

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**ELETROCROMISMO EM FILMES FINOS COMPÓSITOS**

**Fabio Furlan Ferreira**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Ciências na área de Física.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Carvalho de Abreu Fantini

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (USP) *Márcia C. de Abreu Fantini*

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos (USP)

Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks (USP)

Prof. Dr. Jair Scarminio (UEL)

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mônica Alonso Cotta (UNICAMP)

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3808 ex. 1

SBI-IFUSP



305M810T3808

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
residente da Comissão de Pós Graduação

2003

*dcf. 07/02/03*

530.417

F3832

D

ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Ferreira, Fabio Furlan

Eletrocromismo em Filmes Finos Compósitos.  
São Paulo, 2003

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo  
Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada

Orientador: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini  
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Materiais Compósitos;  
2. Óxidos Metálicos;  
3. Eletrocromismo.

USP/IF/SBI-009/2003

*Dedico este trabalho à minha família  
(Alberto, Dalva, Rodrigo e Renata)*

*"Deixa a vida me levar*

*Vida leva eu*

*Sou feliz e agradeço*

*Por tudo que Deus me deu".*

Zeca Pagodinho

## AGRADECIMENTOS

- à Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Márcia Carvalho de Abreu Fantini, que além de ter sido uma orientadora muito competente é uma pessoa pela qual eu tenho uma extrema admiração e carinho
- à Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Annette Gorenstein, pelas discussões construtivas e pela colaboração ao desenvolvimento deste trabalho
- ao Prof. Antonio Domingues dos Santos, pelo auxílio na deposição das amostras por *sputtering*
- ao Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks, pela realização das medidas de *RBS*
- ao Prof. Dr. Pedro Kunihiro Kiyohara e à Simone Perche de Toledo, pelo auxílio nas medidas de *TEM*
- à Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Mônica Alonso Cotta, pelas medidas de *AFM*
- ao Dr. Daniel Ugarte, pela utilização das dependências do LME-LNLS
- ao Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito, pela preparação das amostras pelo método de *sol-gel* e pela amizade adquirida
- à Dr.<sup>ª</sup>. Paula Silvia Haddad, pela grande ajuda prestada e, mais ainda, pela grande amizade
- a todos os amigos do Laboratório de Cristalografia, professores, alunos e técnicos, embora não cite todos os nomes, agradeço pelos momentos presentes
- em especial ao meu amigo Dr. Marcos Aurélio Gonzalez Alvarez (Espanha) pela amizade cultivada em vários anos de convivência e pelo seu astral
- à Babi, Gadelha, Dimaura, Eneida, aos Leandros e a todos os outros amigos do IFUSP (que não são poucos) e de fora da universidade também, pois tiveram um papel fundamental nos meus momentos de descontração
- a toda a rapaziada do Tequila F.S., pelos quais eu tenho um grande carinho
- ao meu amigo Sérgio, pela sua irreverência, amizade e pela ajuda técnica
- à minha família, por ter dado todo o apoio e incentivo para chegar onde cheguei
- a todos os que passaram pela minha vida e que, de maneiras diferentes, me ajudaram
- à mais nova integrante do *hall*
- à FAPESP (proc. 98/11521-0), pelo suporte técnico e financeiro indispensáveis
- a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização desse trabalho.

**TRABALHOS DECORRENTES DA PRESENTE TESE**

1. F. F. Ferreira and M. C. A. Fantini, "*Theoretical optical properties of composite metal-NiO films*", Thin Solid Films (*submetido para publicação, 2003*).
2. F.F. Ferreira, P.S. Haddad, M.C.A. Fantini and G.E.S. Brito, "*Composite Au-NiO films*", Solid State Ionics (*aceito para publicação, 2003*).
3. P.S. Haddad, F.F. Ferreira, G.E.S. Brito and M.C.A. Fantini, "*Gold-nickel hydroxide multi-layers with selective absorption in the visible range*", J. Sol-Gel Vac. Sci. Technol. (*submetido para publicação, 2002*).
4. M.C.A. Fantini, F.F. Ferreira and A. Gorenstein, "*Theoretical and experimental results on Au-NiO and Au-CoO electrochromic composite films*", Solid State Ionics **152** (2002) 867.

## ÍNDICE

<b>RESUMO .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>10</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
1.1. REFERÊNCIAS .....	12
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>13</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>13</b>
2.1. INTRODUÇÃO.....	13
2.2. ELETROCROMISMO .....	13
2.3. APLICAÇÕES .....	18
2.3.1. <i>Dispositivos eletrocromicos</i> .....	18
2.3.2. <i>Janelas inteligentes (Smart Windows)</i> .....	20
2.3.3. <i>Microbaterias</i> .....	22
2.3.4. <i>Sensores de gás</i> .....	23
2.3.5. <i>Outras aplicações</i> .....	26
2.4. REFERÊNCIAS .....	27
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>31</b>
<b>3. TEORIA DE MEIO EFETIVO .....</b>	<b>31</b>
3.1. INTRODUÇÃO .....	31
3.2. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DA TEORIA.....	32
3.3. TEORIA DE MEIO EFETIVO DE MAXWELL GARNETT .....	35
3.4. SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS.....	42
3.5. REFERÊNCIAS .....	54
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>57</b>
<b>4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>57</b>
4.1. SUBSTRATOS UTILIZADOS .....	57
4.2. DEPOSIÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE <i>SPUTTERING DC</i> REATIVO COM <i>MAGNETRON</i> .....	58
4.3. DEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS PELA TÉCNICA DE <i>SOL-GEL</i> E <i>DIP COATING</i> .....	62
4.4. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD .....	64
4.5. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS .....	68
4.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA E TRANSMITÂNCIA MONOCROMÁTICA <i>IN SITU</i> .....	70
4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	73
4.7.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura e a emissão de campo</i> .....	74
4.7.2. <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i> .....	77
4.7.3. <i>Microscopia de Força Atômica</i> .....	78
4.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	79
4.9. TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA ESPECTRAIS .....	84
4.10. REFERÊNCIAS.....	87

<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>89</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>89</b>
5.1. INTRODUÇÃO.....	89
5.2. TAXA DE DEPOSIÇÃO.....	92
5.3. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD ( <i>RBS</i> ).....	95
5.3.1. <i>Efeito da adição de Au na variação da cor das amostras</i> .....	98
5.3.2. <i>Efeito de tratamentos térmicos na variação da cor das amostras</i> .....	107
5.4. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS ( <i>SAXS</i> ).....	111
5.5. VOLTAMETRIA CÍCLICA E TRANSMITÂNCIA <i>IN SITU</i> .....	115
5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	124
5.6.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura e a emissão de campo (SEM e FEG)</i> .....	124
5.6.2. <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i> .....	131
5.6.3. <i>Microscopia de força atômica (AFM)</i> .....	132
5.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X ( <i>XRD</i> ).....	134
5.8. REFERÊNCIAS.....	138
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>140</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>140</b>
6.1. SIMULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	140
6.2. FORMA DE INCORPORAÇÃO DO AU NA MATRIZ.....	141
6.3. SELETIVIDADE ÓPTICA.....	141
6.4. ELETROCROMISMO.....	142
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>145</b>
REFERÊNCIA.....	148



## RESUMO

Neste trabalho calculamos inicialmente as propriedades ópticas de filmes compósitos de  $Me$ -NiO e  $Me$ -CoO, sendo os metais  $Me = Au, Ag, Cu, Ni, Pd$  e  $Pt$ , a partir da teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett. Este estudo teórico possibilitou avaliar a viabilidade de se obter experimentalmente um material colorido na região do espectro visível, com absorção seletiva numa estreita faixa de comprimentos de onda. Os resultados mostraram que o candidato ideal para tal fim é o compósito a base de Au. A partir deste resultado iniciou-se o crescimento de filmes finos compósitos de Au-NiO e Au-CoO, utilizando diferentes estratégias experimentais: (i) deposição por *DC magnetron sputtering* reativo, (ii) deposição do filme de NiO<sub>x</sub> por *DC magnetron sputtering* reativo e Au pelos métodos de *sol-gel* e *dip coating* e (iii) deposição de ambos os filmes, NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e Au, por *sol-gel* e *dip coating*. Os resultados mostraram uma seletividade pequena (~5–10%) nos filmes crescidos pelo método de *sputtering*, devido ao caráter atomístico desse tipo de técnica, que conduz à formação de pequenos aglomerados de Au (menores que ~3 nm), ao invés de agregados com tamanhos da ordem de algumas dezenas de nanômetros, obtidos facilmente pelo método *sol-gel*. O crescimento na forma de multicamadas proporciona uma melhor seletividade, em torno de 15%. Pós-tratamentos térmicos em filmes compósitos obtidos unicamente por *sputtering* induzem a aglomeração do Au, mas destroem as propriedades electrocrômicas. No caso de filmes de Au crescidos por *sol-gel*, a seletividade espectral, decorrente da presença do Au aumenta, indo de 15% a 20% em filmes depositados sobre a matriz óxida crescida por *sputtering* e por *sol-gel*, respectivamente. Mediante processos electroquímicos, os filmes de NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> crescidos por *sol-gel* e *dip coating* apresentaram os melhores resultados de variação de transmitância (70%), devido à maior porosidade desses filmes.

## ABSTRACT

In this work we initially calculated the optical properties of cermet films of  $Me$ -NiO and  $Me$ -CoO, being the metals  $Me = Au, Ag, Cu, Ni, Pd$  and  $Pt$ , by means of the Maxwell Garnett effective medium theory. This theoretical study allowed evaluating the viability to obtain, experimentally, a colored material in the visible spectrum region, with selective absorption in a narrow range of wavelengths. The results showed that the ideal candidate for such goal is the Au cermet. Looking at this result, the growth of Au-NiO and Au-CoO thin films was initiated using different experimental strategies: (i) deposition by reactive DC magnetron sputtering, (ii) deposition of the  $NiO_x$  film by reactive DC magnetron sputtering and Au by the sol-gel and dip coating methods and (iii) deposition of both films,  $NiO_xH_y$  and Au, by sol-gel and dip coating. The films grown by sputtering showed a small selectivity ( $\sim 5$ – $10\%$ ), due to the atomistic character of this type of technique. It leads to the formation of small clusters of Au (smaller than  $\sim 3$  nm), instead of aggregates with sizes of the order of some tenths of nanometers, easily obtained by the sol-gel method. Better selectivity, around 15%, is obtained in films deposited as multilayers. Post thermal annealing of the cermet films grown by sputtering induces the agglomeration of Au, but destroys the electrochromic properties. In the case of Au films grown by sol-gel, the spectral selectivity increases, due to the presence of Au, going from 15% to 20% in films deposited on the oxide matrix, deposited by sputtering and sol-gel, respectively. Under electrochemical processes, the  $NiO_xH_y$  films grown by sol-gel and dip coating presented the highest transmission variation (70%), due to larger porosity of these films.

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais para aplicações em dispositivos eletrocromicos (DEC) têm sido extensivamente estudados devido às suas potenciais aplicações. Um DEC é um dispositivo não-emissivo similar a um cristal líquido. Esses dispositivos são definidos como materiais que exibem uma mudança de cor reversível induzida por um campo elétrico aplicado ou corrente [1,2]. Uma definição mais específica é a de que os materiais eletrocromicos exibem uma significativa absorção óptica reversível em comprimentos de onda na faixa do espectro visível quando controlados eletroquimicamente.

Os materiais eletrocromicos podem ser agrupados em duas categorias: *materiais inorgânicos*, que mudam de cor com uma dupla injeção/extração de íons e elétrons, dependendo se o material for de coloração catódica/anódica e *materiais orgânicos*, que mudam de cor por uma reação de eletroredução [1].

Os materiais eletrocromicos pertencem a uma classe mais geral de materiais, chamada de *materiais cromogênicos* [3]. A origem da palavra “cromogênico” vem do grego e significa “criação de cor” [4]. Os materiais cromogênicos constituem uma classe formada por quatro tipos diferentes de materiais que mudam suas propriedades ópticas dependendo do tipo de interação com a matéria. Os materiais *fotocromicos* mudam suas propriedades ópticas quando expostos à luz, revertendo às propriedades originais no escuro; os *termocromicos* mudam suas propriedades ópticas quando aquecidos e retornam às características originais quando esfriados à temperatura inicial; os *eletrocromicos* e os *cristais líquidos* mudam suas propriedades ópticas através da ação de um campo elétrico, voltando às condições iniciais com a reversão do campo.

Atualmente, novos tipos de materiais para aplicações tecnológicas [5] vêm sendo utilizados na detecção de gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2$ , por exemplo), podendo também serem inseridos na classe dos *chromogênicos*. Tais materiais são conhecidos como *gasocrômicos*. Os materiais gasocrômicos [6] mudam de coloração através da reação química de um gás (por exemplo,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.) com um catalisador ( $\text{Pd}$ , por exemplo), depositado em um óxido de metal de transição poroso, e voltam ao estado original na ausência do gás. Os produtos de reação entre o gás e o catalisador interagem com a matriz óxida provocando mudanças na coloração do óxido de metal de transição poroso.

A possibilidade de obter diferentes cores refletidas/transmitidas em materiais electrocrômicos pode contribuir para expandir sua faixa de aplicações [2,7]. É bastante conhecido na literatura que contornos de grão, defeitos, regiões desordenadas e inhomogeneidades no comprimento de escala microestrutural na faixa de 1–1000 nm afetam significativamente as propriedades ópticas de filmes finos na região visível e no ultravioleta próximo, mesmo que os filmes sejam macroscopicamente uniformes [8]. Também, a inclusão de partículas metálicas na matriz electrocrômica induz seletividade espectral [7].

O objetivo deste trabalho é investigar a formação de cermetos electrocrômicos a base de materiais de coloração anódica, em particular  $\text{Au-NiO}_x$  e  $\text{Au-CoO}_x$ , a fim de se obter filmes com diferentes cores dentro do espectro visível, devido à presença de partículas de Au. O interesse no uso do óxido de níquel está ligado ao fato de que esse material é um dos materiais electrocrômicos mais eficientes devido à sua grande variação de densidade óptica, alta durabilidade e boa estabilidade frente a ciclos de intercalação/desintercalação electroquímica [9].

As técnicas de caracterização foram espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, espalhamento de raios X a baixos ângulos, voltametria cíclica e transmitância monocromática, microscopias eletrônica de varredura, a emissão de campo, de transmissão e de força atômica,

difração de raios X e transmitância e refletância espectrais.

No Capítulo 2 é apresentado o estado da arte sobre os materiais em questão. No Capítulo 3 é apresentada a teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett que utilizamos, inicialmente, para avaliar a possibilidade de se obter filmes compósitos com propriedades ópticas seletivas na região do espectro visível, a partir da combinação de diferentes metais com o NiO e CoO. No Capítulo 4 são descritas as técnicas bem como os procedimentos experimentais utilizados na deposição e caracterização das amostras de interesse neste trabalho científico. No Capítulo 5 são abordados os resultados e discussões decorrentes das análises físicas e eletroquímicas dos filmes finos nativos e compósitos. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais. As referências estão apresentadas no final de cada capítulo.

### 1.1. REFERÊNCIAS

- 
- [1] T. Oi, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16 (1986) 185.
- [2] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam (1995).
- [3] C.M. Lampert and C.G. Granqvist, in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist, Vol. IS 4, 2, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).
- [4] C.G. Granqvist, *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 16 (1990) 291.
- [5] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, *Electronic Noses: Principles and Applications*, University Press, Oxford, 1999.
- [6] A. Georg, W. Graf, R. Neumann, V. Wittwer, *Solid State Ionics* 127 (2000) 319.
- [7] P.M.S.Monk, R.J. Mortimer and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [8] D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89 (1982) 249.
- [9] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria, A. Gorenstein, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 971.

## CAPÍTULO 2

### 2. ESTADO DA ARTE

#### 2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados o conceito de eletrocromismo, os materiais que apresentam o efeito eletrocromico e, também, alguns tipos de dispositivos que se utilizam desses mesmos materiais para outros fins de aplicações.

Materiais para uso em dispositivos eletrocromicos também são utilizados em outras tecnologias que envolvem os chamados *materiais de intercalação*. Esta é uma definição mais adequada para essa classe de materiais, visto que a intercalação/desintercalação de íons e elétrons é fundamental para a ocorrência do eletrocromismo.

Os materiais eletrocromicos apresentam vantagens e desvantagens com relação a outros sistemas. Por exemplo, quando comparados a *displays* planos acessados eletronicamente com um tubo de raios catódicos, os dispositivos eletrocromicos são mais compactos e têm um consumo de potência menor, embora percam em versatilidade, como por exemplo, um tempo de resposta mais lento [1].

Alguns sistemas compósitos, formados pela adição de filmes metálicos nanoestruturados em matrizes de óxidos de metais de transição, têm sido bastante utilizados para a obtenção de variações de cores refletidas/transmitidas diferentes daquelas obtidas em materiais sem a presença das partículas metálicas, como exemplificamos em nosso trabalho, relatado na referência [2], e que serão apresentados em detalhes no Capítulo 3.

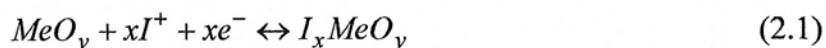
#### 2.2. ELETROCROMISMO

Eletrocromismo é o termo utilizado para descrever a capacidade que certos materiais

têm de mudar suas propriedades ópticas devido à aplicação de um campo elétrico e voltar ao estado inicial mediante um campo reverso [3]. As considerações teóricas deste termo foram inicialmente sugeridas por Platt [4]. A descoberta experimental do efeito electrocrômico, entretanto, em filmes finos de trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) se deve a Deb [5].

O electrocromismo é conhecido em inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo que dentre estas últimas, quase todos os materiais de interesse são óxidos de filmes finos [6]. Os óxidos electrocrômicos são compostos de elementos metálicos que estão posicionados numa região bem definida da tabela periódica (metais de transição), sendo que diferentes partes dessa região estão associadas a óxidos com coloração catódica e anódica [6]. Os mecanismos de absorção em óxidos de coloração catódica (anódica) estão relacionados à injeção (extração) de íons e elétrons na matriz e dependem da estrutura de bandas dos materiais.

A modulação óptica é obtida através de modificações da densidade eletrônica devido à extração e injeção de íons e elétrons decorrente da voltagem aplicada. Uma representação esquemática desse efeito pode ser mostrada da seguinte maneira



sendo  $\text{I}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+$ , etc.,  $\text{Me}$  um átomo metálico,  $e^-$  um elétron e  $y$  depende do tipo de óxido utilizado. Por exemplo,  $y$  é 3 para perovskitas com defeitos, 2 para rutilas, 1,5 para carborunduns e 1 para sais-de-rochas [7].

