

Filmes finos eletrocromicos de CoO_x depositados por "sputtering" r.f.

W. Estrada (UNI, Lima, Peru); M.C.A. Fantini (IF/USP), Carla N. P.

Fonseca, Sandra C. de Castro e A. Gorenstein

DFA/IFGW/UNICAMP, CP 6165, CEP 13081, Campinas, SP, Brasil

RESUMO

Filmes finos (até 2000 Å) de óxido de cobalto com diferentes estequiometrias foram crescidos por sputtering r.f., a partir de alvo de Co, em atmosfera de Ar-O_2 . Variando-se a pressão parcial de O_2 na câmara, foram obtidos filmes cuja composição vai do cobalto metálico até o composto Co_3O_4 , conforme determinado tanto por difração de raio-x como por ESCA. As propriedades eletrocromicas dos filmes foram investigadas em meio básico, tanto utilizando-se luz monocromática (experimentos in situ), quanto espectrofotometria na faixa visível. Os filmes de CoO apresentam, nos primeiros ciclos, alta transmitância no estado reduzido; contudo, durante ciclos progressivos de oxidação (coloração) e redução (clareamento), o filme perde contraste óptico. Os filmes de Co_3O_4 apresentam menor contraste, mas tem maior estabilidade óptica. Após ciclagem, todos os filmes tendem ao composto CoOOH . A relação entre composição, microestrutura e eletrocromismo para filmes de óxido de cobalto é discutida neste trabalho.

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxidos de metais de transição apresentam o chamado efeito eletrocromico [1,2] que é uma mudança de coloração do filme decorrente de uma reação eletroquímica. Estes materiais podem ser utilizados em dispositivos multicamadas, como espelhos retrovisores

de automóveis e janelas para edifícios, dentro de uma nova concepção na qual as características ópticas de novos materiais podem ser variadas de forma reversível.

O eletrocromismo em óxido de cobalto têm sido pouco estudado dentro deste enfoque, com apenas duas citações na literatura [3,4]. Recentemente desenvolvemos e estudamos em nosso laboratório filmes finos de óxido de cobalto crescidos por técnica eletroquímica [5]. No presente trabalho, apresentamos os resultados concernentes a filmes de óxido de cobalto crescidos por rf sputtering. Os diferentes filmes foram caracterizados, antes e depois do tratamento eletroquímico, por difração de Raio X (XRD) e por espectroscopia de elétrons excitados por Raio X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). O eletrocromismo nestes materiais foi estudado em meio aquoso básico.

2. EXPERIMENTAL

Os filmes foram depositados sobre vidro recoberto com filmes transparentes e condutores de SnO_2 , por "sputtering rf", a partir de alvo de Co de pureza 99.99%; a pressão de Ar+O_2 foi mantida em 8.5×10^{-3} Torr, e variou-se a pressão parcial de oxigênio. A potência variou entre 100 e 150 W. A espessura dos filmes foi determinada por um perfilômetro.

Para as análises por XRD, utilizou-se um difratômetro θ - 2θ , utilizando-se tubo

de ferro. As análises por XPS foram feitas utilizando-se um espectrometro Esca -36, da McPherson Co.

As análises eletroquímicas foram feitas numa cela de três eletrodos, contendo KOH 0.1M. O eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado e o contraeletrodo de platina. O eletrocromismo foi analisado *in situ* seja iluminado-se a cela com um laser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) seja colocando-se a cela eletroquímica em um espectrofotometro de duplo feixe (Perkin Elmer Lambda 9).

3. RESULTADOS

Para determinar as condições ótimas de crescimento dos filmes, foram produzidas várias amostras em diferentes condições; os critérios para otimização foram: altas taxas de deposição e características eletrocromicas adequadas. As amostras crescidas com potência 150 W e $p(\text{Ar} + \text{O}_2) = 8.5$ mTorr tem estes parametros otimizados. Para estudar a influência da fração oxigenio/argônio tanto na taxa de deposição como nas características estruturais dos filmes, algumas amostras foram preparadas com valores distintos da fração molar de oxigênio, definida como $f(\%) = p(\text{O}_2)/p(\text{O}_2 + \text{Ar}) \times 100$. A Figura 1 mostra a taxa de deposição r em função de f .

A Tabela 1 apresenta os resultados de raio X correspondendo a amostras crescidas nas diferentes condições. Estes resultados indicam que amostras crescidas em baixas frações molares de oxigênio tem caráter essencialmente metálico; amostras crescidas com $2 \leq f \leq 4$ tem estequiometria CoO e amostras crescidas com altas f tem estequiometria Co_3O_4 .

