

ELETROCROMISMO E FOTOCROMISMO EM FILMES FINOS DE SUBÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO

J. Scarminio

Univ. Est. de Londrina, Depto. de Física, 86.051-970 Londrina, Pr

A. Lourenço

Unicamp, FEM/DEMA, 13.083-970 Campinas, SP

RESUMO

Filmes finos de subóxidos de molibdênio de várias estequiometrias, preparados por "sputtering" reativo em atmosfera de O_2 , mostram diferentes espectros de transmitância. A eficiência óptica aos fenômenos de eletrocromismo e fotocromismo, observados nestes óxidos, depende de suas composições e cresce na direção dos filmes estequiométricos. Verifica-se ainda que o efeito fotocromico é função do ambiente químico onde o filme é irradiado. Discute-se um modelo onde as respostas eletro e fotocromicas dependem dos estados de oxidação do Mo e consequentemente da composição dos óxidos.

1. INTRODUÇÃO

O óxido de molibdênio, assim como óxidos de outros metais de transição, pode formar vários subóxidos estáveis à temperatura ambiente, com diferentes propriedades físicas e químicas [01]. A condutividade eletrônica, por exemplo, pode variar de isolante para os óxidos estequiométricos, a metálica, para aqueles altamente subestequiométricos (baixa concentração relativa de oxigênio), passando por óxidos semicondutores, para os de estequiometria intermediária. Da mesma forma, as propriedades ópticas destes óxidos dependem de sua composição.

Além disto, muitos deles apresentam também condutividade eletrônica e iônica, que permite a formação de compostos de intercalação pela inserção de íons no interior do óxido. Esta reação em estado sólido é acompanhada por mudanças nos estados eletrônicos do óxido e consequentemente nas propriedades físicas do composto [02].

Dois fenômenos bastante conhecidos em filmes de óxidos de Mo, referem-se às alterações nas propriedades óticas pela aplicação de um campo elétrico externo ou pela irradiação com luz UV, fenômenos estes conhecidos como eletrocromismo e fotocromismo, respectivamente [03,04].

Todavia, a quase totalidade dos estudos sobre estes dois fenômenos nos óxidos de Mo, tem sido feitos em filmes com composições fixas. Até onde sabemos, não existem trabalhos em filmes de diversos subóxidos, explorando as respostas diferenciadas que certamente estes filmes apresentam em função de sua composição. Por outro lado, filmes do tipo MoO_x de qualquer estequiometria x (com $0 < x \leq 3$), podem facilmente ser obtidos através da técnica de "sputtering" reativo, variando-se o fluxo relativo dos gases do plasma Ar e O_2 [05].

Neste trabalho, apresentamos as respostas ópticas aos fenômenos de eletrocromismo e fotocromismo em filmes de

óxidos de Mo de várias estequiometrias. Observamos que as eficiências ópticas nos dois fenômenos dependem da composição dos óxidos e em particular no fotocromismo, depende também do meio químico em que o filme está, quando irradiado. Mais ainda, os resultados obtidos sugerem que a variação nos estados de oxidação do Mo no óxido, é o mecanismo físico responsável pelas alterações nas densidades ópticas observadas nas três situações: em óxidos subestequiométricos, em óxidos submetidos a campos elétricos e naqueles irradiados com radiação UV.

2. EXPERIMENTAL

Os filmes foram depositados por "sputtering" RF reativo em atmosfera de Ar e O_2 , usando-se Mo metálico como alvo. Como substratos (não aquecidos) usou-se vidro Corning com e sem cobertura de um filme de ITO ($R_s=20\Omega$). Os subóxidos de Mo foram obtidos variando-se o fluxo de O_2 ($\Phi(O_2)$) de 2,5/3,0/4,0 e 5,0 cm^3/min (padrão), e ajustando o fluxo de Ar para obter-se uma pressão constante na câmara igual a $7,0 \times 10^{-3} mbar$. As espessuras dos filmes variaram entre 3500 a 4000 Å, com os substratos num tamanho padrão de 2,5x1,2 cm.