Na Figura 2.1 podem ser vistos os diagramas de estruturas de bandas de alguns óxidos electrocrômicos que transitam de estados transparentes para opacos através de diferentes mecanismos. Para o  $\text{WO}_3$ ,  $\beta\text{-MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e, possivelmente, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 2.1 (a)), a

absorção se faz através da inserção de elétrons na parte inferior da banda  $t_{2g}$ , tornando-os opacos. Para o caso específico do  $WO_3$  desordenado, os elétrons em excesso, provenientes de diferentes estados de oxidação do íon  $W^{+n}$ , podem pular de um sítio para outro pela absorção de um fóton, isto é, o material exhibe absorção por polarons. A absorção máxima ocorre no infravermelho próximo, o que produz uma coloração azulada no óxido de tungstênio [7]. Esse tipo de mecanismo está associado a óxidos de coloração catódica.

Para óxidos de coloração anódica, como no caso do  $IrO_2$ ,  $RhO_2$ ,  $CoO_2$  e, possivelmente, no  $Ni(OH)_2$  desprotonado (Figura 2.1 (b)), a banda  $t_{2g}$  está quase completa. Esses óxidos apresentam uma alta absorção antes da inserção de elétrons nos níveis desocupados da banda  $t_{2g}$ . A absorção por polarons não é observada e o comportamento óptico é governado por transições intrabandas. A inserção de elétrons, associada com o preenchimento da banda  $t_{2g}$ , leva os materiais a ficarem transparentes [7].

Para o caso do  $V_2O_5$  (Figura 2.1 (c)) os elétrons inseridos ocupam os níveis 3d do vanádio. Dessa forma, a absorção intrabandas domina o eletrocromismo, observado a pequenos comprimentos de onda, enquanto que para comprimentos de onda maiores a absorção se faz por polarons [7].

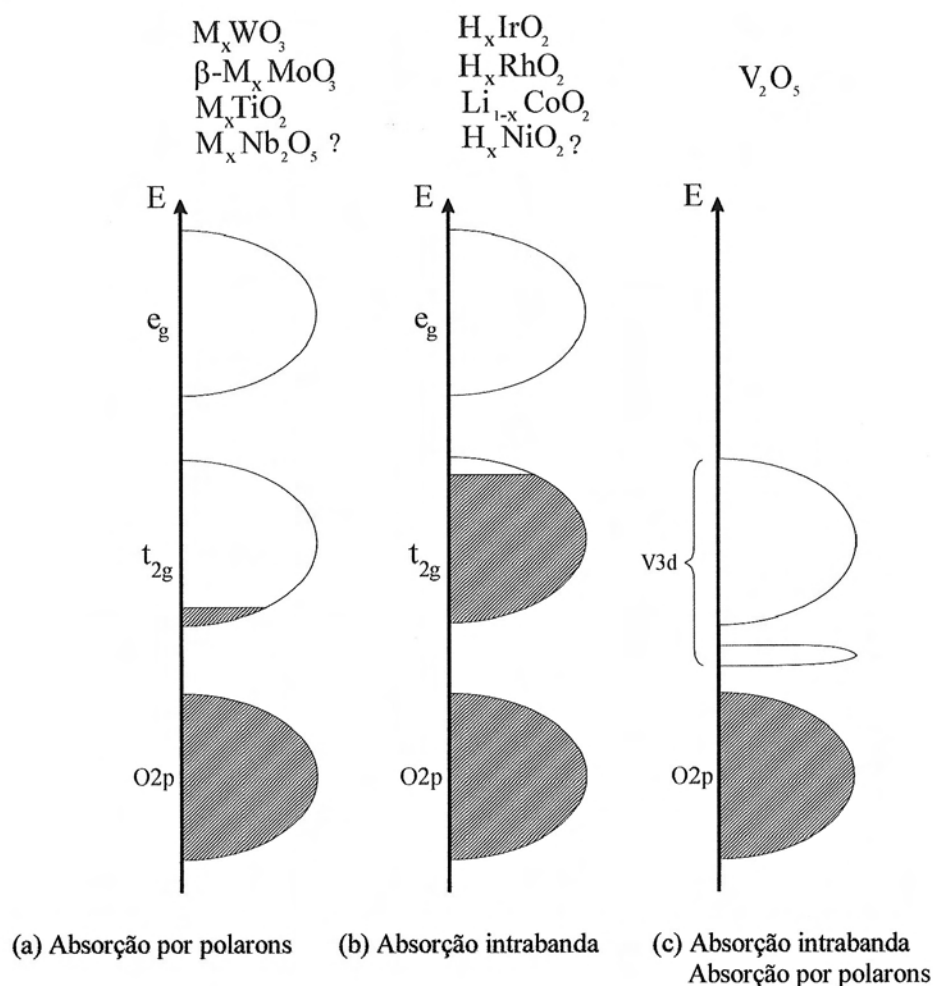
A microestrutura da grande maioria dos óxidos metálicos que exibem eletrocromismo é formada essencialmente de octaedros do tipo  $MeO_6$  que são conectados uns aos outros em vários tipos de configurações de compartilhamento de vértices ou lados. Esses tipos de configurações são bastante propícias para o transporte de pequenos íons dentro da estrutura do material.

Os filmes eletrocromáticos são depositados, geralmente, sobre eletrodos opticamente transparentes. Um bom exemplo de tal eletrodo é a composição de um substrato de vidro recoberto com um condutor transparente, como por exemplo o  $In_2O_3:Sn$  (*ITO – Indium Tin Oxide*),  $SnO_2$ ,  $ZnO$ , etc.. Uma condição necessária para a operação do dispositivo



eletrocrômico é a de que o eletrodo faça o transporte de elétrons para dentro e para fora da camada eletrocrômica e gere um campo elétrico distribuído no qual os íons irão se mover [8].

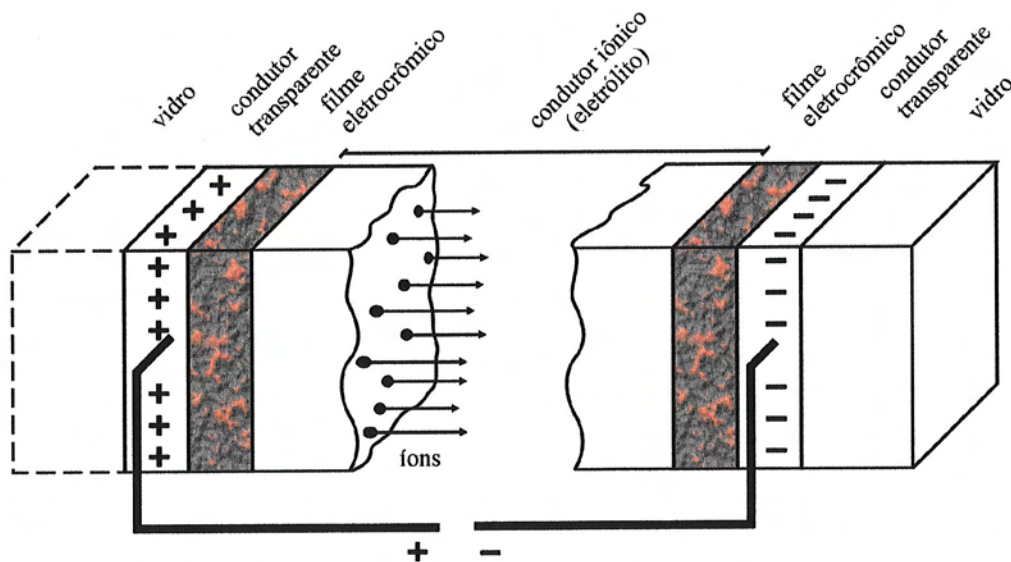
Vários métodos de deposição são utilizados para fabricação de filmes finos de óxidos metálicos. Evaporação a vácuo [9,10,11,12], evaporação térmica [13], *spin coating* [28,30,14], *sol-gel* [15,16], *dc magnetron sputtering* [17,18,19,20,21] e *rf sputtering* reativo [22,23,24,25] são alguns deles.



**Figura 2.1 – Esquema de estrutura de bandas e mecanismos de absorção óptica sugeridos para diversos óxidos eletrocrômicos [7].**

Um dispositivo eletrocrômico de multicamadas é apresentado na Figura 2.2, onde sobre um substrato de vidro deposita-se em seqüência um filme fino condutor transparente e um filme de óxido eletrocrômico. Este tipo de dispositivo é utilizado para controle da

transmitância espectral na região do visível e infravermelho próximo. Dispositivos para controle de refletância também podem ser projetados. O óxido é um condutor misto iônico-eletrônico, tal que se íons são injetados por um eletrólito ou condutor iônico adjacente, um contra-fluxo de elétrons é introduzido através do condutor transparente [8] para contrabalancear estas cargas iônicas. Estes elétrons permanecerão dentro do material enquanto perdurar a concentração de íons, garantindo desta forma a variação da propriedade óptica, sem a necessidade de manutenção de voltagem aplicada ao sistema. Dependendo do óxido electrocrômico utilizado, a injeção de elétrons e íons pode aumentar ou diminuir a transparência do material à luz visível, o que caracteriza o tipo de coloração como anódica ou catódica [6].



**Figura 2.2 – Arranjo básico de um dispositivo electrocrômico de transmitância variável, indicando o transporte de íons positivos sob a ação de um campo elétrico [6].**

Quando, num dispositivo, dois materiais electrocrômicos são utilizados em conjunto, para aplicações cuja propriedade reversível é a transmitância, faz-se necessário empregar materiais de colorações reversas, como por exemplo  $\text{WO}_3$  e  $\text{NiO}$  [3,6].

A coloração catódica é encontrada em óxidos de Ti, Nb, Mo, Ta e W, sendo o  $\text{WO}_3$  o

material mais pesquisado, compreendido e utilizado. A coloração anódica é encontrada em óxidos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh e Ir, onde o óxido de níquel não estequiométrico ( $\text{NiO}_x$ ,  $x > 1$ ) é o mais bem sucedido componente de dispositivos conhecidos como “*rocking-chair*”. O pentóxido de vanádio (com  $\text{V}^{5+}$ ) é um caso especial que apresenta eletrocromismo catódico e anódico em diferentes faixas de comprimento de onda, enquanto que o dióxido de vanádio (com  $\text{V}^{4+}$ ) apresenta eletrocromismo anódico [6].

A eficiência eletrocromica ( $\eta = \Delta OD/\Delta Q$ ), definida como a variação da densidade óptica ( $\Delta OD$ ) por unidade de carga ( $\Delta Q$ ) inserida ou extraída nos processos de intercalação/desintercalação eletroquímica, é uma grandeza de interesse na caracterização das propriedades ópticas desses materiais. Durante o processo de intercalação/desintercalação eletroquímica a eficiência eletrocromica pode variar devido à irreversibilidade na inserção/extração de íons e elétrons [26]. A eficiência eletrocromica é designada como positiva para processos de coloração catódica (ganho de elétron ou redução) e negativa para coloração anódica (perda de elétron ou oxidação) [27].

Filmes finos de óxidos de metais de transição têm sido amplamente investigados como materiais funcionais, tendo muitas aplicações em eletrônica e optoeletrônica [28]. Nas seções seguintes serão apresentados alguns tipos de aplicações desses materiais.

## 2.3. APLICAÇÕES

### 2.3.1. Dispositivos eletrocromicos

Enquanto os materiais eram considerados “eletrocromicos” por apresentarem mudanças de cores marcantes somente na região do espectro visível, interesses recentes em dispositivos eletrocromicos para modulação de energia multiespectral por refletância e absorvância estenderam a definição [29]. Atualmente, alguns dispositivos eletrocromicos estão

sendo utilizados para modulação da radiação em regiões no infravermelho próximo, no infravermelho térmico e microondas e as “cores” são interpretadas como resposta dos detectores desses comprimentos de onda, e não somente do olho humano.

Além de *displays*, os sistemas eletrocromicos podem ser aplicados como obturadores ópticos [28, 30]. Embora os sistemas eletrocromicos, como por exemplo os *displays*, precisem competir com os tubos de raios catódicos e os *displays* de cristais líquidos devido a viabilidades comerciais, eles possuem muitas vantagens sobre ambos. Primeiramente, os dispositivos eletrocromicos (DEC) consomem menos energia na produção de imagens, as quais, uma vez formadas, persistem com pouco ou nenhum fornecimento de potência, no chamado *efeito de memória* [27]. Uma outra vantagem é a de que, em princípio, não existe limite do tamanho que um DEC pode ter: um eletrodo muito grande ou um grande número de pequenos eletrodos podem ser utilizados. Vários eletrodos (pixels) permitem que textos ou imagens sejam mostrados, ao invés de blocos de cores. Variações de tons podem ser conseguidas através do preenchimento com pontos, como nos *displays* de cristais líquidos, embora a imagem possa ser intensificada também pela passagem de mais carga em áreas específicas onde substâncias mais coloridas foram formadas. Existe, entretanto, um problema técnico para aplicações em grandes áreas, pois podem ser formadas regiões desiguais quando a distribuição de corrente é irregular através da superfície do eletrodo. Um dispositivo eletrocromico também pode ser plano ou curvo para visualizações em grandes ângulos [27].

Os dispositivos eletrocromicos, como mostrado na Figura 2.2, podem utilizar eletrólitos sólidos ou líquidos. O eletrólito sólido pode ser tanto inorgânico, como um filme de óxido hidratado, quanto orgânico (polímero). Existem pelo menos quatro requerimentos para um eletrólito [31]:

1. Possuir uma condutividade iônica maior que um valor entre  $10^{-4}$  e  $10^{-7}$  S/cm;
2. Possuir uma condutividade eletrônica menor que  $10^{-12}$  S/cm;

3. Apresentar alta durabilidade frente a ciclos eletroquímicos, temperatura de operação e, talvez, durante irradiação ultravioleta;
4. Apresentar boa aderência aos materiais adjacentes.

Materiais eletrocromicos para *displays* devem operar reversivelmente por um grande número de ciclos ( $\sim 10^5$ ) de clareamento/escurecimento, sem perda substancial na variação de cor. Além disso, grandes eficiências de coloração fotóptica [32] irão se converter em menores densidades de carga requeridas para efetuar um ciclo de mudança de cor, proporcionando uma variação mais rápida e uma vida mais longa para aplicações em dispositivos eletrocromicos, por exemplo [29].

Por ser um dispositivo de superfície frontal, um *display* eletrocromico opera no modo de passagem dupla (efeito de reflexão, *i.e.*, o feixe de luz entra e sai da superfície) e não somente no modo de transmissão, reduzindo pela metade a carga que deve ser gerada para produzir uma dada mudança de absorção. Os espelhos retrovisores de carro também apresentam essa vantagem [29].

### 2.3.2. Janelas inteligentes (*Smart Windows*)

As janelas inteligentes podem ser descritas como dispositivos baseados em materiais eletrocromicos que operam como obturadores ópticos de ação reversível [33]. Uma configuração básica para essas janelas é mostrada na Figura 2.2. Elas são analisadas com foco na química, eletroquímica, estabilidade e manufatura de diferentes variedades de janelas.

As janelas eletrocromicas são atrativas para aplicações em arquitetura que requeiram baixo consumo de energia. A capacidade de modular a luz visível e infravermelha faz com que os revestimentos nas janelas eletrocromicas sejam elementos críticos na redução de fontes para aquecimento no inverno e esfriamento no verão e na redução substancial de problemas

de claridade, além de aumentar as condições de conforto térmico e visual dentro de um prédio [33]. Uma outra preocupação é com relação à diminuição dos custos com controle de temperatura em prédios, custos esses que chegam a alguns bilhões de dólares por ano [34].

A absorção de luz (radiação) pelo material com excesso de elétrons, como por exemplo o  $\text{WO}_3$  reduzido, pode levar a problemas de aquecimento. Dessa forma, dispositivos com eletrólitos líquidos podem apresentar problemas em aplicações em larga escala, sendo mais adequado o uso de materiais poliméricos para fazer o transporte iônico.

As propriedades ópticas e térmicas de revestimentos cromogênicos, tais como absorvância e refletância do espectro solar e térmico, influenciam a dilatação térmica, a qual, por sua vez, pode resultar em ruptura. Dependendo da superfície na qual a camada cromogênica é colocada, as propriedades térmicas da janela como um todo podem ser influenciadas. O uso de outros tipos de revestimentos e tratamentos, isto é, filtros ultravioleta, revestimentos de baixa emissão, alteram as propriedades e custo do produto final. As janelas inteligentes podem ter tanto uma resposta de transmitância difusa quanto especular. Em alguns casos, um estado de baixa transmissão difusa é importante para privacidade, por outro lado, em muitas aplicações, as propriedades difusivas não são desejadas devido à obstrução da visão [35].

As janelas eletrocromicas garantem a transmissão de luz ajustada continuamente e controlada ativamente. A modelagem computacional do fluxo de energia em prédios equipados com janelas tendo essa capacidade mostra uma significativa economia de energia em algumas localidades e épocas do ano, promovendo um retorno financeiro a curto prazo [33,36].

Na Tabela 2.1 estão mostradas as faixas de desempenho de janelas eletrocromicas [33] a base de  $\text{WO}_3$ .