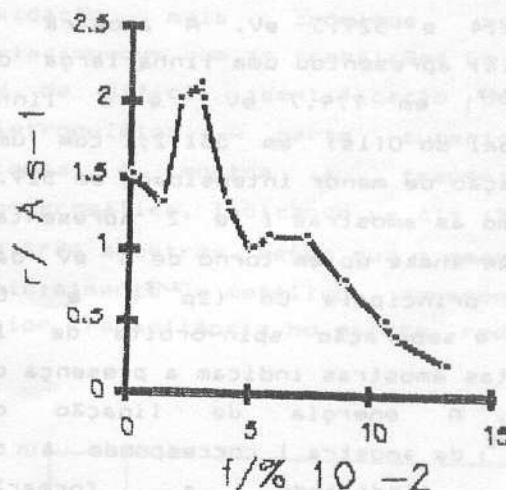


Figura 1: Taxa de deposição r em função de fração molar de oxigênio f .

TABELA I
Identificação por difração de Raio-X de filmes crescidos com diferentes f 's.

$f/96$	Picos de Difração 2 θ /Graus	Composto
1.3	54.35	Co
2.8	42.0; 48.8	CoO
13.1	36.2, 42.7; 52.1	Co ₃ O ₄

As amostras foram analisadas por XPS. A amostra 1 ($f=0$), identificada como Co metálico por XRD, apresentou a linha do Co ($2p^{3/2}$) em 781.3 eV (Figura 2), com satélite "shake up" à 6 eV na direção de maiores energias. A separação spin/órbita foi de 15.7 eV. A linha do O 1s aparece duplicada, com o pico mais intenso em 529.3 eV e o menos intenso em 531.6 eV. A amostra 2 ($f=2.8\%$) apresentou a linha do Co ($2p^{3/2}$) em 780.5 eV, com satélite shake-up (+6 eV) e separação spin-órbita de 15.9 eV; a linha do O (1s) é também dupla, com

intensidades equivalentes e localizadas em 531.4 e 529.3 eV. A amostra 3 ($\tau=11.1\%$) apresentou uma linha larga do Co ($2p^{3/2}$) em 779.7 eV e a linha principal do O(1s) em 531.2, com uma duplicação de menor intensidade em 529.2 eV. Como as amostras 1 e 2 apresentam satélite shake up em torno de 6 eV das linhas principais Co ($2p^{1/2}$) e Co ($2p^{3/2}$) e separação spin-órbita de 16 eV, estas amostras indicam a presença de Co(II). A energia de ligação do Co($2p^{3/2}$) da amostra 1 corresponde à do Co(OH)_2 (indicando a formação superficial deste composto a partir de Co metálico quando em contato com a atmosfera) e a da amostra 2 à do CoO [6,7]. Já a amostra 3 não tem satélites e a separação spin-órbita é a do Co (III) (15 eV).

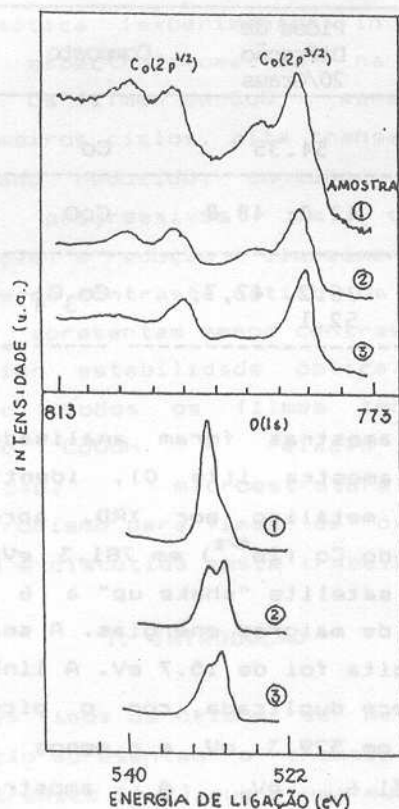


Figura 2: Espectros XPS para as diferentes amostras.

A Figura 3 apresenta a transmitância e a refletância espectral para as amostras 1, 2 e 3, mostrando que as condições de deposição influenciam fortemente os parâmetros ópticos dos filmes.