Nas medidas ópticas utilizou-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer $\lambda 9$, operado na faixa de 300 a 2500 nm, com os dados coletados num microcomputador interfaceado. Nos experimentos de eletrocromismo usou-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, tendo um fio de platina como CE (contra eletrodo) e um eletrodo Ag/AgCl como referência. Uma solução 1,0M de $LiClO_4$ em carbonato de propileno foi usada como eletrólito. Um potenciostato/galvanostato PAR 273 foi usado para aplicar correntes de anódicas e catódicas de 100 μA por 120 segundos entre o CE e o filme. Antes da intercalação de íons Li^+ nestas condições, a amostra era submetida a vários ciclos galvanostáticos de 100 μA /50s. Eram então aplicadas as correntes catódicas e anódicas, cada uma dela seguida por medidas da transmitância.

Nos experimentos de fotocromismo os filmes foram irradiados com radiação UV, de uma lâmpada de Hg de baixa pressão de 125w, colocada a uma distância de 7,0 cm da amostra, em atmosfera de ar e vácuo ($\sim 10^{-2} mbar$); após o qual era medida a transmitância. Para estes experimentos os filmes foram depositados sobre vidro Corning sem o filme de ITO.

3. RESULTADOS

As Figs. 1 a 3 mostram a transmitância para filmes de

óxidos de Mo de composição variável (Fig.1), intercalados e deintercalados eletroquimicamente com íons Li^+ (Figs.2) e irradiados com radiação UV (Fig.3). As Figs. 2 e 3 são as respostas eletrocromáticas e fotocromáticas para os filmes de diferentes estequiometrias da Fig.1.

Observa-se pela Fig.1 que todos os óxidos mostram uma larga banda de absorção de 550nm até o infravermelho próximo, com um pico na transmitância em torno de 450nm, conferindo então a cor azul característica destes óxidos. À medida que o fluxo de O_2 aumenta, a intensidade e largura da banda diminui, ou seja, a transmitância aumenta. As amostras depositadas com fluxos de oxigênio de 4,0 e 5,0 cm^3/min são transparentes e as com fluxo igual a 2,5 cm^3/min são azuis.

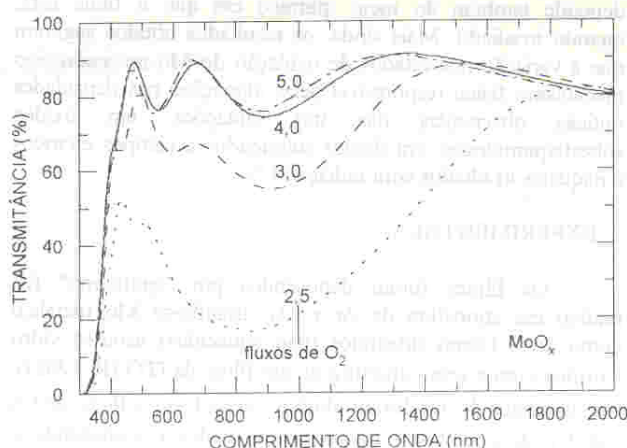


Fig.1 - Transmittâncias para filmes de óxidos de Mo de espessuras iguais a 3500Å, depositados por "sputtering" reativo com diferentes fluxos de O_2 . Fluxos em cm^3/min .

Espectros de difração de raios-X mostram que todos os óxidos obtidos nas condições descritas são amorfos. Os filmes depositados com $\Phi(\text{O}_2)=2,5\text{cm}^3/\text{min}$ são condutores e os depositados com $\Phi(\text{O}_2)=4,0$ e $5,0\text{cm}^3/\text{min}$ são isolantes.

Nos experimentos de eletrocromismo, Fig.2, observou-se que íons Li^+ podem ser reversivelmente intercalados dando origem a estados ópticos claros (C) com a entrada de íons (redução) e escuros (E), com a saída de íons (oxidação).