**Tabela 2.1 – Faixas de desempenho de janelas eletrocromicas isolantes.**

Transmissão fotóptica – $T_L$	Estado claro	$50 < T_L < 80$
	Estado escuro	$5 < T_L < 20$
Transmissão de energia solar total – TEST	Estado claro	$35 < TEST < 60$
	Estado escuro	$10 < TEST < 20$
Tensão de operação	1 – 5 Volts	
Velocidade de operação	1 a 5 minutos	
Memória	1 – 24 horas	
Tempo de vida cíclico	10.000 a 1.000.000 ciclos	
Tempo de vida	5 a 20 anos	
Temperaturas de operação	–30 °C a 70 °C	

### 2.3.3. Microbaterias

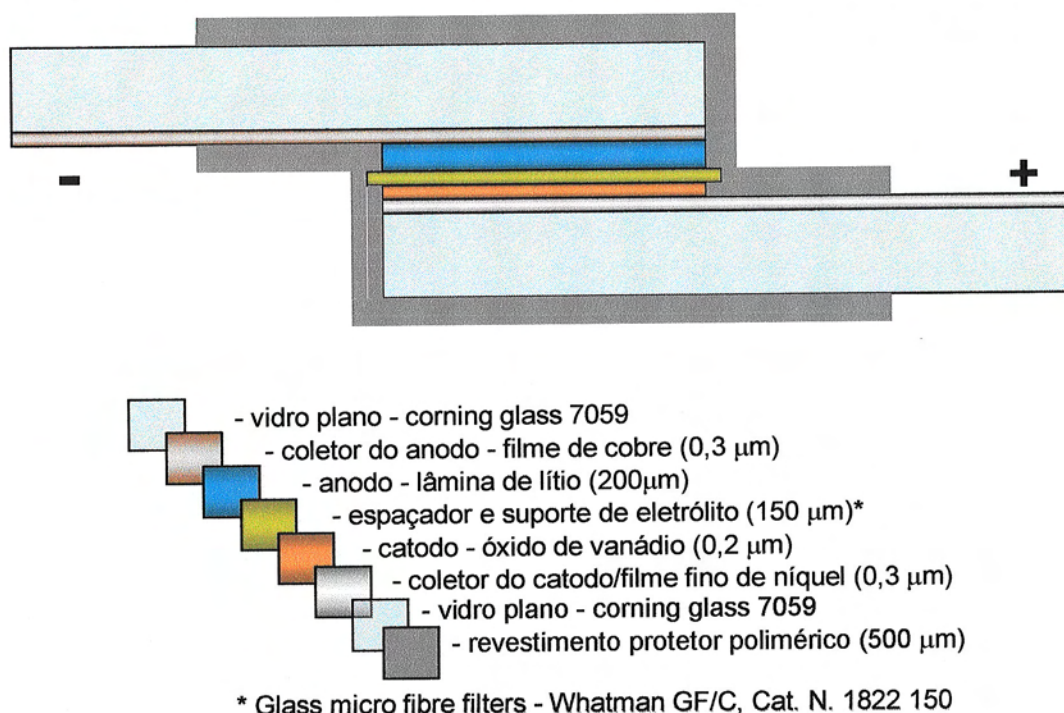
Microbaterias de estado sólido recarregáveis têm sido consideradas uma atrativa fonte de potência para uma grande variedade de aplicações e, em particular, microbaterias de íons de lítio [37] têm surgido como uma tecnologia para sistemas eletrônicos portáteis [38]. Um dos grandes desafios no desenvolvimento dessas microbaterias está ligado à manutenção da integridade de muitos ciclos de carga-descarga. Embora muitos eletrodos promissores tenham surgido recentemente, o tempo de vida desses sistemas está limitado pela aglomeração de lítio ou ao crescimento de camadas passivadoras, as quais impedem a inserção reversível completa de íons de lítio nos eletrodos negativos.

Os eletrodos tradicionais são baseados em estruturas cristalinas crescidas em multicamadas, tais como óxidos metálicos, que têm grandes potenciais de redução; e carbonos grafiticos capazes de absorver lítio reversivelmente a baixos potenciais [39]. Os óxidos metálicos são usados como catodos (eletrodos positivos), enquanto que os carbonos são usados como anodos (eletrodos negativos).

Os componentes do tipo  $LiMeO_2$ , crescidos em multicamadas, são considerados como eletrodos ideais em microbaterias de lítio devido à grande densidade de energia [40,41]. Dentre esses compostos,  $LiCoO_2$  e  $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$  são geralmente utilizados em microbaterias

de lítio comerciais. Por outro lado, o uso de  $\text{LiNiO}_2$  tem gerado discussões por ter um alto custo e toxicidade [42].

Diferentes tipos de microbaterias empregam eletrodos de óxido de níquel como eletrodos positivos, sendo categorizadas como microbaterias a base de níquel. Níquel-ferro (Ni-Fe), níquel-cádmio (Ni-Cd), níquel-hidrogênio (Ni- $\text{H}_2$ ), níquel-hidreto metálico (Ni-MH) e níquel-zinco (Ni-Zn) são os tipos mais comuns de microbaterias que empregam esses eletrodos [43]. Um exemplo típico de uma microbateria está mostrado na Figura 2.3.



**Figura 2.3 – Representação esquemática de uma microbateria de estado sólido.**

#### 2.3.4. Sensores de gás

O estado da arte atual de sensores de gás envolve materiais de estado sólido depositados em substratos cerâmicos e sensores de gás integrados crescidos através da utilização de tecnologia microeletrônica e técnicas de microusinagem em silício [44].

Os sensores de gás usam a sensibilidade química de superfícies semicondutoras para



aplicações na detecção de gases [45,46]. Os óxidos metálicos semicondutores são os materiais que fazem a detecção de gases nesses dispositivos, visto que a condutividade elétrica desses óxidos varia com a composição da atmosfera gasosa que os cerca, mesmo a baixas temperaturas (abaixo de 450 °C). O óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é geralmente utilizado na mais recente geração de sensores de gás, embora apresente algumas desvantagens principalmente devido à falta de estabilidade de longa duração. Uma linha promissora nesse campo é o uso de novos materiais baseados em óxidos metálicos semicondutores e a exploração das vantagens de tecnologias microeletrônica e micromecânica para a fabricação e produção de sistemas compatíveis com sistemas de informação eletrônica.

As aplicações desses sensores são de grande variedade, indo desde o monitoramento ambiental e à predição de desastres até o controle de processos industriais [47].

Materiais cujas propriedades de absorção óptica são moduladas por gases atmosféricos têm sido aplicados em sensores optoquímicos [48]. A principal vantagem dos sensores optoquímicos sobre sensores de gás convencionais reside na maior qualidade de um sinal óptico frente a sinais elétricos. Além disso, tais sensores operam mesmo com interrupção de energia. A detecção de diferentes gases explora diferenças de intensidade, comprimento de onda, fase e polarização de saída do sinal de luz, e é compatível com fibras ópticas. [49]. Os sensores optoquímicos são baseados no efeito conhecido como gasocromismo. Gasocromismo [50] é o efeito da mudança de coloração causada pela reação química de um gás (por exemplo,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.) com um catalisador ( $\text{Pd}$ , por exemplo), cujos produtos reagem com o óxido de metal de transição eletrocromico.

Um filme gasocromico consiste de uma camada formada por filmes de óxidos de metais de transição, como por exemplo  $\text{WO}_3$  ou  $\text{NiO}$ , materiais largamente utilizados em dispositivos eletrocromicos, e de uma camada muito fina de um catalisador ( $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ , etc.) [48,51,52]. Uma outra maneira de se obter o efeito gasocromico é através da incorporação do

catalisador na forma de partículas metálicas embebidas na matriz óxida [53]. No caso particular do hidrogênio, o gás é dissociado em átomos de hidrogênio, os quais irão se difundir na estrutura do filme, fazendo ligações com átomos de oxigênio, os quais irão se combinar formando água. A água escapa lentamente do filme, criando vacâncias de oxigênio [10]. Essas vacâncias de oxigênio estão relacionadas a centros de cores, responsáveis pela coloração do filme gasocrômico ( $\text{WO}_3$ ). No caso do  $\text{NiO}$ , que é um material electrocrômico de coloração anódica, isto é, a coloração do material se dá por um processo de oxidação, na presença do gás hidrogênio, o material irá descolorir (clarear). Essa reação de coloração é reversível quando o filme é exposto ao Ar e é catalisada pela presença de partículas de metais nobres ou camadas finas. Na presença de hidrogênio diluído (1% em Ar), uma coloração azul escura é obtida, no filme de  $\text{WO}_3$ , com a redução de  $\text{W}^{6+}$  em  $\text{W}^{5+}$  [51].

A adição de ouro a filmes finos de  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{CuO}$  tem sido utilizada para a detecção de gases como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ , etc [54,55,56,57]. Alguns desses compostos apresentam seletividade na detecção dos diferentes gases, como é o caso do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CuO}$ .

De acordo com dados da literatura [54], o óxido de níquel é um dos melhores candidatos para aplicações em sensores optoquímicos devido à menor temperatura de operação ( $T < 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) [57] em relação a outros filmes de óxidos de metais de transição. Não há relatos na literatura acerca da seletividade desse composto.

De forma geral, os processos químicos e físicos que levam ao efeito gasocrômico é pouco discutido na literatura [56]. Diferenças morfológicas, como porosidade, rugosidade e microestrutura do material ativo, estão seguramente relacionadas a parâmetros como seletividade dos gases e temperatura de operação desses dispositivos.

### 2.3.5. Outras aplicações

Embora o interesse nas propriedades ópticas de nanopartículas metálicas tenha uma longa história, experimentos recentes geraram novos interesses no uso desses sistemas e de agregados nanometálicos para aplicações em sensores biológicos e em materiais ópticos [58].

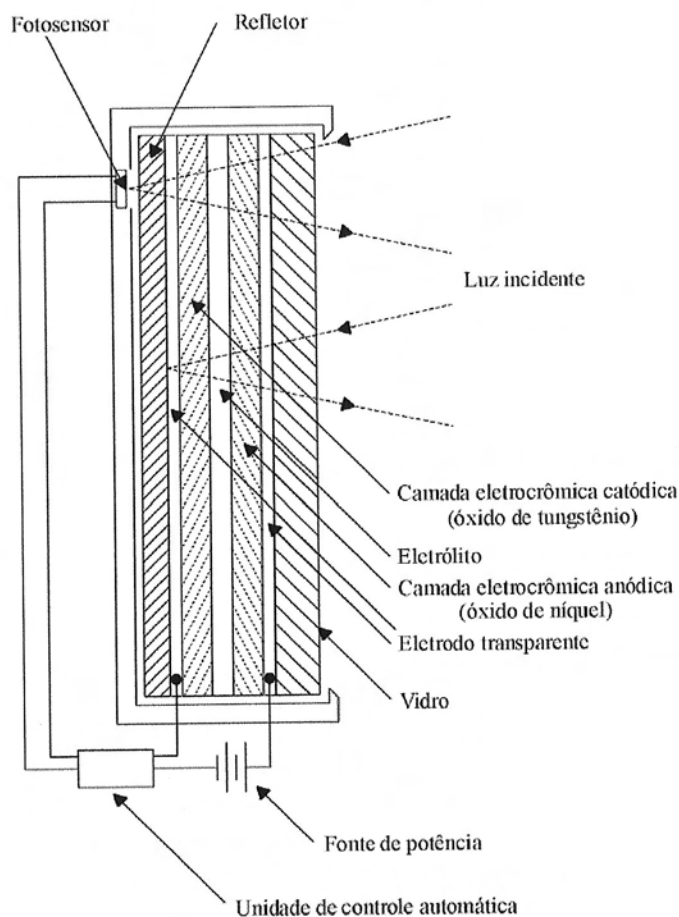
As propriedades ópticas de agregados nanoparticulados coloidais de Au, ligados por pequenos pedaços de ADN (ácido desoxirribonucleico, consistindo de tipicamente 24 pares de base duplos) têm atraído grande interesse para aplicações em biosensores. Esses materiais exibem uma mudança de cor, que vai da vermelha ao azul, após a hibridização do ADN induzir a agregação [58]. Essa mudança de cor se deve ao acoplamento eletromagnético entre as nanopartículas de Au .

Um outro tipo de aplicação é a utilização de filtros para absorção seletiva de luz [59]. Esse é um exemplo típico de um sistema composto, depositado em multicamadas. Esse tipo de sistema requer um material dielétrico para fazer o isolamento das partículas metálicas entre si e entre as outras camadas. As características de filtro são intensificadas à medida que o número de camadas é aumentado. O aumento no número de camadas reduz a transmitância na região do visível, numa faixa de comprimentos de onda específica, dependendo das partículas metálicas utilizadas. Além disso, não se altera significativamente a absorção no infravermelho, o que indica poucas perdas por radiação térmica [59].

Espelhos retrovisores para automóveis são um dos mais freqüentes tipos de aplicação comercial atualmente disponíveis [34,60,61,62]. Um modelo deste dispositivo está mostrado na Figura 2.4.

Uma superfície refletora, alumínio, por exemplo, é depositada como camada refletora sobre a face de um dos dois eletrodos condutores transparentes. Esses eletrodos são espaçados em paralelo, onde entre eles serão depositadas camadas eletrocromicas de óxidos de coloração

reversa, como por exemplo,  $\text{WO}_3$  e  $\text{NiO}$ , separadas por um eletrólito, líquido, sólido ou polimérico [60]. O contato elétrico é feito entre os dois condutores transparentes. Uma unidade de controle automático e um fotosensor são utilizados para regular automaticamente a refletividade do espelho [61]. Esses dispositivos podem permitir uma refletividade de mais de 70% no estado claro e menor que 10% no estado escuro [62].



**Figura 2.4 – Esquema de um espelho electrocrômico.**

#### 2.4. REFERÊNCIAS

- [1] T. Oi, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16 (1986) 185.
- [2] F.F. Ferreira, P.S. Haddad, M.C.A. Fantini, G.E.S. Brito, *submitted to Solid State Ionics*.
- [3] C.M. Lampert, C.G. Granqvist, in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist, Vol. IS 4, 2, SPIE Optical

---

Engineering Press, Bellingham (1990).

[4] J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 862.

[5] S.K. Deb, *Appl. Opt. Suppl.* 3 (1969) 192.

[6] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam (1995).

[7] C.G. Granqvist, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 678; *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 32 (1994) 369.

[8] C.G. Granqvist, *Appl. Phys. A* 57 (1993) 19.

[9] S.K. Deb, J.A. Chopoorian, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 4818.

[10] S.K. Deb, *Philos. Mag.* 27 (1973) 801.

[11] S. Kobayashi, T. Takemura, F. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L1274.

[12] V.S. Pankajakshan, K. Neelakandan, C.S. Menon, *Thin Solid Films* 215 (1992) 196.

[13] P.V. Ashrit, K. Benaissa, G. Bader, F.E. Girouard, Vo-Van Truong, *Solid State Ionics* 59 (1993) 47.

[14] E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, W.H. Smyrl, *J. Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 89.

[15] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3039.

[16] A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, *J. Electroanal. Chem.* 408 (1996) 83.

[17] A. Talledo, C.G. Granqvist, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 2445.

[18] A. Talledo, C.G. Granqvist, *Appl. Phys. A* 60 (1995) 521.

[19] J.A. Theil, E. Kusano, A. Rockett, *Thin Solid Films* 298 (1997) 122.

[20] M.G. Krishna, A.K. Bhattacharya, *Mater. Sci. Eng. B* 49 (1997) 166.

[21] E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, F. Decker, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 412.

[22] M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films* 265 (1995) 22.

[23] A. Lourenço, A. Gorenstein, S. Passerini, W.H. Smyrl, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 706.

[24] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria, A. Gorenstein, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 971.

[25] I.C. Faria, M. Kleinke, A. Gorenstein, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 235.

[26] F. van Driel, F. Decker, F. Simone, A. Pennisi, *J. Electroanal. Chem.* 537 (2002) 125.

[27] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and*

---

*Applications*, VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1995.

- [28] Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura, N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 490.
- [29] R.D. Rauh, *Electroch. Acta* 44 (1999) 3165.
- [30] P.V. Ashrit, F.E. Girouard, Vo-Van Truong, *Solid State Ionics* 89 (1996) 65.
- [31] C.G. Granqvist, *Solid State Ionics* 60 (1993) 213.
- [32] S.F. Cogan, R.D. Rauh, J.D. Westwood, D.I. Plotkin, R.B. Jones, *Proc. SPIE* 1149 (1989) 2.
- [33] G. Macrelli, *Renewable Energy* 15 (1998) 306.
- [34] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783.
- [35] S.E. Selkowitz, C.M. Lampert, in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist, Vol. IS 4, 22, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).
- [36] R. Sullivan, M. Rubin, S. Selkowitz, *ASHRAE Transactions* 103 (1997) 149.
- [37] K. West, B. Zachau-Christiansen, S.V. Skaarup, *Solid State Ionics* 57 (1992) 41.
- [38] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon, *Nature* 407 (2000) 496.
- [39] L.F. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, J. Gaubicher, *Intern. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 191.
- [40] M.E. Arroyo y de Dompablo, A. Van der Ven, G. Ceder, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 064112-1.
- [41] H.C. Choi, S.Y. Lee, S.B. Kim, M.G. Kim, M.K. Lee, H.J. Shin, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9252.
- [42] C. Delmas, J.P. Peres, A. Rougier, A. Demourges, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan, P. Willmann, *J. Power Sources* 68 (1997) 120.
- [43] A.K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash, *J. Power Sources* 100 (2001) 125.
- [44] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehack, *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 126.
- [45] G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 34.
- [46] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Taurino, A. Tepore, D. Berti, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2709.
- [47] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, S. Hascik, V. Rehack, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 147.

- 
- [48] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Proc. Symp. Chem. Sensors II (183<sup>rd</sup> Meet. Electrochem. Soc., Proc. 93-7), ed. M. Butler, A. Ricco, N. Yamazoe, Honolulu, (1993) 690.
- [49] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Catal. Today, 36 (1997) 135.
- [50] N. Kobosew, N.I. Nekrassow, Z. Elektrochemie 36 (1930) 529.
- [51] J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, J. Catal. 5 (1965) 307.
- [52] A. Georg, W. Graf, R. Neumann, V. Wittwer, Solid State Ionics 127 (2000) 319.
- [53] B. Orel, N. Groselj, U. Opara Krasovec, M. Gabrsccek, P. Bukovec, R. Reisfeld, Sensors and Actuators B 50 (1998) 234.
- [54] T. Kobayashi, M. Haruta. Sensors and Actuators B 13-14 (1993) 545.
- [55] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 851.
- [56] M. Ando, J. Zehetner, T. Kobayashi, M. Haruta, Sensors and Actuators B 35-36 (1996) 513.
- [57] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1779.
- [58] A.A. Lazarides, K. Lance Kelly, T.R. Jensen, G.C. Schatz, J. Mol. Struc. (Theochem) 529 (2000) 59.
- [59] R.W. Tokarsky, J.P. Marton, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 643.
- [60] N.R. Lynam, in *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist, IS 4, 46, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1990).
- [61] S.K. Deb, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 25 (1992) 327.
- [62] N.R. Lynam, K.S. Kiok, *Electrochromic Mirror*, U.S. Patent 4,712,879 (1987).

# CAPÍTULO 3

## 3. TEORIA DE MEIO EFETIVO

### 3.1. INTRODUÇÃO

As propriedades ópticas de sistemas constituídos por pequenas partículas metálicas dispersas em um dielétrico têm sido estudadas por mais de um século. O estudo desses sistemas é baseado em teorias de meio efetivo. Esses sistemas exibem um forte pico de absorção característico que não é observado no material maciço [1] e está associado com descontinuidades, ou agregados em forma de ilhas, na estrutura do material [2]. Em suspensões de partículas coloidais de Au, esse pico de absorção dá origem a uma cor vermelha-rubi [3,4,5,6].

Trabalhos anteriores mostraram a possibilidade de variações nas cores em materiais inorgânicos através do uso de sistemas compósitos como Au-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [7], Au-WO<sub>3</sub> [8,9], Au-MoO<sub>3</sub> [10,11], Au-SiO<sub>2</sub> [12,13] e outros a base de misturas de óxidos como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> [14], WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [15], Mo-WO<sub>3</sub> [16], MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17].

A utilização de outros metais particulados associados a matrizes óxidas, como por exemplo, Ag-TiO<sub>2</sub> [18], Ag-MgO [19], Ag-SiO<sub>2</sub> [20,21], Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22], também foi estudada.