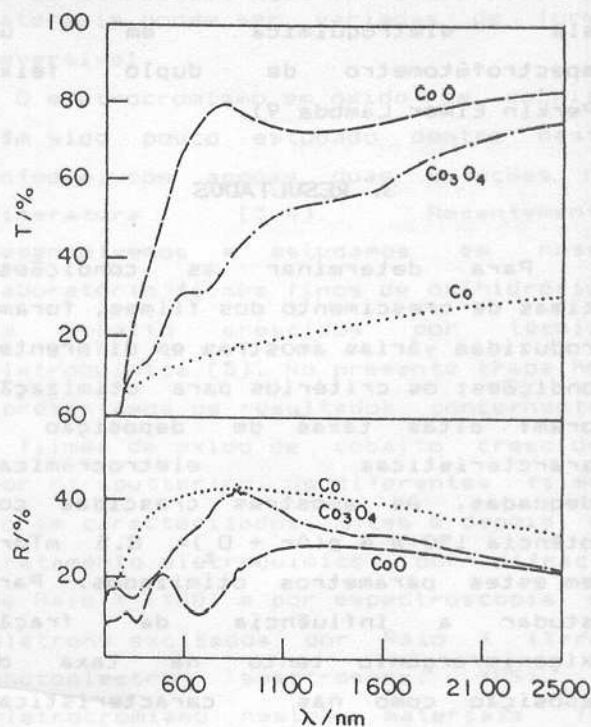


Figura 3: Transmitância e Refletância espectral, para amostras crescidas em diferentes condições. Espessura dos filmes: 50nm (Co), 90nm (CoO), 70nm (Co_3O_4). Substrato: vidro

Para analisar as características eletrocromáticas, os filmes foram extensivamente ciclados em KOH, aplicando-se uma onda triangular entre -1.1 V vs ECS e + 0.6V vs ECS. A transmitância monocromática foi acompanhada *in situ*. Desde o primeiro

ciclo, os filmes apresentaram picos de oxidação que dependiam da estequiometria inicial das amostras, e que se modificaram fortemente ao longo da ciclagem. Uma vez que o cobalto pode apresentar valências 2^+ , 3^+ e 4^+ , estes diferentes picos nas curvas I/V refletem a transição entre a estequiometria do filme como formado, e as diferentes estequiometrias dos óxidos atingidas por via eletroquímica. O comportamento estabilizado (depois de muitos ciclos) é apresentado na Figura 4, para três amostras características. As curvas corrente/tensão são mostradas na parte inferior) da figura e a transmitância monocromática associada na parte superior.

Considerando-se a curva I/V, vê-se que apesar das três amostras terem estequiometrias iniciais muito distintas, elas convergiram após ciclagem extensa para óxidos de composição bastante próximas. No mínimo dois processos eletroquímicos principais são identificáveis: um primeiro processo de oxidação com início em torno de -0.2 V (processo de redução correspondente a potenciais mais anódicos, com início em torno de -0.1 V) e outro, com potencial inicial pouco definido, para potenciais mais anódicos. As amostras, após estabilização, foram retiradas no potencial 0.0 V, e analisadas por XRD e XPS. As duas análises identificaram o composto como CoOOH , amorfizados com relação aos filmes originais. Analisando-se o diagrama de Pourbaix para o cobalto, bem como dados da literatura [8,9] a oxidação que pode ocorrer nestes potenciais e que dá origem a este composto é a transição CoO/CoOOH (potencial padrão -0.11 V vs ECS), ou menos provavelmente $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ (potencial padrão $+0.01$ V

vs ECS). Neste caso, os processos de oxidação mais anódicos estariam relacionados com as transições $\text{Co III}/\text{Co IV}$, de difícil identificação por via eletroquímica. A parte superior da Figura 4 mostra a transmitância monocromática, indicando um $\Delta T = 15\%$ para as três amostras, sendo que a amostra 1, inicialmente Co metálico, apresentou a maior transmitância no estado reduzido.

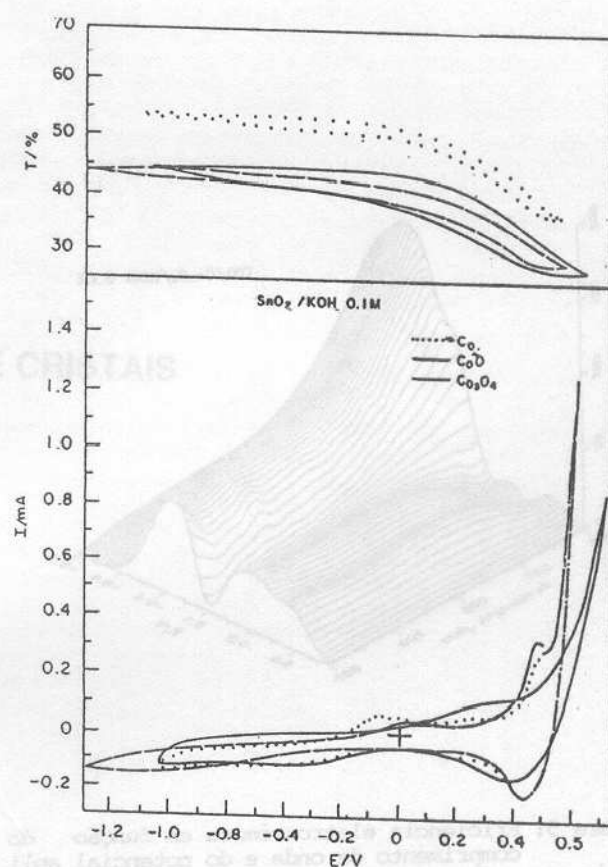


Figura 4: Curvas corrente/tensão (parte inferior) e transmitância monocromática (parte superior). Amostras com diferentes estequiometrias.