Observa-se ainda, que a variação da transmitância, ΔT , entre os estados C e E, para as mesmas condições de intercalação (carga elétrica e tempo), depende da composição do óxido, como pode ser observado pelas Figs. 2a e 2b, para filmes depositados com $\Phi(\text{O}_2)=3,0$ e $4,0\text{cm}^3/\text{min}$, respectivamente. É interessante observar que os espectros do estado E diferem muito pouco para estes dois óxidos.

A Tabela 1 mostra os valores de ΔT a 550 e 800nm. Pode-se verificar que os filmes mais estequiométricos tem eficiência eletrocromática maior. A forte dependência das respostas eletrocromáticas é verificada nos filmes depositados com $\Phi(\text{O}_2)=2,5\text{cm}^3/\text{min}$, onde nenhuma alteração é observada com relação ao espectro original CD, após a aplicação de correntes anódicas e catódicas. Por outro lado, filmes obtidos sob $\Phi(\text{O}_2)=5,0\text{cm}^3/\text{min}$, mostraram espectros dos estados C e E muito semelhantes aos espectros dos filmes depositados com $\Phi(\text{O}_2)=4,0\text{cm}^3/\text{min}$, uma indicação que estes dois fluxos

devem produzir filmes de mesmas composições. De fato, observa-se pela Fig.1 que os espectros de transmitância destes filmes após depositados, são muito semelhantes, indicando que ambos devem ter a mesma estequiometria.

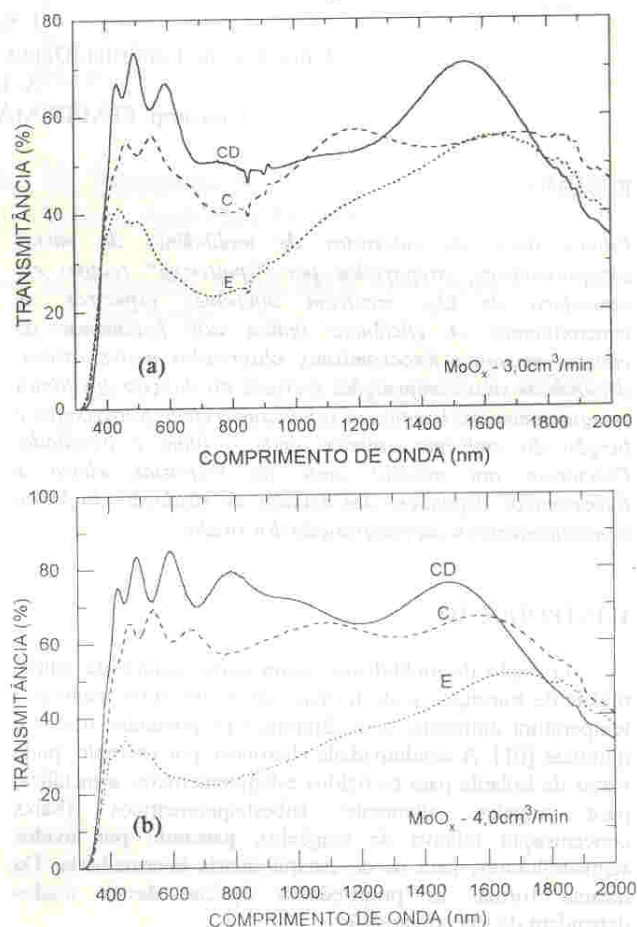


Fig.2 - Dependência do efeito eletrocromático com a composição, em filmes de óxidos de Mo depositados sob fluxos de O_2 iguais a 3,0 (a) e 4,0 cm^3/min (b).

Tabela 1. Respostas eletrocromáticas e fotocromáticas em função do ambiente, ar e vácuo, durante a irradiação UV, e do fluxo de O_2 usado na deposição do filme.