Nas seções subseqüentes será descrito o desenvolvimento histórico das teorias de meio efetivo com ênfase na teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett [3], a qual foi utilizada para avaliar a viabilidade de se obter absorção seletiva na região do espectro visível em filmes compósitos de interesse nesse trabalho. Mais particularmente, a teoria foi usada para calcular as propriedades ópticas de filmes com inserção de partículas metálicas em matrizes de NiO e CoO.



### 3.2. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DA TEORIA

O desenvolvimento histórico das teorias de meio efetivo é baseado na solução das equações de Clausius-Mossotti e Lorentz-Lorenz [23].

Em 1837, Faraday propôs o modelo de um dielétrico que consistia de uma série de partículas metálicas globulares separadas umas das outras por um meio material. Esta foi a consideração feita por ele de um meio heterogêneo, sem o conhecimento real da estrutura atômica. Mossotti, em 1850, analisou a interação entre diferentes entidades polarizáveis na dedução do campo efetivo para um dielétrico. A análise de Mossotti foi baseada em um trabalho anterior de Poisson, e também em um trabalho anterior de sua autoria, de 1836, onde era descrita a polarização de uma única molécula [24].

Um passo subsequente foi dado por Lorenz, em trabalhos publicados em 1869, 1875 e em 1880, onde foi assumido um índice de refração para o interior das moléculas diferente do meio onde as partículas estavam embebidas e, então, levada em consideração uma aproximação de potencial coerente [25] e outras teorias modernas de propagação de onda em meios estocásticos [26].

Clausius, em 1879, assim como Mossotti e Faraday, assumiu que as moléculas eram esferas condutoras. Ele, então, levou em consideração que cada molécula estivesse contida em uma pequena esfera, isolada do meio contínuo externo, que é caracterizado pela constante dielétrica final do material.

Clausius e Mossotti utilizaram uma função de potencial geral para chegar ao resultado da equação que envolve a constante dielétrica do material e a sua polarizabilidade, mostrada abaixo

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi \sum_k N_k \alpha_k \quad (3.1)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica de uma esfera no vácuo,  $N$  é o número de partículas por unidade de volume e  $\alpha$  é a polarizabilidade média de uma partícula. Na dedução dessa equação não foi utilizada uma fórmula explícita para o campo interno. A noção de campo interno, que é o campo que atua sobre uma partícula polarizável, foi introduzida mais tarde por Lorentz [23].

O conceito de campo efetivo foi introduzido por Lorentz, em 1880. Nesse conceito é assumido que cada molécula esteja contida em uma grande esfera, isolada do dielétrico. Essa esfera separa as moléculas distantes, que podem ser tratadas como um meio contínuo, das moléculas mais próximas, que serão analisadas. Essa derivação assume que a atuação de várias moléculas naquela que está sendo considerada sejam dipolos pontuais [24].

J.C. Maxwell, em seu *Tratado em Eletricidade e Magnetismo* [27], cuja primeira edição apareceu em 1873, obteve as mesmas relações obtidas pelos autores citados anteriormente. Ele considerou inclusões esféricas com resistividade maior do que a da esfera que contém essas inclusões. Ele permitiu uma corrente não-perturbada, que flui muito além da região onde as esferas estão contidas, incidindo em cada esfera. Isso ignora:

1. O fato de que a grande região esférica é uma região de alta resistividade e a corrente que flui através dela é menor do que a que flui em regiões distantes;
2. O fato de que cada pequena esfera causa um distúrbio no fluxo de corrente, o que aumenta a corrente nas esferas da vizinhança.

Essas duas correções, ao que tudo indica, se cancelam. Esse é o ponto central de Lorentz ao argumentar que o campo total devido aos dipolos tende a zero no centro da esfera.

J.C. Maxwell Garnett [3] foi o primeiro a desenvolver a teoria do comportamento da absorção óptica anômala [2] em filmes particulados de Au, utilizando as relações de Clausius-Mossotti e Lorentz-Lorenz. Ele fez uso das equações de Maxwell para propagação de ondas, não somente para um comportamento estático, mas utilizando também uma *aproximação*

*quasi-estática*. A teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett leva em consideração a modificação do campo elétrico aplicado pelos campos de dipolo de entidades polarizáveis individuais, isto é, as partículas metálicas [5]. Através dessa teoria, Maxwell Garnett conseguiu explicar a cor de sóis metálicos e filmes finos particulados. A absorção seletiva de luz visível pelas partículas metálicas ocorre através da excitação ressonante dos elétrons livres na superfície do metal.

Em 1908, Gustav Mie aplicou as equações de Maxwell com condições de contorno apropriadas, em coordenadas esféricas, usando uma expansão de multipolos dos campos elétrico e magnético incidentes [28] para explicar a teoria geral de espalhamento de luz por um objeto esférico. A solução formal dessa teoria assume que o objeto é composto por um material homogêneo, isotrópico e opticamente linear que é irradiado por uma onda plana infinita.

A teoria moderna de meios inhomogêneos pode ser datada de 1935, por um artigo de Bruggeman [29], seguida por uma série de elaborações [30]. Em sua teoria, Bruggeman considera um filme composto de um arranjo de duas fases,  $a$  e  $b$ , sendo  $b$  as partículas metálicas e  $a$  o meio no qual as partículas se encontram. Essas duas fases se encontram em proporções iguais, de forma que a matriz se torna o material compósito propriamente dito. Já a teoria de Maxwell Garnett considera que as partículas de fase  $b$  se encontrem dispersas na matriz  $a$ , em uma pequena proporção [31].

Diferentes teorias de meio efetivo são encontradas na literatura [24,28]. A escolha do formalismo mais adequado depende da microestrutura do material analisado. Nessa dissertação de tese será apresentado o desenvolvimento da teoria proposta por Maxwell Garnett, uma vez que se espera obter coloração distinta do material original apenas com uma pequena fração de partículas metálicas incorporadas à matriz isolante. A teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett é aplicável a sistemas cuja fração de partículas distintas da matriz

não excede 20% do volume total [21]. Para frações maiores, a utilização da teoria de Bruggeman é indicada [29,30].

### 3.3. TEORIA DE MEIO EFETIVO DE MAXWELL GARNETT

As teorias de meio efetivo são baseadas na chamada *aproximação quasi-estática*, ou seja, os cálculos são obtidos à frequência “zero” através da consideração do campo e do vetor deslocamento elétricos estáticos no material compósito e estendidos a frequências finitas. Uma outra consideração é a de que o tamanho das partículas embebidas no meio dielétrico não seja maior que 10% do comprimento de onda da luz [32,33]. Mais do que isso, nesse tipo de aproximação a dependência espacial do campo eletromagnético não é mantida, somente a temporal [28].

A validade das teorias de meio efetivo requer que

$$\lambda \gg r \gg a \quad (3.2)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente em um meio composto por partículas discretas de diâmetro  $a$ , separadas por uma distância  $r$ .

Quando um feixe de luz atravessa um meio dielétrico transparente, com partículas metálicas dispersas, o campo elétrico da radiação incidente induz dipolos oscilantes nas partículas do meio. Uma vez que esses dipolos emitem radiação eletromagnética, as partículas são consideradas como fontes de luz secundárias. Em geral, a radiação espalhada consiste de uma parte coerente de luz e de uma parte incoerente, de frequência um pouco diferente. A radiação coerente está associada aos dipolos oscilantes e é chamada de espalhamento Rayleigh [23].

Como o comprimento de onda da radiação incidente é muito maior que o diâmetro das

partículas dispersas na matriz, ressonâncias superficiais de plasma nos elétrons livres das partículas metálicas são geradas, dando origem a uma banda de absorção bastante intensa [18]. Essa frequência de ressonância, entretanto, depende somente das propriedades dielétricas dos constituintes do material e do fator de preenchimento,  $f$ , das partículas metálicas, não dependendo do tamanho das partículas [34].

Em gases, líquidos e muitos sólidos, os vetores  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  e  $\vec{P}$ , respectivamente, o vetor campo elétrico, o vetor deslocamento elétrico e o vetor de polarização elétrica têm a mesma direção. Isso significa que a média dos deslocamentos de carga tem a direção do campo aplicado. Quando  $\vec{E}$  e  $\vec{D}$  têm a mesma direção, é possível escrever

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (3.3)$$

sendo  $\varepsilon$  o fator de permissividade.

Quando um material é exposto a um campo externo,  $\vec{E}_m$ , cada partícula do mesmo é submetida a um campo interno,  $\vec{E}_i$  [23]. Sob a influência desse campo interno, em alguns materiais as partículas são movidas por longas distâncias, como por exemplo os elétrons nos metais e os íons em soluções. No caso de um isolante (dielétrico), entretanto, somente pequenos deslocamentos de carga ocorrem. Quando um campo elétrico é aplicado, as forças que atuam sobre as cargas fazem com que os elétrons sofram um pequeno deslocamento em relação ao núcleo, à medida que o campo tende a deslocar as cargas negativas e positivas em direções opostas. Esse deslocamento é limitado, uma vez que os elétrons estão ligados ao núcleo e em consequência disso forças reativas aparecem, as quais são proporcionais aos deslocamentos para campos não muito intensos. Pode-se dizer que o dielétrico é polarizado pelo campo aplicado, isto é, ele é levado ao estado de polarização elétrica [23]. Uma outra

forma de polarização está ligada ao fato de que o campo aplicado tende a direcionar os dipolos permanentes. Durante a formação da polarização, um certo número de cargas é transportado através de cada elemento plano no dielétrico. Esse transporte é chamado de *corrente de deslocamento*. Após atingir o estado de equilíbrio num campo estático aplicado, cada elemento de volume do dielétrico adquire um momento de dipolo induzido.

A partir dessa definição é possível introduzir o vetor de polarização elétrica,  $\vec{P}$ , que, em outras palavras, é chamado de *momento de dipolo induzido por unidade de volume*. Esse momento de dipolo induzido também pode ser escrito como [23]

$$\vec{m}_{ind} = \vec{P} \cdot \Delta V = \sum_i N_i \cdot e_i \cdot \vec{s}_i \cdot \Delta V \quad (3.4)$$

sendo  $N_i \Delta V$  o número médio de cargas  $e_i$  com deslocamento  $\vec{s}_i$  presentes num elemento de volume  $\Delta V$ .

Uma relação que envolve os vetores  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  e  $\vec{P}$  é dada por

$$\vec{P} = \frac{\vec{D} - \vec{E}}{4\pi} \quad (3.5)$$

usando a condição de que  $\vec{P} = 0$  se  $\vec{D} = 0$  e  $\vec{E} = 0$ .

Combinando as equações 3.3 e 3.5, chega-se à seguinte relação

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (3.6)$$

O fator  $\frac{\epsilon - 1}{4\pi}$  é geralmente denotado pela letra  $\chi$  e é chamado de *susceptibilidade*

*dielétrica.*

Em campos estáticos de intensidades moderadas, a permissividade só depende da composição química e da densidade do material, e não do campo  $\vec{E}$ . Nesse caso, a permissividade é geralmente chamada de *constante dielétrica* [23]. Essa relação se aplica a campos estáticos e a campos alternantes de baixa frequência.

O vetor de polarização elétrica está diretamente relacionado com a polarizabilidade das esferas,  $\alpha$ , através da relação [35]

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} = N \cdot \alpha \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

sendo  $N$  o número de dipolos por unidade de volume. A partir dessas considerações, Clausius, Mossotti, Lorentz e Lorenz obtiveram equações que descrevem a polarização para frequências ópticas de um dielétrico embebido com partículas.

Como o material que está sendo considerado é composto por uma série de partículas metálicas embebidas em uma matriz dielétrica, cada uma contribuindo com um fator de preenchimento  $f_i$ , então, a contribuição de todas as partículas será expressa como

$$\sum_i f_i = f \quad (3.8)$$

Se  $f$  é muito pequeno ( $f \ll 1$ ), o módulo do campo elétrico médio pode ser escrito como uma superposição dos campos interno,  $\vec{E}_i$ , e externo,  $\vec{E}_m$ . Assim

$$\vec{E} = \sum_i f_i \cdot \vec{E}_i + (1 - f) \cdot \vec{E}_m \quad (3.9)$$

Similarmente, o módulo do vetor deslocamento elétrico médio será dado por

$$\bar{D} = \sum_i f_i \cdot D_i + (1-f) \cdot D_m = \sum_i f_i \cdot \varepsilon_i \cdot E_i + (1-f) \cdot \varepsilon_m \cdot E_m \quad (3.10)$$

Ao considerar uma esfera metálica em um dielétrico, o campo que atua dentro e fora da esfera pode ser expresso como [36]

$$E_i = \frac{3 \cdot \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2 \cdot \varepsilon_m} \cdot E_m \quad (3.11)$$

sendo  $\varepsilon_m$  a constante dielétrica do meio e  $\varepsilon_i$  a constante dielétrica de cada esfera metálica.

Através da equação 3.4 é possível calcular a constante dielétrica média

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{D}}{\bar{E}} \quad (3.12)$$

Substituindo 3.11 em 3.9 e 3.10 e fazendo uso da equação 3.12 obtém-se a equação derivada por Maxwell Garnett

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_m \frac{\left( 1 + \frac{2}{3} \sum_i f_i \alpha_i \right)}{\left( 1 - \frac{1}{3} \sum_i f_i \alpha_i \right)} \quad (3.13)$$

sendo



$$\alpha_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + \frac{1}{3}(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (3.14)$$

que é proporcional à polarizabilidade das  $i$ -ésimas esferas [23] e  $f_i$  é o fator de preenchimento, isto é, a fração em volume das  $i$ -ésimas partículas.

O fator  $f$  é dado por [37]

$$f = \frac{(W/A)}{(\rho t)} \quad (3.15)$$

sendo  $W/A$  a massa por unidade de área do metal,  $\rho$  a densidade volumétrica do metal e  $t$  a espessura do filme, que, nas simulações teóricas, foi variada.

Para diferentes materiais e valores típicos de comprimento de onda ( $0,3 \leq \lambda \leq 20 \mu\text{m}$ ), as teorias de meio efetivo podem ser aplicadas para descrever materiais compósitos onde o tamanho das partículas é menor que  $\sim 20 \text{ nm}$  [37].

A equação (3.13) é limitada somente a sistemas compostos de partículas de mesmo tamanho e que são esféricas, homogêneas e isoladas (não-interagentes). Sistemas reais, entretanto, nem sempre apresentam essas características. Efeitos de tamanho, forma, inhomogeneidade e estados de agregação das partículas podem ser considerados. Nos cálculos realizados nesse trabalho foram consideradas partículas metálicas homogêneas em forma e tamanho, mas em diferentes estados de agregação.

No cálculo da constante dielétrica efetiva, estados locais de agregação foram incluídos através de uma interação dipolo-dipolo entre as esferas idênticas, separadas por uma pequena distância, ou mesmo em contato físico [37]. Esta interação é introduzida na equação (3.14) assumindo um tripleto de fatores de despolarização efetivos,  $L_i^{(j)*}$ , com  $j = 1, 2, 3$ .

O  $\alpha_i$  efetivo,  $\alpha_i^*$ , é dado por [38,39]

$$\alpha_i^* = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i^{(j)*} (\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (3.16)$$

A expressão da constante dielétrica média derivada por Maxwell Garnett pode ser reescrita como

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_m \frac{\left( 1 + \frac{2}{3} \sum_i f_i \alpha_i^* \right)}{\left( 1 - \frac{1}{3} \sum_i f_i \alpha_i^* \right)} \quad (3.17)$$

Dependendo da configuração geométrica das esferas idênticas, os  $L_i^*$ 's assumem valores diferentes [40]. Eles são (0,333; 0,333; 0,333) para uma esfera isolada, (0,250; 0,375; 0,375) para duas esferas isoladas, (0,133; 0,435; 0,435) para uma cadeia linear, (0,139; 0,342; 0,518) para duas cadeias lineares e, (0,0865; 0,0865; 0,827) para aglomerados fcc. Pode ser visto desses valores que a relação

$$\sum_{i=1}^3 L_i^* \approx 1 \quad (3.18)$$

é válida para todas as configurações. O modo como esses arranjos são formados está explicado na referência [40].

### 3.4. SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Através da elaboração de um programa para computador [41] em linguagem Fortran, baseado na teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett [3], foram realizadas várias simulações com o propósito de verificar as propriedades ópticas de partículas metálicas dispersas em filmes de NiO e CoO. As expressões para o cálculo da transmitância, refletância e absorvância espectral estão mostradas no Apêndice A.

Simulações teóricas levando em consideração diferentes partículas metálicas, como Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au, embebidas em uma matriz (NiO e CoO), foram feitas para verificar se os compósitos apresentariam absorção seletiva na região do espectro visível.

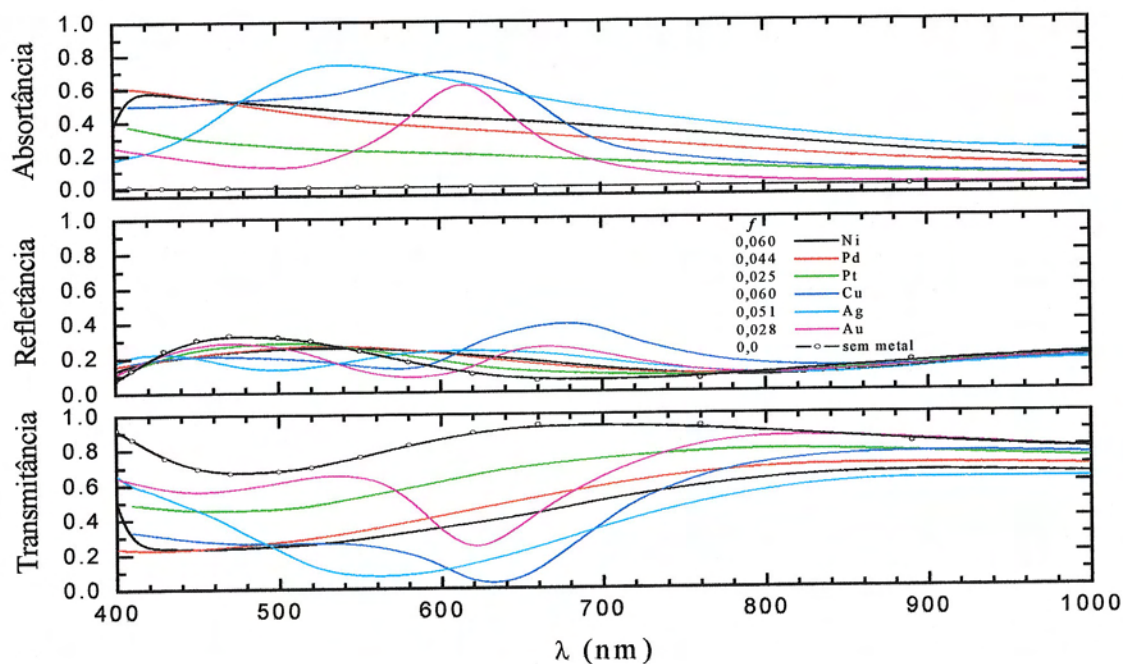
As constantes dielétricas efetivas, para  $400 \leq \lambda \leq 2500$  nm, foram calculadas para dois meios: NiO e CoO, com partículas dispersas de diferentes metais. Em muitos casos será apenas analisada a parte correspondente ao espectro visível,  $400 \leq \lambda \leq 800$  nm ou visível e infra-vermelho próximo,  $400 \leq \lambda \leq 1000$  nm. A parte real,  $n(\lambda)$ , e a parte imaginária,  $k(\lambda)$  (coeficiente de extinção) do índice de refração do NiO [42,43,44,45] e CoO [42,43,44,46] policristalinos isolantes foram tiradas da literatura, bem como as constantes ópticas das partículas de Au [47], Ag [48], Cu [47], Ni [49], Pd [49] e Pt [47]. A parte real do índice de refração do substrato, que nas simulações foi o KBr, foi extraído da referência [50], sendo seu coeficiente de extinção igual a zero na faixa de comprimentos de onda considerada [51]. Nesse caso, deseja-se obter os efeitos de absorção do filme, sem interferência do substrato.

