e elétrons diminui até anular-se em -0,32 V. A partir deste potencial até o limite de +1,00 V, a reação [1] ocorre da esquerda para a direita, ou seja, dá-se início ao processo de deintercalação dos íons Li^+ e dos elétrons inseridos.

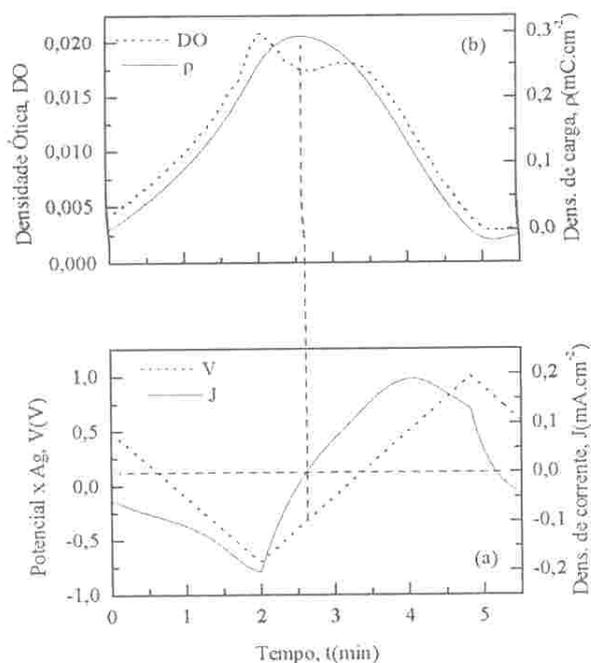


Fig.04. Respostas ópticas e eletroquímicas decorrentes da aplicação de uma VC na cela $V_2O_5/Li^+/Pt$: (a) potencial aplicado pela VC e a densidade de corrente eletrônica J gerada, (b) correspondente variação provocada na densidade óptica DO, e a densidade de carga eletrônica ρ intercalada e deintercalada no filme.

Observa-se ainda pelas Figs. 04a e 04b, que o máximo da densidade de carga ρ , cerca de $0,30 \text{ mC/cm}^2$, ocorre quando $J=0$ e em -0,32 V. Os resultados mostram então que existe uma correlação direta entre a variação na DO com a quantidade de carga intercalada.

3.3. Medidas dos deslocamentos y e $\Delta\theta$ e da tensão mecânica.

A Fig. 05 mostra os resultados dos deslocamentos linear y e angular $\Delta\theta$, resultantes da VC aplicada, calculados pelas expressões [6a] e [6b], depois de ter sido obtida a curva de calibração do fotodetector de posição, Fig. 03b.

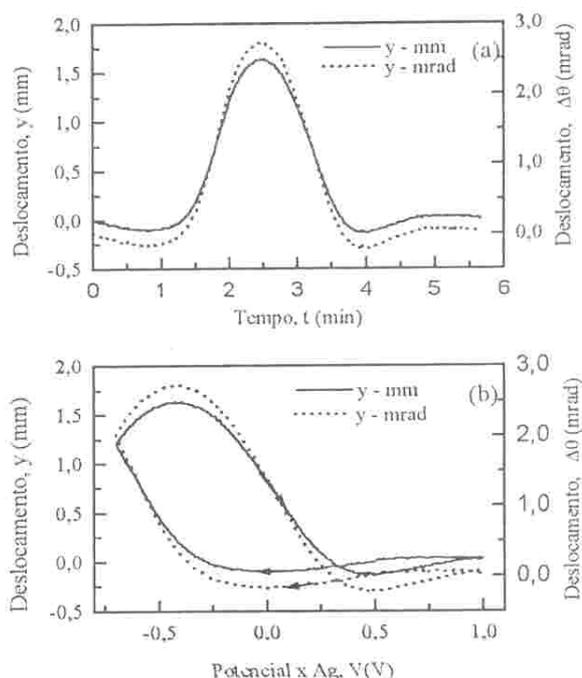


Fig.05. Dependência do deslocamento linear y e angular $\Delta\theta$, com o tempo (a) e com o potencial aplicado (b) na intercalação e deintercalação eletroquímica de íons Li^+ no eletrodo de V_2O_5 .

A Fig. 05a mostra que o feixe do laser deslocou-se sobre o fotodetector numa direção, atingiu um valor máximo, e retornou simetricamente à posição inicial.

A Fig. 05b mostra que os valores de y e $\Delta\theta$ aumentam quando o potencial do ET é varrido entre o equilíbrio e -0,70 V. Pela montagem experimental usada, o aumento nos deslocamentos significa que, observado pela face do filme, o conjunto filme-substrato torna-se cada vez mais convexo, ou seja, o raio de curvatura do conjunto vai diminuindo, equação [4]. Isto só é possível se ocorrer uma expansão do volume do filme durante a varredura do potencial. Conclui-se que íons Li^+ estão sendo inseridos no filme, como já inferido pelas análises das reações eletroquímicas em §3.2. Na continuidade da varredura, os deslocamentos atingem um valor máximo, em seguida diminuem de valores, retornando a zero. Este estágio

corresponde à retirada dos íons inseridos. Seria de se esperar que o valor máximo para os deslocamentos y e $\Delta\theta$ correspondessem à máxima carga intercalada ρ . Surpreendentemente isto não se verifica, como pode ser observado na Fig. 06a abaixo, onde os máximos de y e ρ estão defasados. Uma possível explicação para este resultado, pode ser o fato que a curva y versus t reflete a cinética da intercalação dos elétrons no filme, enquanto que a curva ρ versus t reflete a cinética da intercalação dos íons Li^+ , cujo coeficiente de difusão no filme é menor que o dos elétrons.