Finalmente, a Figura 5 apresenta a eficiência eletrocromica estabilizada para diferentes comprimentos de onda e diferentes estados de oxidação (amostra 3). Considerando-se não apenas este parametro, mas também o contraste óptico, vemos que a região de potenciais ópticamente adequada é a região entre +0.1V e +0.5V, onde a eficiência é da ordem de $50 \text{ cm}^2/\text{C}$.

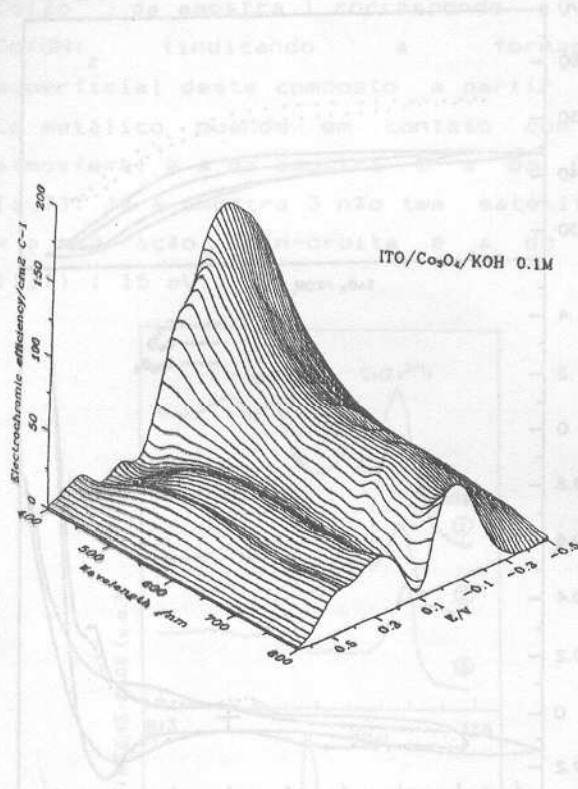


Figura 5: Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda e do potencial aplicado.

4. CONCLUSÕES

Filmes finos de óxido de cobalto com diferentes estequiometrias foram crescidos pela técnica de sputtering reativo. As amostras foram identificadas como Co metálico para baixas

porcentagens de O_2 na câmara. CoO para valores intermediários e Co_3O_4 para altos valores de O_2 . Os filmes foram ciclados em eletrólitos básicos: mostrou-se que esta ciclagem induz fortes mudanças nos filmes. As características ópticas destes materiais sofrem mudanças que dependem do seu estado de oxidação, causando o chamado efeito eletrocromico. Os filmes apresentaram eficiência eletrocromica de $50 \text{ cm}^2/\text{C}$, e contraste de $\Delta T=15\%$, sendo indicados como materiais alternativos para contraeletrodos em dispositivos ópticos tendo materiais de coloração catódica (e.g. WO_3) como eletrodo principal.

Referências

- [1] W. Estrada, A. Andersson and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., **64**, 3678 (1988).
- [2] A. Gorenstein, F. Decker, M. Fantini e W. Estrada, em "Large-Area Chromogenics", SPIE Inst. Advanced Opt. Techn., Vol. IS 4, SPIE Opt. Eng. Press, p.272 (1990).
- [3] L.D. Burke, O.J. Murphy, J. Electroanal. Chem., **109**, 373 (1980).
- [4] R.M. Bendert, D.A. Corrigan, J. Electrochem. Soc., **109**, 1369 (1989).
- [5] C.N. Polo da Fonseca, M.A. de Paoli e A. Gorenstein, Advanced Materials, **3**, 553, (1991).
- [6] N. S. McIntyre e M.G. Cook, Analytical Chemistry, **47**, 2208 (1975).
- [7] C.R. Brundle, T.J. Chuang e D.W. Rice, Surf. Sci., **60**, 287, (1976).
- [8] H. Gomez Meier, J.R. Vilche e A.J. Arvia, J. Electroanal. Chem., **138**, 367 (1982).
- [9] W.K. Behl e J.E. Toni, J. Electroanal. Chem., **31**, 63, (1971).