Como pode ser observado na Figura 3.1, a inclusão de partículas metálicas de Ni, Pd e Pt nos filmes não produziu absorção seletiva na região do espectro visível, o que está relacionado à distribuição eletrônica nesses materiais. Apesar do Cu ter apresentado uma banda de absorção por volta de 600 nm, ele não é um bom candidato para aplicação em dispositivos eletrocromáticos devido ao fato de oxidar com facilidade. A adição de partículas de

Ag produziu uma banda de absorção larga, indicando que os filmes obtidos apresentariam uma coloração escura devido à mistura de diferentes cores do espectro visível.

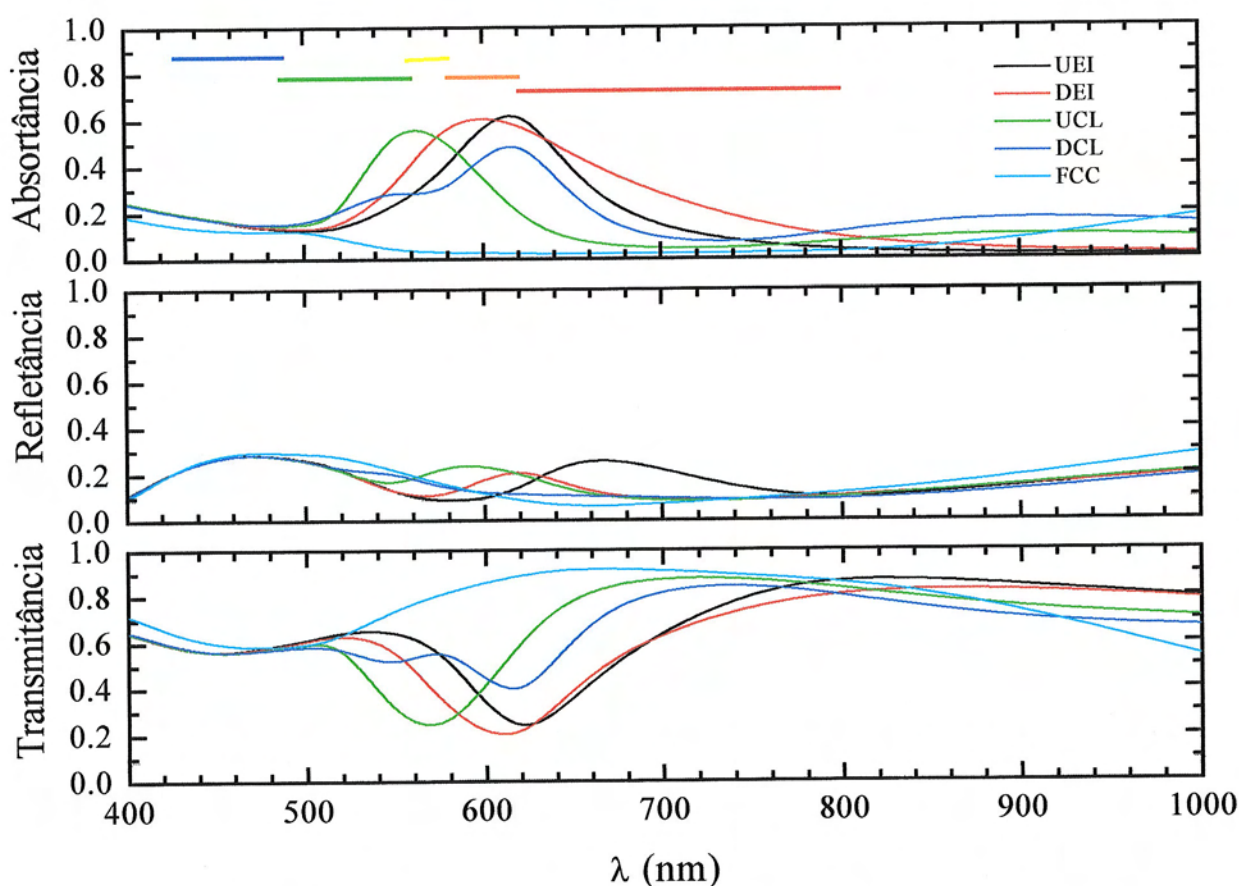
O Au foi o único material a apresentar uma banda de absorção seletiva bem definida, o que indica que ele deva ser utilizado nos experimentos para monitorar a coloração do  $\text{NiO}_x$  e  $\text{CoO}_x$  electrocrômicos. Um comportamento similar foi obtido quando a matriz utilizada foi de  $\text{CoO}$ . É importante salientar que nos casos reais dos óxidos de níquel/cobalto, esses devem ser não estequiométricos e, portanto, absorver fracamente no visível para apresentar efeito electrocrômico [52,53].

De acordo com dados da literatura [37], um comportamento interessante descrito pelas partículas de Au isoladas está relacionado a um mínimo de transmitância, por volta de 600 nm, referido como uma “banda de absorção anômala”. Esse mínimo de transmitância é devido à distribuição eletrônica do Au;  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Outro fato de interesse é que para comprimentos de onda maiores que 1500 nm os depósitos de partículas são praticamente transparentes (com uma absorção de  $\sim 3\%$ ).



**Figura 3.1 – Simulações da transmitância, refletância e absortância para o modelo de uma esfera isolada de diferentes metais no meio de  $\text{NiO}$  para um filme com espessura de 150 nm e uma densidade de massa por unidade de área igual a  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

Simulações teóricas baseadas em compósitos de ouro (Au-NiO e Au-CoO) foram realizadas supondo diferentes configurações geométricas das partículas de Au, isto é, uma esfera isolada (UEI), duas esferas isoladas (DEI), uma cadeia linear (UCL), duas cadeias lineares (DCL) e aglomerados fcc (FCC). Evidências teóricas e experimentais mostrando que partículas de Au formam esses tipos de agregados foram extensivamente estudadas por Granqvist e Hunderi [37]. A Figura 3.2 mostra as simulações feitas para um filme com espessura de 150 nm, um fator de preenchimento das partículas de Au igual a  $f = 0,028$  (3%) e uma densidade de massa por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .

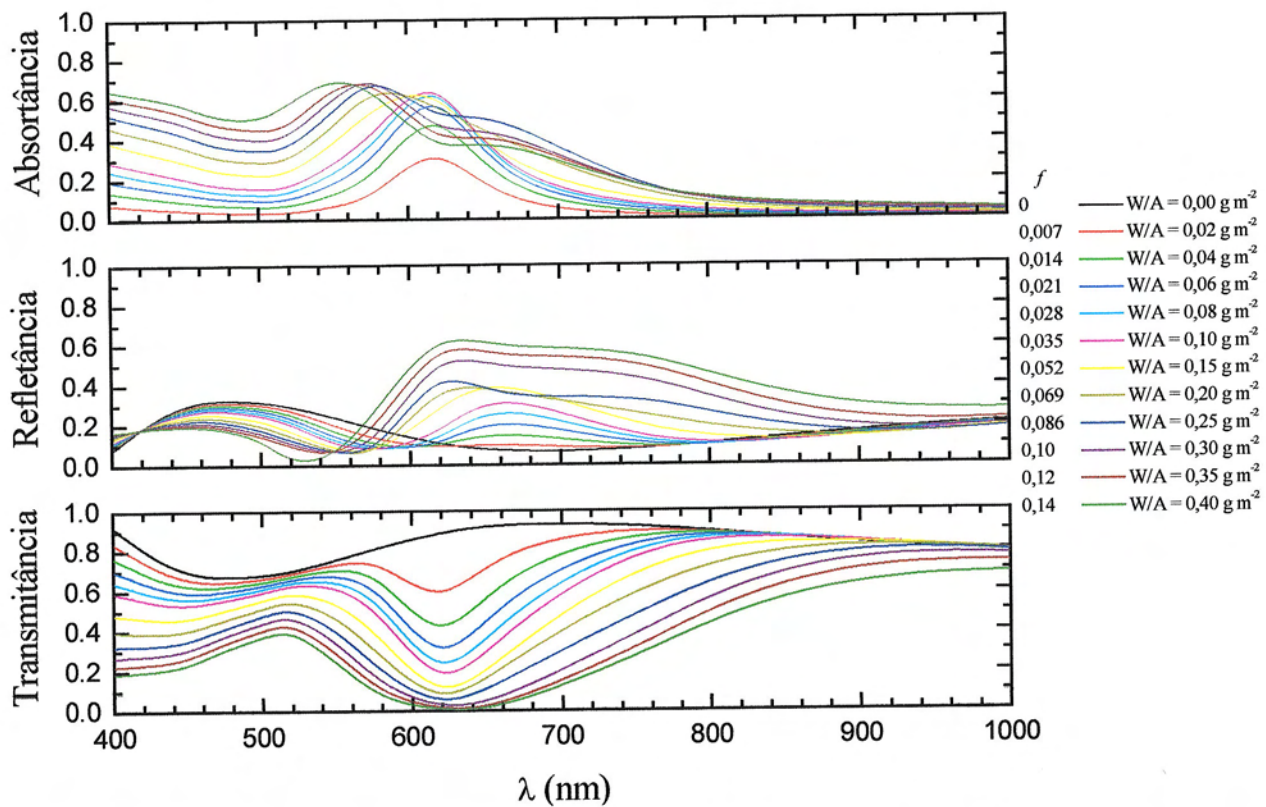


**Figura 3.2 – Simulações da transmitância, refletância e absorptância para diferentes configurações de partículas de Au num meio (NiO) para um filme de 150 nm de espessura e tendo um fator de preenchimento  $f = 0,028$  e uma densidade de massa por unidade de área das partículas de Au  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

Na Figura 3.2 pode-se perceber que dependendo da configuração geométrica das

partículas de Au na matriz do óxido metálico, a seletividade óptica do material é modificada, de acordo com os máximos de absorção. As linhas horizontais foram traçadas para mostrar as cores do espectro visível referentes à faixa de comprimento de onda. Esse efeito na mudança da coloração dos filmes também foi obtido experimentalmente através de variações no tamanho das partículas metálicas embebidas na matriz e à cobertura das mesmas por uma casca dielétrica de espessura diferente [6,12,34].

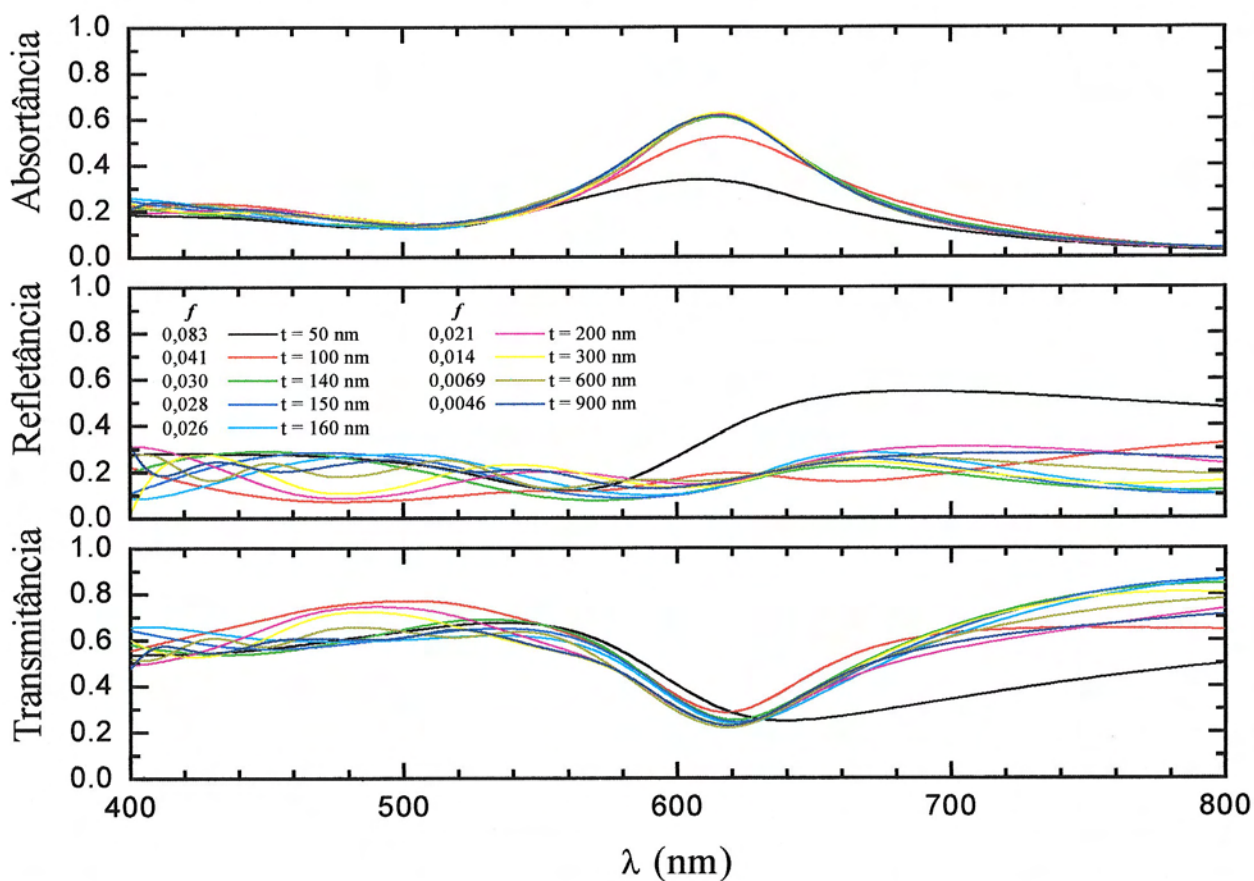
A Figura 3.3 mostra as simulações de transmitância, refletância e absortância para o modelo de uma esfera isolada (UEI) de Au para diferentes fatores de preenchimento (valores de  $W/A$ ) do ouro no meio de NiO, para um filme com espessura de 150 nm. Como pode ser visto nessa figura, a inclusão de Au para formar o material compósito promove mudanças no comportamento da refletância, especialmente na região visível. Efeitos de modulação das propriedades ópticas de materiais eletrocromicos simples são discutidos nas referências [54] e [55]. O aumento da massa de Au por unidade de área ( $0,02 \leq W/A \leq 0,40 \text{ g m}^{-2}$ ), e em consequência o fator de preenchimento ( $0,007 \leq f \leq 0,14$ ), alarga e aumenta a banda de absorção na região do visível (Figura 3.3).



**Figura 3.3 – Simulações da transmitância, refletância e absorptância para o modelo de uma esfera isolada (UEI) de Au no meio de NiO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura e uma densidade de massa por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

A Figura 3.4 mostra o efeito de variação da espessura dos filmes ( $100 \leq t \leq 900 \text{ nm}$ ) na transmitância, refletância e absorptância dos compósitos de Au-NiO, para o caso de uma esfera isolada. O mesmo pode ser verificado para outras configurações. Os fatores de preenchimento variaram entre  $0,0046 \leq f \leq 0,083$ , na faixa de comprimento de onda da região visível ( $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ). À medida que a espessura dos filmes aumenta, os fatores de preenchimento diminuem. Mudanças significativas nas propriedades ópticas e, em consequência, na cor do material, ocorrem quando as espessuras são menores que 140 nm. As mudanças de cor decorrem da presença das partículas de Au. Os máximos e mínimos observados em  $T(\lambda)$  e  $R(\lambda)$ , sem a adição de Au, (não mostrados na Figura 3.4) estão relacionados a efeitos de interferência nas interfaces filme/ar e filme/substrato, e suas

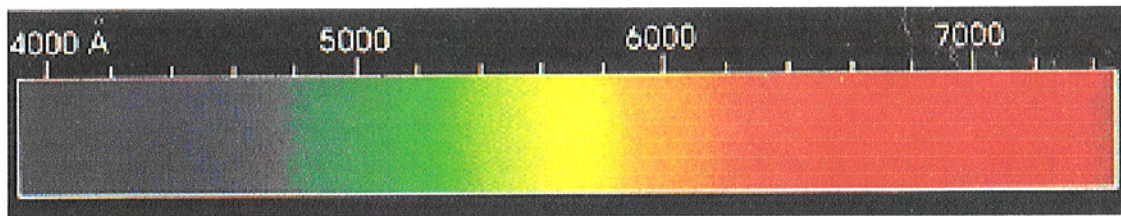
posições dependem da espessura do filme. O mínimo de transmissão está relacionado com o máximo de reflexão. A absorptância,  $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$ , não muda com a presença de partículas de Au dentro da matriz isolante (NiO ou CoO), para filmes com espessuras maiores que 140 nm, mostrando um máximo por volta de 620 nm (região do vermelho). Os efeitos de interferência observados no cálculo da reflexão mostram que a inclusão de Au para formar o material compósito promove pequenas mudanças no comportamento da reflexão.