ELETROCROMISMO

$\Phi(\text{O}_2)$	ΔT (a 550nm)	ΔT (a 800nm)
2,5	0,00	0,00
3,0	0,23	0,16
4,0 e 5,0	0,40	0,34

FOTOCROMISMO

$\Phi(\text{O}_2)$	ΔT (a 550nm)		ΔT (a 800nm)	
	ar	vácuo	ar	vácuo
2,5	0,00	0,00	0,00	0,00
3,5	0,04	0,06	0,06	0,00
4,0 e 5,0	0,04	0,05	0,07	0,11

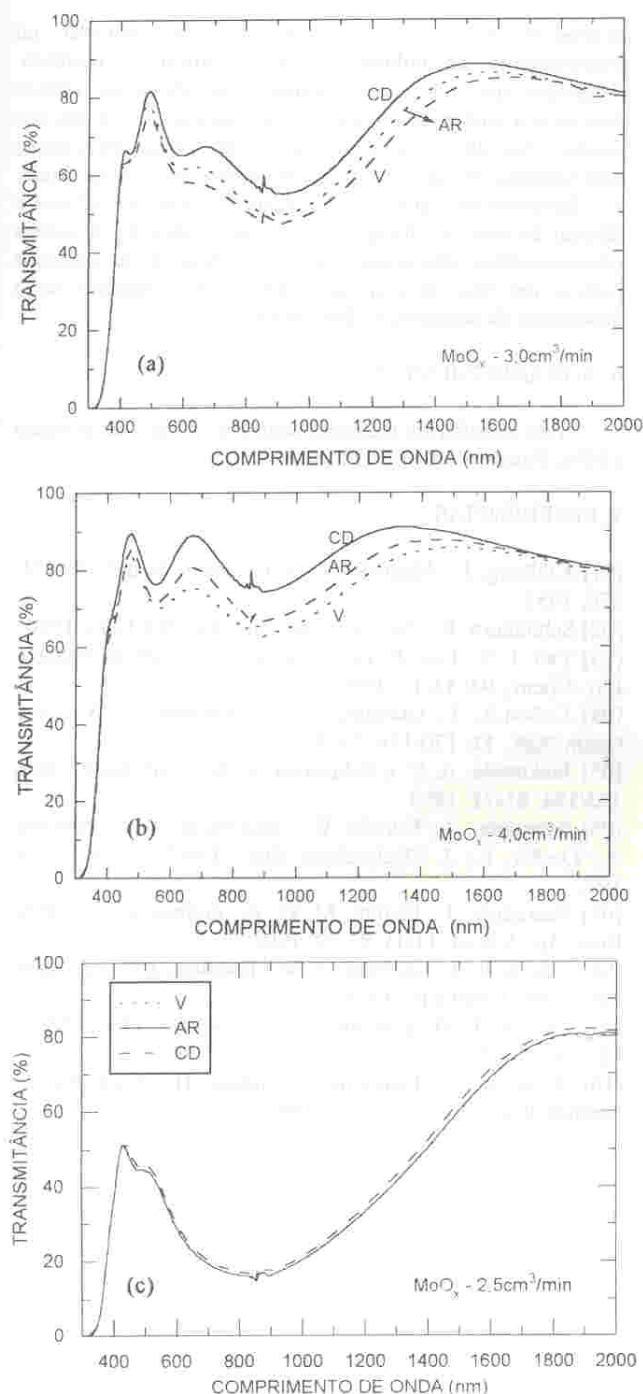


Fig. 3 - Dependência do efeito fotocromático com a composição, em filmes de óxidos de Mo depositados sob fluxos de O_2 iguais a 3,0 (a); 4,0 (b) e 2,5 cm^3/min (c); e também com o meio ar e vácuo (V).

A Fig. 3 mostra que o efeito fotocromático nestes óxidos também depende de sua composição: da mesma forma que no eletrocromismo, a eficiência fotocromática é maior nos filmes

depositados sob $\Phi(O_2)=4,0 cm^3/min$ que naqueles sob $\Phi(O_2)=3,0 cm^3/min$, Figs. 3a e 3b, e Tabela 1. Mais ainda, pode-se observar que a variação da transmitância depende também do meio em que o óxido se encontra, quando é irradiado com radiação UV. Verifica-se que, sob as mesmas condições de irradiação, a eficiência fotocromática é maior no vácuo que no ar, Tabela 1.