A Fig. 06b mostra a dependência da tensão mecânica σ , calculada pela expressão [7], com a densidade molar ou de carga intercalada e deintercalada. Observa-se que tensões da ordem de 10^7 a 10^8 N.m^{-2} são desenvolvidas no filme, em decorrência da inserção eletroquímica dos íons Li^+ .

Definindo a sensibilidade como três vezes o ruído, encontramos para o deslocamento y o valor de $10\mu\text{m}$. Todavia, este resultado depende muito das condições do experimento.

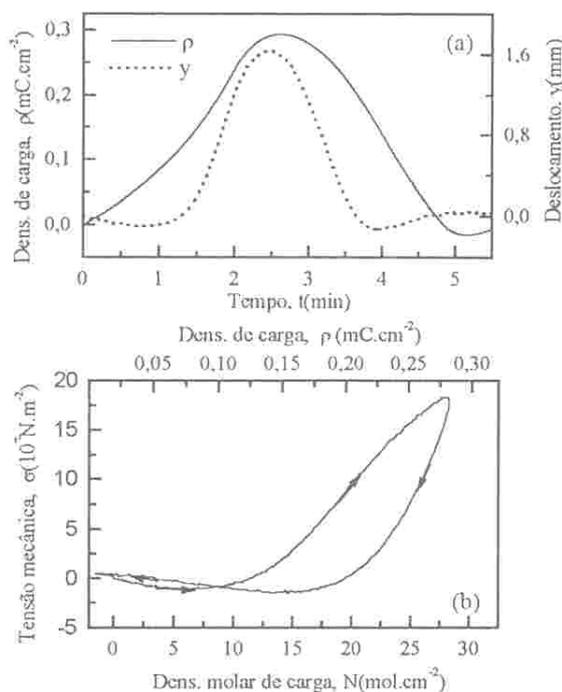


Fig.06. Variação da densidade de carga e do correspondente deslocamento y em função do tempo (a), e a tensão mecânica gerada em função da densidade de carga intercalada e deintercalada (b).

4. CONCLUSÕES

O sistema experimental projetado e construído mostrou-se altamente adequado para estudos de filmes eletrocromicos. Algumas de suas características devem ser ressaltadas:

- as medidas das respostas eletroquímicas, da transmitância (ou DO) e da tensão mecânica são realizadas *in situ* e simultaneamente,
- todas as respostas são obtidas como dados numéricos tabelados, o que permite tratamentos matemáticos posteriores,
- até onde sabemos os métodos propostos para a calibração do fotodetector de posição e para o cálculo da tensão mecânica (equação [7]) são originais,
- o método proposto para a calibração do fotodetector de posição é bastante preciso, pois baseia-se no cálculo da inclinação de uma interpolação linear de muitos pontos e alta correlação,
- a montagem experimental proposta para a medida do desvio do feixe sobre o fotodetector de posição, permite uma boa resolução. Assim, é de se esperar que se ocorrerem pequenas alterações estruturais no filme, decorrentes da intercalação, elas serão detectadas.

Atualmente estamos usando o sistema experimental descrito neste trabalho, no estudo das propriedades eletrocromicas de filmes finos de HWO_3 ¹².

5. REFERÊNCIAS

- [1] Granqvist, C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, (1995)
- [2] Schöllhorn, R; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 983-1003 (1980)
- [3] Ref. 1, p. 175-192
- [4] Coleman, J. P.; Lynch, A. T.; Madhukar, P.; Wagenknecht, J. H; *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **56**, 495-418 (1999)
- [5] Scarminio, J.; Estrada, W.; Andersson, A; Gorenstein, A e Decker, F.; *J. Electrochem. Soc.* **139**(5), 1236-1239 (1992)
- [6] Scarminio, J.; Moehlecke, S.; *Rev. Bras. de Apl. de Vácuo* **9**(1), 62-64 (1990)
- [7] Scarminio, J.; Sahu, S. N. e Decker, F.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **22**, 755-757 (1989)
- [8] Manual de operação: *Estação de Dados Microquímica: Sistema para Eletroquímica*, parte 1 – Descrição do Equipamento; Microquímica
- [9] Manual de operação: *Sistema de Aquisição de Dados e Controle MQI12/8PCC*, Microquímica
- [10] Manual de operação: *Estação de Dados Microquímica: Sistema para Eletroquímica*, parte 2 – Descrição do Programa; Microquímica
- [11] Scarminio J., S. Moehlecke; *Rev. de Física Aplicada e Instrum.*; **3**(4), 290-299 (1988)
- [12] Scarminio, J.; Urbano, A.; Gardes, B.; *Mat. Chem. Phys.* **61**, 143-146 (1999)