**Figura 3.4 – Simulações da transmitância, refletância e absorptância do modelo de uma esfera isolada (UEI) de Au no meio de NiO para fatores de preenchimento variando entre  $0,0046 \leq f \leq 0,083$  e densidade de massa por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  para filmes com espessuras variando na faixa de  $100 \text{ nm} < t < 900 \text{ nm}$ .**

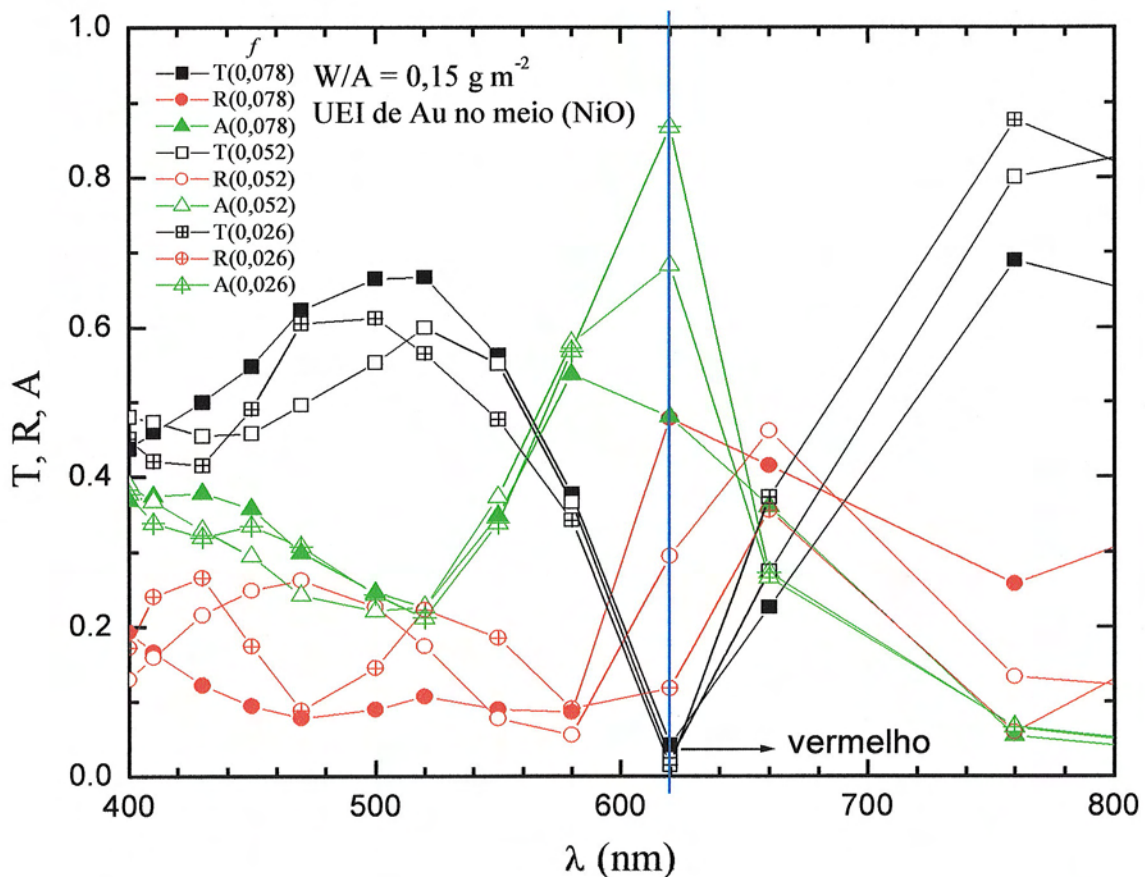
Uma correlação das cores refletidas pelas amostras em função do comprimento de onda pode ser vista na Figura 3.5, que mostra o espectro solar contínuo de um sólido incandescente [56].





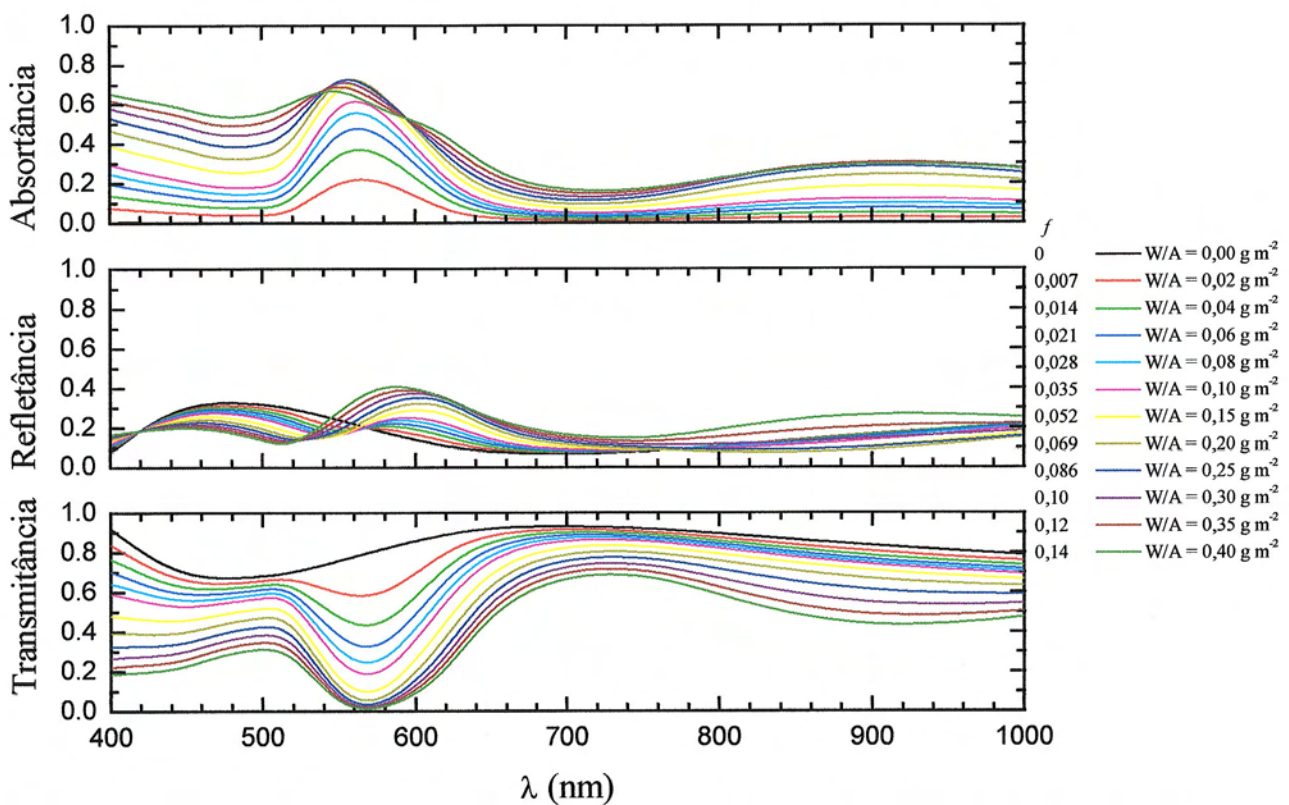
**Figura 3.5 – Espectro solar contínuo de um sólido incandescente.**

A Figura 3.6, a título de ilustração, mostra o efeito da espessura  $e$ , em consequência, do fator de preenchimento, nas propriedades ópticas de amostras com a mesma massa por unidade de área de Au (as espessuras usadas são de 100 nm, 150 nm e 300 nm). Pode-se observar que a absorção é maior nos filmes mais espessos, enquanto que a reflexão da cor vermelha diminui, indicando que para se obter uma amostra refletora de cor vermelha deve-se minimizar a absorção e controlar a espessura.



**Figura 3.6 – Transmitância (T), refletância (R) e absorptância (A) de filmes de Au-NiO com espessura de 100 nm (■●▲); 150 nm (□○△) e 300 nm (⊞⊕⊡).**

A Figura 3.7 mostra as simulações de transmitância, refletância e a absorptância para o modelo de uma cadeia linear (UCL) de Au no meio de NiO para os fatores de preenchimento na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e o filme com espessura de 150 nm. A variação de transmitância na região em torno de 600 nm é similar àquela apresentada pela configuração de UEI de Au, mas a refletância apresenta uma variação menor que a obtida na configuração de UEI de Au. No caso da absorptância, além da absorção na região do espectro visível, há ainda uma banda de absorção no início da região do infravermelho ( $\sim 800$  nm), que também aparece na transmissão, através do decréscimo na transmitância.

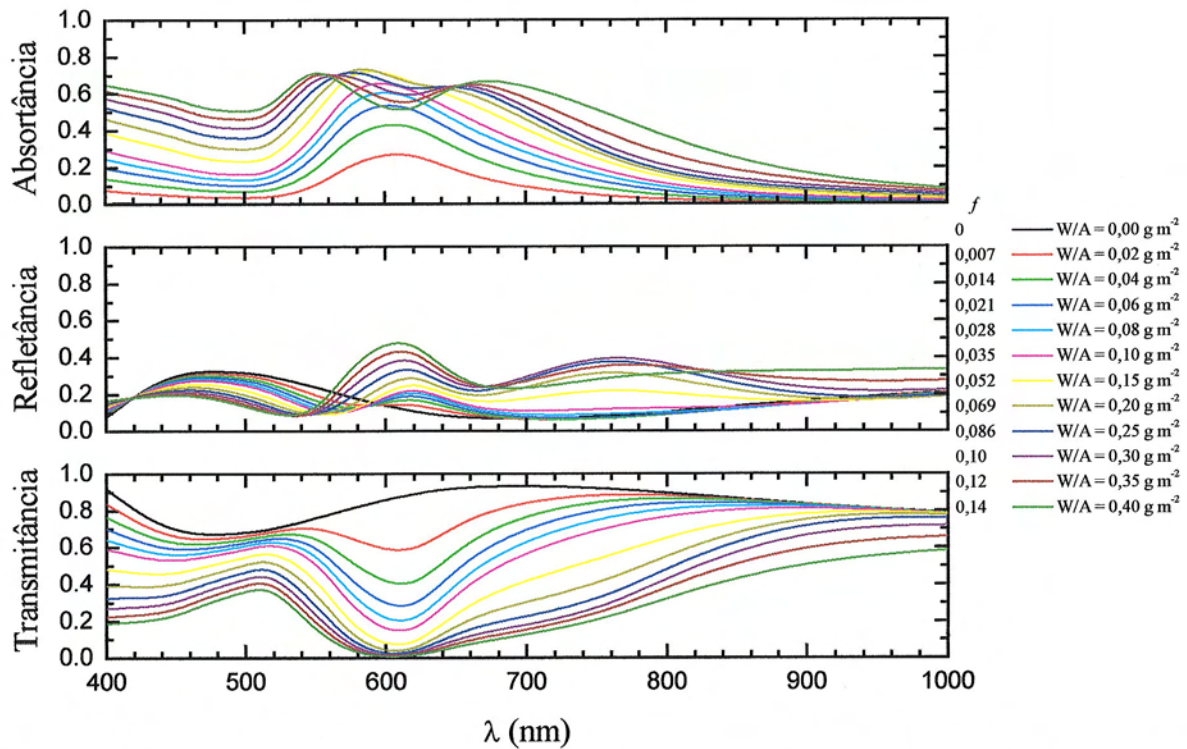


**Figura 3.7 – Simulações da transmitância, refletância e absorptância para o modelo de uma cadeia linear (UCL) de Au no meio de NiO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura e uma densidade de massa por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

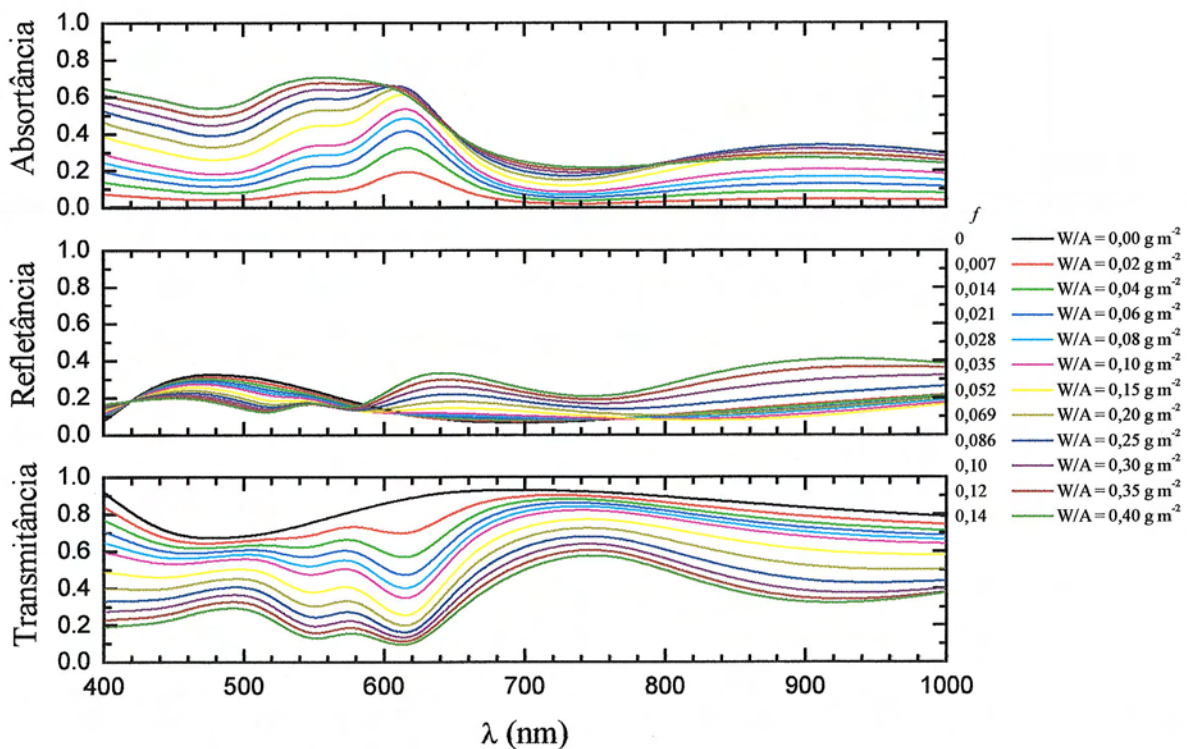
Simulações para o modelo de duas esferas isoladas (DEI) e duas cadeias lineares (DCL) de Au estão mostradas na Figura 3.8 e na Figura 3.9, respectivamente, para os fatores

de preenchimento na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e o filme com espessura de 150 nm. Os resultados obtidos para a configuração de DEI de Au são similares àqueles obtidos para a configuração de UEI de Au, embora a banda de absorção por volta de 600 nm seja mais larga para maiores valores do fator de preenchimento. Observou-se uma diminuição de transmitância na região visível, em 550 nm e 610 nm, na configuração de DCL de Au. A refletância calculada para a configuração de DEI de Au mostra um aumento na refletância à medida que os valores de  $W/A$  aumentam, e em consequência os fatores de preenchimento. Na simulação da refletância para a configuração de DCL de Au, pode ser visto que não há uma variação significativa de refletância na região visível ( $< 750$  nm), quando comparada à configuração de DEI de Au, ou mesmo UCL de Au. A configuração de UEI de Au apresenta curvas de refletância na região do visível com características bastante diferentes daquelas vistas para as outras configurações (UCL, DCL e DEI).

Comparando as curvas de absorptância para  $\lambda < 750$  nm (Figura 3.3, Figura 3.7, Figura 3.8 e Figura 3.9) vê-se bandas mais finas na configuração de uma cadeia linear para todos os fatores de preenchimento. À medida que o fator de preenchimento aumenta, há o alargamento da absorção na região do visível. Esses resultados indicam a necessidade de diminuir a concentração de Au nos filmes, torná-los menos espessos e procurar por configurações das partículas de Au que produzam bandas mais finas. Caso contrário, a absorção do filme o tornaria muito escuro, e não com uma cor bem definida.

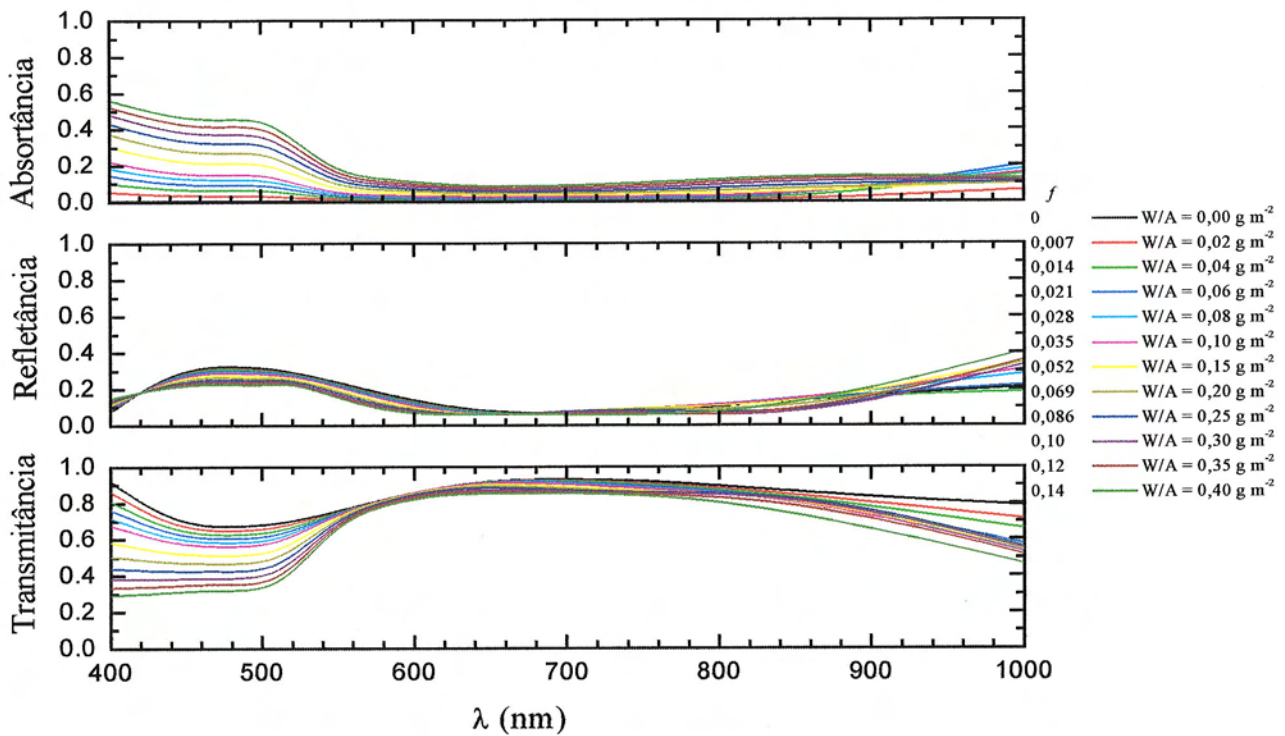


**Figura 3.8 – Simulações de transmitância, refletância e absortância do modelo de duas esferas isoladas (DEI) de Au no meio de NiO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura.**



**Figura 3.9 – Simulações de transmitância, refletância e absortância para o modelo de duas cadeias lineares (DCL) de Au no meio de NiO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura e uma densidade por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