Também sob irradiação UV observou-se, como no efeito eletrocromático, que nenhuma diferença significativa ocorre nos espectros dos filmes depositados sob fluxos de 4,0 e 5,0 cm^3/min de O_2 , nos dois meios estudados. Da mesma forma, alterações mínimas são observadas entre os espectros do filme CD e o irradiado, obtidos sob fluxos de 2,5 cm^3/min , Fig. 3c.

4. DISCUSSÕES

Preparamos filmes de óxidos de Mo de diferentes estequiometrias e fizemos um estudo sistemático dos fenômenos eletrocromismo e fotocromismo nestes óxidos. Observamos que a eficiência óptica, definida como a variação na transmitância entre os estados claro e escuro para o eletrocromismo e, a variação entre a transmitância do filme como depositado, com a do filme escurecido pela radiação UV (fotocromismo), depende fortemente da composição do filme. Os resultados experimentais mostram que a eficiência aumenta na direção dos filmes estequiométricos. Por outro lado, filmes altamente subestequiométricos não são eletrocromáticos nem fotocromáticos e filmes altamente oxidados mostram as mesmas propriedades ópticas.

Mais ainda, a dependência com a composição é a mesma para os dois fenômenos, ou seja, óxidos com baixas(alta) eficiências eletrocromáticas, respondem também com baixas(alta) eficiências fotocromáticas. Estes resultados são surpreendentes, pois a princípio os fenômenos de eletrocromismo e fotocromismo parecem diferentes. Todavia a origem física é a mesma, em ambos os fenômenos as alterações ópticas são produzidas pela introdução de pares elétrons/íons para o interior do filme, apenas levadas a cabo por mecanismos diferentes.

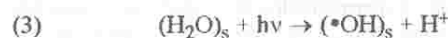
No eletrocromismo a intercalação de elétrons e íons é feita por um campo elétrico, com os elétrons provenientes do circuito externo e os íons da solução eletrolítica [06,07], em reações reversíveis do tipo:



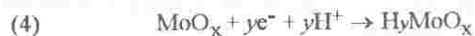
No fotocromismo a entrada de elétrons e íons se dá via reações fotoeletroquímicas entre o óxido e espécies adsorvidas na superfície do filme [03]. Radiação UV de alta energia promovem a formação de pares elétrons-buracos no filme,



Os elétrons são excitados para a banda de condução do óxido e os buracos fotogerados, h^+ , reagem com moléculas de água adsorvidas na superfície do filme, gerando radicais $\bullet OH$ e íons H^+ [10], por meio das reações,



estes últimos incorporados ao filme para balancear eletricamente os elétrons em excesso (reação 2 e 3), formando então o bronze,



Em ambos os fenômenos, as alterações nas propriedades ópticas podem ser atribuídas às mudanças nos estados de oxidação (+4,+5,+6) do íon Mo dos óxidos. Quando o filme é reduzido (entrada de elétrons), tanto no eletrocromismo (reação 1) quanto no fotocromismo (reação 4), torna-se escuro e quando oxidado, no eletrocromismo (reação 4 inversa), clareia, ver Figs. 2 e 3. De fato, variações nas densidades ópticas com os estados de oxidação em filmes de óxido de Mo tem sido observadas experimentalmente para os dois fenômenos, por medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-x, onde se verifica que óxidos no estado reduzido(oxidado) são coloridos(claros) [08,09].

Pode-se então entender porque as eficiências eletrocromicas e fotocromicas dependem da composição do filme, e crescem na direção dos filmes estequiométricos: supondo ligações puramente iônicas para os óxidos de Mo ($[\text{Mo}^{+6-2x}][\text{O}^{2-}]_{3-x}$), pode-se ver que o estado de oxidação do íon Mo depende da estequiometria do O. Portanto, em filmes depositados com baixos fluxos de O_2 o Mo do óxido encontra-se mais reduzido (+4,+5) e com altos fluxos de O_2 ($x \rightarrow 0$) encontra-se mais oxidado (+5,+6). Assim, os filmes depositados com fluxos mais altos de O_2 , podem ser mais eficientemente reduzidos pelos mecanismos das reações (1) e (4) que os depositados sob baixos fluxos, e consequentemente mostram uma maior eficiência eletrocromica e fotocromica, como observamos neste trabalho.

Os filmes altamente subestequiométrico estão no seu estado mais baixo de oxidação (+4) e logo não podem ser mais reduzidos: isto explica porque mostram baixíssimas ou nenhuma eficiência eletro e fotocromica, Fig. 3c, e também sua cor azul escura. A invariância nas eficiências eletro e fotocromicas observada em filmes depositados sob fluxos de O_2 de 4,0 e 5,0 cm^3/min indica que, a estes fluxos, os filmes estão igualmente oxidados e são então igualmente reduzidos. Por outro lado, filmes depositados com fluxos de O_2 intermediários, mostram estados mistos de oxidação +5 e +6, com uma densidade de estado Mo^{+6} que cresce com o fluxo de O_2 . Para estes óxidos, observa-se que as eficiências eletro e fotocromicas são diretamente proporcionais ao fluxo de O_2 , Tabela 1.

A dependência da resposta fotocromica com os meios vácuo e ar, pode ser entendida considerando que em vácuo a espécie adsorvida é fundamentalmente vapor d'água, enquanto que no ar tem-se ainda o oxigênio molecular. Sendo um bom oxidante, o O_2 pode ser reduzido pelos fotoelétrons da banda de condução, diminuindo consequentemente a taxa de formação do bronze (equação 4), e logo a eficiência fotocromica, como observamos.

5. CONCLUSÕES

Verificamos experimentalmente que as respostas eletrocromicas e fotocromicas de filmes de óxidos de Mo

dependem de sua estequiometria e, em particular no fotocromismo, do ambiente em que a amostra é irradiada. Propomos que nos dois fenômenos as alterações ópticas devem-se à mudanças nos estados de oxidação do íon Mo nos óxidos. No eletrocromismo isto ocorre pela intercalação eletroquímica de pares elétrons/íons para o interior do óxido. No fotocromismo, por transferências internas de elétrons e difusão de íons H^+ fotogerados. Como óxidos de diferentes estequiometrias apresentam diferentes estados de oxidação para o íon Mo, as respostas eletro e fotocromicas serão dependentes da composição dos óxidos.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado dentro do projeto de pesquisa CNPq, Processo nº. 300.211/90-2

7. REFERÊNCIAS

- [01] Kihlberg, L., Magneli, A.; Acta Chem. Scand., 9: 471-476, 1955
- [02] Schöllhorn, R.; Angew. Chem. Int., 19: 983-1003, 1980
- [03] Yao, J. N.; Loo, B. H. e Fujishima, A.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94: 13-17, 1990
- [04] Colton, R. J.; Guzman, A. M.; Rabalais, J. W.; Acc. Chem. Res., 11: 170-176, 1978
- [05] Jankowski, A. F. e Schrawyer, L. R.; Thin Solid Films, 193/194: 61-71, 1990
- [06] Scarminio, J.; Estrada, W.; Andersson, A.; Gorenstein, A.; Decker, F.; J. Electrochem. Soc., 139(5): 1236-11239, 1992
- [07] Scarminio, J.; Fantini, M. C. A.; Gorenstein, A.; Rev. Bras. Apl. Vácuo, 11(1): 87-92, 1992
- [08] Colton, R. J.; Guzman, A. M.; Rabalais, J. W.; J. Appl. Phys., 49(1): 409-416, 1978
- [09] Fleisch, T. H. e Mains, G. J.; J. Chem. Phys., 76(2): 780-786, 1982
- [10] Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Hidata, H.; Solar Energy Meeting IPS-9, Beijing, China, 1992