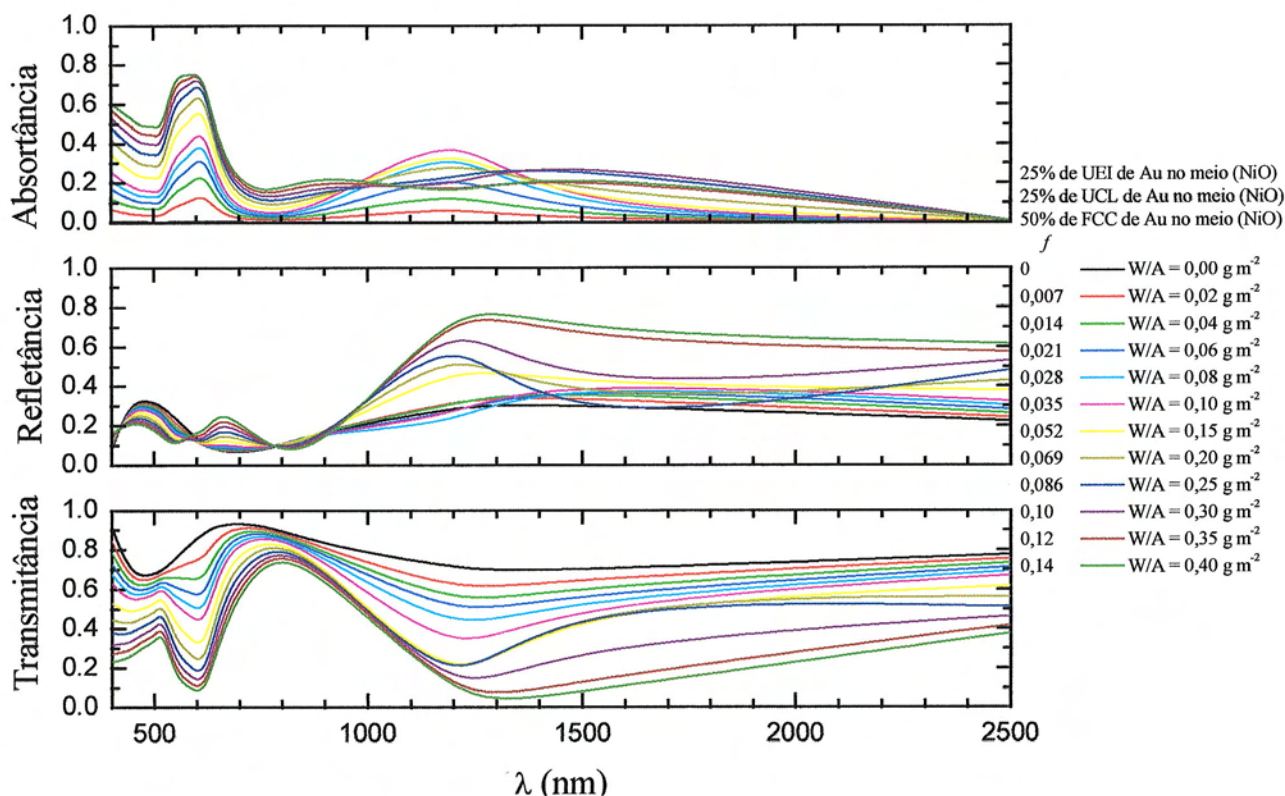
A Figura 3.10 mostra os resultados obtidos para a configuração FCC de Au para os fatores de preenchimento na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e o filme com espessura de 150 nm. O decréscimo no valor de transmitância, visto nas outras configurações em torno de 600 nm não ocorreu. A transmitância é menor para  $\lambda < 500$  nm e aumenta na região visível ( $500 < \lambda < 1000$  nm). As oscilações na refletância na região visível estão relacionadas a efeitos de interferência entre as interfaces ar/filme e filme/substrato. A absorptância calculada para essa configuração indica uma forte absorção para as cores azul e verde.



**Figura 3.10 – Simulações de transmitância, refletância e absorptância para o modelo de aglomerados fcc (FCC) de Au no meio de NiO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura e uma densidade por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

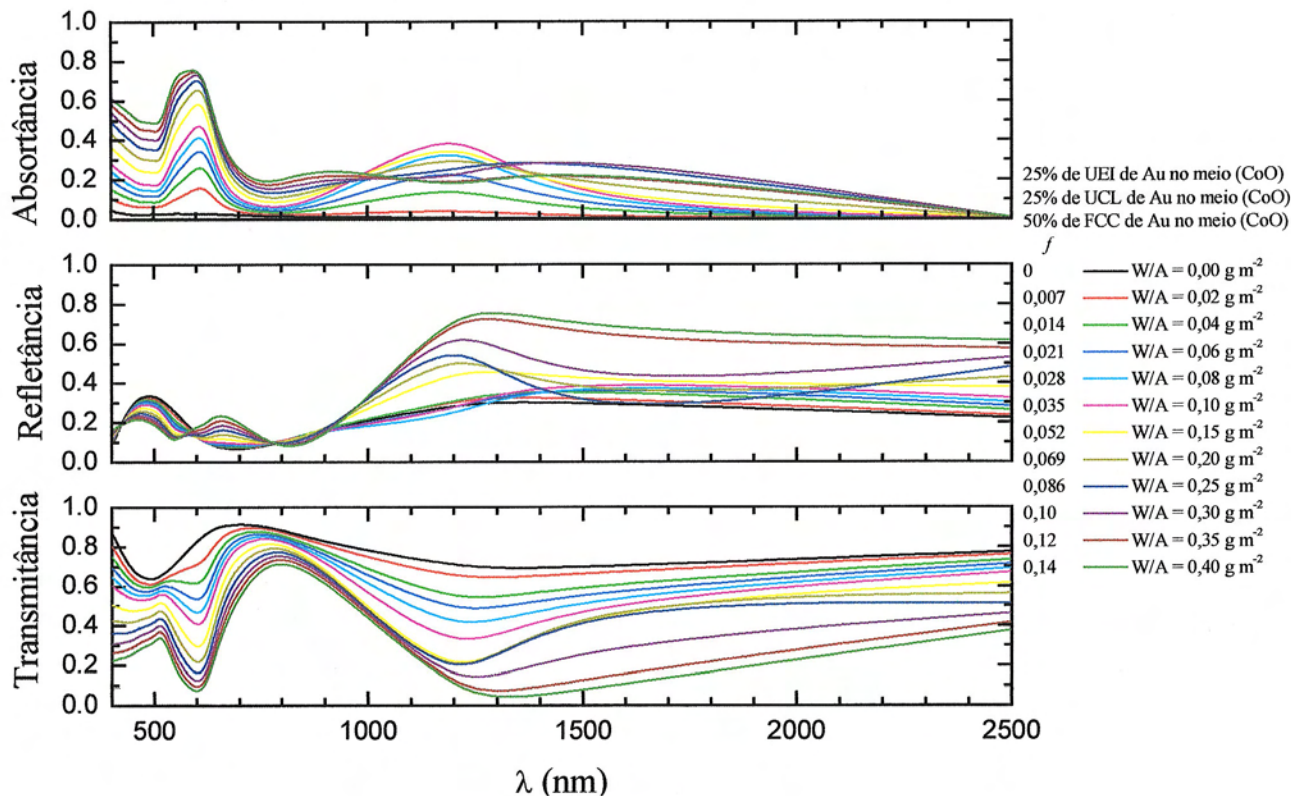
A Figura 3.11 mostra a composição de diferentes estados de agregação. A transmitância no visível é dominada pelas configuração de UEI e UCL de Au devido ao fato de que a configuração de FCC de Au promove maiores valores de transmitância nesta região.

Por outro lado, as características no infravermelho são similares às obtidas pela configuração de FCC de Au sozinha. Entretanto, controlando a porcentagem dessas configurações, é possível compor as propriedades ópticas desejáveis desses compostos não somente na região visível, mas também no infravermelho próximo. A refletância na região visível não sofre variação significativa à medida que os valores de  $W/A$  aumentam. Por outro lado, na região do infravermelho próximo há grandes variações de refletância em função de  $f$ . Embora mais baixa, devido à presença da configuração de FCC, a absorptância é dominada pelas outras duas configurações presentes na mistura.



**Figura 3.11 – Simulações da transmitância, refletância e absorptância das partículas de Au contendo 25% do modelo de uma esfera isolada (UEI), 25% do modelo de uma cadeia linear (UCL) e 50% de aglomerados fcc (FCC) no meio de NiO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura e uma densidade por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

A Figura 3.12 mostra o mesmo tipo de cálculo apresentado na Figura 3.11 para o Au-NiO, mas para o composto Au-CoO. Um comportamento idêntico das propriedades ópticas desses dois compostos foi observada.



**Figura 3.12 – Simulações da transmitância, refletância e absorvância das partículas de Au contendo 25% do modelo de uma esfera isolada (UEI), 25% do modelo de uma cadeia linear (UCL) e 50% de aglomerados fcc (FCC) no meio de CoO para os fatores de preenchimento variando na faixa de  $0 \leq f \leq 0,14$  e para o filme de 150 nm de espessura e uma densidade por unidade de área  $W/A = 0,08 \text{ g m}^{-2}$ .**

### 3.5. REFERÊNCIAS

- [1] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths Sci. Publ., London, 1955.
- [2] S.L. McCarthy, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1976) 135.
- [3] J.C. Maxwell Garnett, *Philos Trans. R. Soc. London B* 203 (1904) 385; 205 (1906) 237.
- [4] R.H. Doremus, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2389.
- [5] R.W. Cohen, G.D. Cody, M.D. Coutts, B. Abeles, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 3689.
- [6] T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3441.

- 
- [7] K. Nagase, Y. Simizu, N. Miura, N. Yamazoe, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1059.
- [8] T. He, Y. Ma, Y. Cao, W. Yang, J. Yao, *J. Electroanal. Chem.* 514 (2001) 129.
- [9] E.K. Sichel, J.I. Gittleman, J. Zelez, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 109.
- [10] T. He, Y. Ma, Y. Cao, Y. Yin, W. Yang, J. Yao, *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001) 336.
- [11] J.N. Yao, Y.A. Yang, B.H. Loo, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1856.
- [12] T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Colloid Surface A* 202 (2002) 119.
- [13] F. García-Santamaría, V. Salgueiriño-Maceira, C. López, L.M. Liz-Marzán, *Langmuir* 18 (2002) 4519.
- [14] K. von Rottkay, N. Ozer M. Rubin, T. Richardson, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 50.
- [15] S. Hashimoto, H. Matsuoka, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2403.
- [16] A. Pennisi, F. Simone, C.M. Lampert, *Solar Ener. Mater. and Solar Cells* 28 (1992) 233.
- [17] Y.M. Li, T. Kudo, *Solar Ener. Mater. and Solar Cells* 39 (1995) 179.
- [18] A. Dakka, J. Lafait, M. Abd-Lefdil, C. Sella, M. Maaza, *Eur. Phys. J AP* 9 (2000) 105.
- [19] J.C.C. Fan, V.E. Henrich, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3742.
- [20] E.B. Priestley, B. Abeles, R.W. Cohen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 2121.
- [21] C.G. Granqvist, O. Hunderi, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 2897.
- [22] H.G. Craighead, R.A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 423.
- [23] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1952.
- [24] Landauer R, *AIP Conf. Proc.* 40, eds. J.C. Garland, D.B. Tanner, New York, 1978, 2.
- [25] R.H. Parmenter, *Phys. Rev.* 97 (1955) 587.
- [26] J.A. Krumhansl, *Amorphous Magnetism*, eds. H.O. Hooper, A.M. deGraaf, Plenum Press, New York, 1973, p. 15.
- [27] J.C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Dover, New York, 1954, p. 488.
- [28] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.
- [29] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Physik (Leipz.)* 24 (1935) 636.
- [30] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Physik (Leipz.)* 24 (1935) 665; 25 (1936) 645; 29 (1937) 160; *Phys. Z.* 37 (1936) 906.
- [31] R. Henda, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 1369.
- [32] D. Stroud, F.P. Pan, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1602.
- [33] D.E. Aspnes, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 1358.
- [34] H.R. Zeller, D. Kuse, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 2763.



- 
- [35] E.R. Dobbs, *Electromagnetic Waves*, Routledge & Kegan Paul, London, 1985.
- [36] J.D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.
- [37] C.G. Granqvist, O. Hunderi, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3513.
- [38] A. Messen, *Journal de Physique* 33 (1972) 371.
- [39] J. Vlieger, *Physica* 64 (1973) 63.
- [40] P. Clippe, R. Evrard, A.A. Lucas, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1715.
- [41] M.C.A. Fantini, *Dissertação de Mestrado: Superfícies Seletivas de Cobalto para Conversão Fototérmica da Energia Solar*, IFGW/UNICAMP, Campinas, 1980.
- [42] I.G. Austin, B.D. Clay, C.E. Turner, *J. Phys. C* 1 (1968) 1418.
- [43] P.J. Gielisse, J.N. Plendl, L.C. Mansur, R. Marshall, S.S. Mitra, R. Mykolajewycz, A. Smakula, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2446.
- [44] R.J. Powell, N.E. Spicer, *Phys. Rev. B* 6 (1970) 2182.
- [45] R. Newman, R.M. Chrenko, *Phys. Rev.* 114 (1959) 1507.
- [46] G.W. Pratt Jr., R. Coelho, *Phys. Rev.* 116 (1959) 281.
- [47] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1994.
- [48] I.N. Shklyarevskii, T.I. Korneeva, *Opt. Spectrosc. Engl. Trans.* 31 (1971) 144.
- [49] P.B. Johnson, R.W. Christy, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5056.
- [50] American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., 1972, 6-37.
- [51] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, San Diego, Calif., 1985.
- [52] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria, A. Gorenstein, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 971.
- [53] I.C. Faria, M. Kleinke, A. Gorenstein, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 235.
- [54] M.C.A. Fantini, A. Gorenstein, K. Subramanian, N. Mainkar, R.L. Stockbauer and R.R. Kurtz, *Braz. J. Phys.* 24 (1994) 775.
- [55] M.C.A. Fantini, A. Gorenstein, W.M. Shen, M. Tomkiewicz, *SPIE Proc. Series* 1728 (1992) 42.
- [56] E. Okuno, I.L. Caldas e C. Chow, *Física para Ciências Biológicas e Biomédicas*, Ed. Harbra Ltda, São Paulo, Brasil, 1986.

# CAPÍTULO 4

## 4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Nesse capítulo serão descritas as técnicas e os procedimentos experimentais utilizados na deposição e caracterização das amostras de interesse neste trabalho científico.

### 4.1. SUBSTRATOS UTILIZADOS

Diferentes substratos foram utilizados para a deposição dos filmes, compatíveis com as técnicas de caracterização a serem utilizadas. Embora não tenhamos feito uma análise comparativa da influência do substrato sobre as propriedades morfológicas dos filmes, acreditamos que o substrato pouco influencia a deposição das partículas de Au, uma vez que estes são crescidos conjuntamente ou sobre o óxido metálico. Além disso, o mesmo substrato foi utilizado para caracterizações por diferentes técnicas. Os substratos utilizados foram (i) lâminas de vidro Corning 7059 recobertas com  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (*ITO – Indium Tin Oxide*), para os experimentos eletroquímicos, de transmitância e refletância espectral, de difração de raios X (*XRD – X-Ray Diffraction*) e de microscopia de força atômica (*AFM – Atomic Force Microscopy*), (ii) carbono liso (*UDAC – Ultra Dense Amorphous Carbon*) para as medidas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry*), microscopia eletrônica de varredura (*SEM – Scanning Electron Microscopy*) e microscopia a emissão de campo (*FEG – Field Emission Gun*) e (iii) mica, para análises de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscopy*) e espalhamento de raios X a baixos ângulos (*SAXS – Small-Angle X-Ray Scattering*).

Os substratos de vidro Corning 7059 recobertos com *ITO* e carbono liso foram submetidos a um processo de limpeza, como se segue:

- Inicialmente as lâminas foram lavadas com água destilada e detergente, para a retirada de eventuais contaminantes orgânicos;
- Para uma limpeza mais efetiva, os filmes foram lavados em acetona, em banho ultra-sônico, durante 10 min.;
- Após isso, mais 10 min. em banho ultra-sônico com álcool isopropílico;
- A secagem dos filmes foi feita com gás nitrogênio e em seguida colocados em uma mufla à temperatura de 150 °C por 10 min;

Os substratos de mica foram clivados com o auxílio de um estilete para a deposição ser realizada na parte que dividia as camadas.

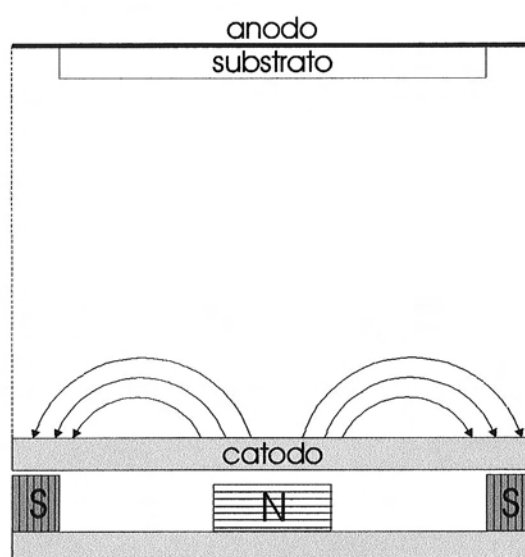
#### 4.2. DEPOSIÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE *SPUTTERING DC* REATIVO COM *MAGNETRON*

A técnica de *sputtering* (pulverização) é um processo físico de deposição por vapor usado para depositar filmes em um substrato. O princípio de deposição consiste no bombardeamento de um alvo (uma placa do material a ser depositado ou sintetizado) por íons positivos gerados pela descarga luminosa de um gás. O alvo é conectado a uma fonte de tensão negativa (*DC* ou *RF*) e o gás geralmente é o argônio (Ar), mantido em baixa pressão (cerca de alguns mTorr\*). A descarga luminosa do gás é mantida entre o catodo (alvo) e o anodo (sistema onde é montado o substrato).

Inicialmente, elétrons que estão confinados próximos ao catodo, devido à aplicação de um campo magnético no modo de operação *magnetron*, ionizam partículas neutras do gás e formam um plasma de alta densidade, próximo à superfície do catodo. Os íons produzidos por esses elétrons são acelerados em direção à superfície do alvo com alta energia e produzem elétrons secundários que irão manter a descarga luminosa. O bombardeamento do alvo por

esses íons positivos faz com que sejam removidos, principalmente, átomos neutros por transferência de momento, que são condensados em forma de filmes finos [1]. Existem ainda outros tipos de partículas e radiações que são produzidas no alvo, que podem vir a afetar as propriedades dos filmes (íons, raios X e fótons, por exemplo).

Uma fonte de *sputtering* com *magnetron* pode ser definida como um dispositivo diodo no qual as linhas de campo magnético são formadas na superfície do alvo, criando armadilhas de elétrons, de forma que as correntes de fuga,  $\vec{E} \times \vec{B}$ , sejam fechadas em si mesmas [2], como pode ser visto na Figura 4.1.



**Figura 4.1 – Diagrama esquemático de um sistema de *sputtering* com *magnetron* [1].**

No processo de *sputtering* reativo, uma mistura de gases, (Ar + O<sub>2</sub>, por exemplo), é utilizada para pulverizar a superfície de um alvo metálico (Ni, por exemplo) a fim de formar um composto do metal com a espécie do gás reativo (NiO, nesse caso).

Um ponto de grande interesse é onde os compostos são sintetizados: no alvo, no gás ou no substrato. Reações na fase gasosa podem ser descartadas pelo fato de que íons não

\* 1 Torr é igual a 1/760 de uma atmosfera padrão (1 atm = 1,01325 bar) e é equivalente a 1 mm Hg em leituras barométricas tomadas a 0 °C; em outras temperaturas, o fator de conversão de mm Hg para Torr é aproximadamente  $p(\text{Torr}) = p(\text{mm Hg}) \cdot (1 - 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot t)$  onde  $t$  é em °C.

podem ser neutralizados nessa fase. O calor liberado na reação química não pode ser dissipado em uma colisão de dois corpos. As conservações simultâneas de energia e momento requerem que a reação ocorra na superfície, tanto do alvo quanto do substrato. Quando a pressão parcial do gás reativo é baixa e a taxa de pulverização do alvo é grande, todas as sínteses dos compostos ocorrem no substrato e a estequiometria do filme depende das taxas relativas de chegada ao substrato do vapor do metal e do gás reativo [3].

Os filmes finos de óxido de níquel ( $\text{NiO}_x$ ), óxido de cobalto ( $\text{CoO}_x$ ) e os compósitos de ouro-óxido de níquel ( $\text{NiO}_x\text{-Au}_y$ ) e ouro-óxido de cobalto ( $\text{CoO}_x\text{-Au}_y$ ) foram depositados pela técnica de *DC magnetron sputtering* reativo (*ATC 2000 sputtering system, AJA International*) a partir de alvos metálicos de Ni, Co e Au, em atmosfera de Ar + O<sub>2</sub>, no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP (LMM-IFUSP), sob coordenação do Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechemberg.

O sistema de deposição inclui uma câmara principal de vácuo de 431,8 mm (17") de altura por 508,0 mm (20") de diâmetro e uma pré-câmara auxiliar (*loadlock*), que permite a troca de substratos sem que a câmara principal seja aberta. No interior da câmara existem quatro fontes *magnetron sputtering*, localizadas na parte inferior, a partir das quais é possível fazer a deposição simultânea de até quatro alvos diferentes. Os canhões de *magnetron sputtering*, também chamados de *guns*, são alimentados por quatro fontes de tensão (onde é possível aplicar uma potência de até 500 W), sendo que duas delas são fontes *DC* – utilizadas para a deposição de terras-raras e metais de maneira geral – e outras duas de *RF* – usadas para depositar materiais que se comportam como isolantes, tais como Si, SiO<sub>2</sub>, etc. Sobre a tampa da câmara principal existem dois módulos ou cabeçotes removíveis, os quais são montados individualmente, onde é fixado o porta-substratos, que é resfriado pela circulação de água. Um dos módulos permite o resfriamento do substrato com nitrogênio líquido, ~77 K

(-196 °C), enquanto que o outro módulo permite o aquecimento do substrato durante a deposição. Este aquecimento é feito por duas lâmpadas halógenas com potência de 1000 W cada, sendo possível atingir temperaturas superiores a 873 K (600 °C). A separação entre os alvos é de aproximadamente 20 cm e é comparável à distância entre os alvos e o substrato, de forma que a rotação do porta-substrato durante a deposição (20 rpm) propicia a obtenção de filmes mais homogêneos [4].

Antes da deposição dos filmes, os alvos metálicos foram submetidos a um *pre-sputtering*, a fim de se fazer uma “limpeza” dos mesmos.

Os filmes compósitos foram (i) co-depositados simultaneamente e (ii) depositados em multicamadas, a fim de submetê-los a eventuais tratamentos térmicos. Como o principal interesse era a obtenção de aglomerados de Au na matriz do óxido metálico, os parâmetros de deposição variados durante a deposição foram:

1. O fluxo de oxigênio ( $\phi$ ), entre 1,0 e 12,0 sccm (*standard cubic centimeter per minute*<sup>†</sup>), dependendo do óxido metálico depositado;
2. A potência DC no *gun* do Au de 2 W a 15 W e nos *guns* de Ni e Co, variadas entre 100 W e 200 W;
3. A pressão de trabalho, *i.e.*, a pressão total dos gases O<sub>2</sub> e Ar dentro da câmara, que é mantida fixa durante a deposição, variada entre 2,0 mTorr e 15,0 mTorr;
4. A abertura do anteparo metálico com orifício central (diafragma) em frente ao *gun* do Au, variada entre 10 mm e 30 mm, e sem diafragma, com diâmetro de 60 mm;
5. A temperatura de substrato, variada entre a temperatura ambiente (~25 °C) e 300 °C;
6. O tempo de deposição, a fim de obter filmes com aproximadamente a mesma espessura.

As amostras compósitas foram denominadas de MeO<sub>x</sub>-Au<sub>y</sub>, onde Me é o óxido

<sup>†</sup> O termo *standard* indica que o fluxo tem uma temperatura padrão e uma pressão padrão de 1 atmosfera. Para um gás natural, a indústria de petróleo usa a temperatura padrão de 15,6 °C. Para fluxo de ar, a temperatura padrão é algumas vezes 0 °C ou 20 °C e a umidade relativa padrão também precisa ser especificada.

metálico utilizado (Ni ou Co),  $x$  indica a relação  $[O]/[Me]$  e  $y$  se refere à potência  $DC$  no *gun* do Au. A fim de tentar controlar a quantidade de Au depositada, diferentes diafragmas foram colocados em frente ao *gun* do Au, como descrito no item 4 acima.

As amostras foram depositadas utilizando o diafragma de 20 mm, bem como outros parâmetros de deposição foram otimizados para o crescimento de filmes com diferentes composições e morfologias, e também com espessura controlada.

#### 4.3. DEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS PELA TÉCNICA DE SOL-GEL E DIP COATING

O método *sol-gel* é uma técnica baseada na transformação de um líquido viscoso em sólido elástico, onde a fase líquida fica aprisionada nos interstícios da rede sólida. Ela é uma técnica simples e uma importante rota para a fabricação de materiais ópticos, ferroelétricos, dielétricos, entre outros. Uma grande variedade de parâmetros podem ser usados para o desenvolvimento do produto, pois é fácil fazer o controle da composição e da viscosidade do sol e a preparação de filmes finos sobre superfícies extensas e complexas.

O interesse no processamento de cerâmicas inorgânicas e materiais vítreos pelo método de *sol-gel* começou em meados de 1800 com estudos de Ebelman e Graham em géis de sílica ( $SiO_2$ ) [5].

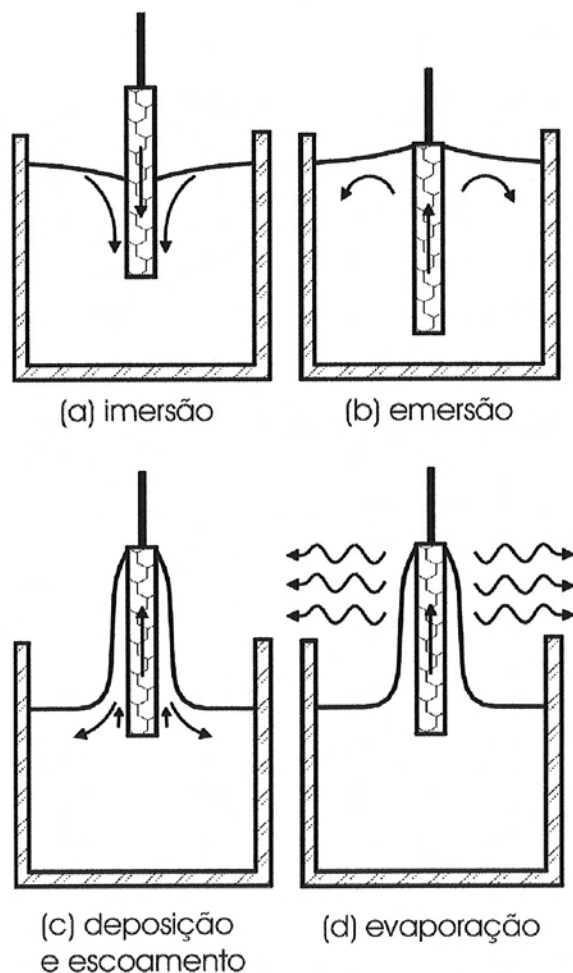
A tecnologia de *sol-gel* passou a ser largamente desenvolvida no início dos anos 60 na produção de combustíveis nucleares. A facilidade e o baixo custo da técnica proporcionaram a sua aplicação em telecomunicações, na indústria automotiva, em dispositivos para armazenamento de informação, etc..

A definição de *sol-gel* é a seguinte:

**Sol:** é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido. Colóides são partículas sólidas com diâmetros entre 1 e 100 nm [6]. A adição de bases orgânicas ao sol permite controlar o tamanho das partículas [5].

**Gel:** é uma rede tridimensional rígida, interconectada, que imobiliza o solvente. Como consequência ocorre a formação de poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que  $1 \mu\text{m}$  [5].

A técnica de *dip coating* baseia-se na deposição pela emersão de um substrato em uma solução ou uma dispersão de partículas coloidais. Esta técnica divide-se em cinco estágios: imersão, emersão, deposição, escoamento e evaporação [7]. Com solventes voláteis, como por exemplo o álcool, as etapas de emersão, deposição, escoamento e evaporação ocorrem simultaneamente, resultando na formação de uma fina camada na superfície do substrato. A Figura 4.2 mostra os estágios de formação de um filme pelo método de *sol-gel* e *dip coating* [7].



**Figura 4.2 – Estágios do processo de *dip coating*.**



Os filmes de óxido/hidróxido de níquel ( $\text{NiO}_x\text{H}_y$ ) foram preparados por *sol-gel* e *dip coating* a partir de uma solução saturada de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Baker Analyzed) em butanol 1 (Backer) que foi aquecida por 15 min. a 40 °C e depois filtrada. Uma solução contendo 0,4 M de uma base orgânica dietilamina (DEA) (Fluka) em butanol 1 foi adicionada à solução quente. Um ligante 2,4-pentanodiona (AcAc) (2,0 M) foi adicionado à mistura (2,0 mL) em agitação constante.

Partículas de Au foram depositadas sobre os filmes de óxido de níquel depositados por *sputtering* e *sol-gel*. O sol de Au consiste de uma mistura de soluções butanólicas (0,1 M)  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$  e  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ , sendo *O*Bu um ligante butóxido.

Os filmes foram mergulhados na solução a uma velocidade de 8  $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$  mantida a 40°C. O Au foi depositado em um único mergulho e os filmes foram secados em ar a uma temperatura de 230 °C por 15 min.

A preparação dos sóis, bem como a deposição dos filmes foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito e com a Dr<sup>a</sup>. Paula Silvia Haddad, ambos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

#### 4.4. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD

A técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry*) [8] é baseada na interação entre partículas monoenergéticas altamente aceleradas (geralmente partículas  $\alpha$ ) e átomos do material a ser analisado (alvo). As partículas são geradas por uma fonte de íons e aceleradas por meio de um acelerador, por exemplo, tipo van der Graaf, atingindo valores de energia de vários MeV. A razão de redução de energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do mesmo [9]. Identificado o átomo alvo, sua

densidade em átomos/cm<sup>2</sup> pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas,  $A$ , para um certo número,  $Q$ , de partículas incidentes. A conexão entre  $A$  e  $Q$  é dada pela seção de choque de espalhamento [9], definida como

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\left( \frac{\text{número de partículas detectadas}}{\text{número total de partículas incidentes}} \right)}{d\Omega \cdot t \cdot N} = \frac{A}{Q \cdot d\Omega \cdot t \cdot N} \quad (4.1)$$

sendo  $t \cdot N$  o número de átomos de uma determinada espécie por unidade de área na amostra.

Posto de uma outra forma

$$\left( \begin{array}{c} \text{número de partículas} \\ \text{detectadas} \end{array} \right) = \sigma_{\Omega} \cdot \left( \begin{array}{c} \text{número total de} \\ \text{partículas incidentes} \end{array} \right) \cdot \left( \begin{array}{c} \text{número de átomos} \\ \text{por cm}^2 \text{ na amostra} \end{array} \right) \quad (4.2)$$

dado que em arranjos experimentais convencionais o ângulo sólido  $\Omega$  é suficientemente

pequeno para permitir associar  $\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$  a uma seção de choque média definida por

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega'} \cdot d\Omega' \quad (4.3)$$

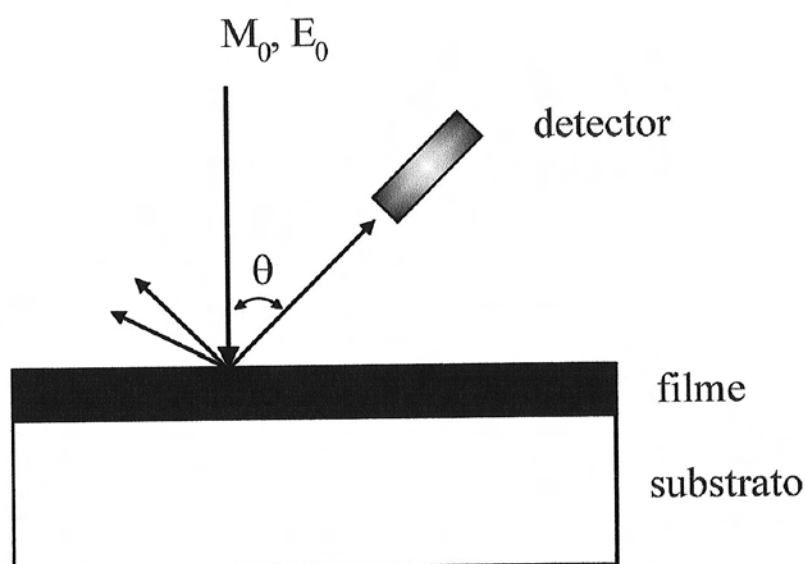
onde  $\Omega = \frac{a}{l^2}$ , com  $a$  representando a área efetiva do detector e  $l$  a distância do detector à

amostra. Combinando as equações (4.1) e (4.3) pode-se escrever

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (4.4)$$

sendo  $A$  o número de partículas detectadas,  $\sigma$  a seção de choque de espalhamento da colisão,  $\Omega$  o ângulo sólido e  $N \cdot t$  a densidade de átomos na amostra por  $\text{cm}^2$ .

A energia e número de partículas retroespalhadas são detectadas e armazenadas num analisador multicanal. Uma representação ilustrativa dessa interação está mostrada na Figura 4.3.



**Figura 4.3 – Arranjo básico da técnica de RBS.**

Da colisão elástica entre uma partícula incidente (de massa  $M_0$  e energia  $E_0$ ) e um átomo do alvo (de massa  $M$ ), ocorre a transferência de energia da partícula em movimento para a partícula estacionária. A energia dos íons retroespalhados ( $E_1$ ) em um ângulo  $\theta$  é dada por

$$E_1 = KE_0 \quad (4.5)$$

sendo  $K$  dado por

$$K = \left[ \frac{(M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos \theta}{M + M_0} \right]^2 \quad (4.6)$$

O fator cinemático  $K$ , definido como a razão entre as energias da partícula incidente antes e depois da colisão, está tabelado para diferentes elementos químicos presentes no alvo.

Como as partículas que incidem no alvo podem penetrar em diferentes profundidades, a energia que será efetivamente registrada no detector, de uma forma bastante simplificada, será

$$E = E_1 - \Delta E(d) \quad (4.7)$$

sendo  $\Delta E(d)$  a perda de energia em função da profundidade [9], definida como

$$\Delta E(d) = \int \frac{dE}{dx} dx \cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \cdot t \quad (4.8)$$

sendo  $dE/dx|_{in}$  calculado em alguma energia *intermediária* entre a energia incidente  $E_0$  e  $E(d)$

$= E_0 - t(dE/dx)_{in}$ . A hipótese de invariância de  $\frac{dE}{dx}$  cria uma escala linear entre  $\Delta E$  e  $t$ . Em

filmes finos, com  $t \leq 100$  nm, a variação de energia é suficientemente pequena para permitir o

uso da *aproximação da energia de superfície*, onde  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$  é calculado para a energia inicial  $E_0$

ou  $K \cdot E_0$  (após a colisão com a átomo alvo). Em amostras de espessura intermediária, pode-se

usar a *aproximação de energia média*, onde  $\frac{dE}{dx}$  é calculado para a energia média em cada percurso [9].

A análise dos resultados de *RBS* também permite obter informação quantitativa acerca da composição com perfil em profundidade e espessura das camadas.

Medidas de *RBS* foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP, coordenado pelo Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks, usando-se um acelerador eletrostático tipo Pelletron-Tandem, modelo 5SDH, da NEC (*National Electrostatic Corporation, USA*). Para as medidas de *RBS* foi utilizado um feixe de He<sup>+</sup> com energia de 2,400 MeV e um ângulo de espalhamento de 170°. Essas medidas foram feitas para se obter a concentração atômica das amostras.

#### 4.5. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS

O espalhamento de raios X a baixos ângulos (*SAXS – Small-Angle X-Ray Scattering*) é uma técnica experimental que permite o estudo de características estruturais associadas a materiais que apresentam heterogeneidades de densidade eletrônica de dimensões coloidais [10].

Os princípios físicos de espalhamento são os mesmos para a difração a altos ângulos e para o espalhamento de raios X a baixos ângulos. O campo elétrico da onda incidente induz oscilações de dipolo nos átomos. Devido à alta energia dos raios X, todos os elétrons são excitados. As cargas aceleradas geram ondas secundárias que são somadas, resultando na amplitude espalhada. Todas as ondas secundárias têm a mesma frequência mas podem ter fases diferentes causadas por diferenças de caminho dos raios espalhados em diferentes regiões da amostra. Devido à alta frequência, só é possível fazer a detecção da intensidade espalhada – o quadrado da amplitude espalhada – e sua dependência com o ângulo de

espalhamento [11].

Como o interesse nesse trabalho não está relacionado à dedução das equações sobre a teoria do espalhamento a baixos ângulos, somente serão apresentadas nessa dissertação de tese as equações para o desenvolvimento geral da teoria de espalhamento de raios X a baixos ângulos. Maiores informações podem ser encontradas nas referências [10 e 12].

A equação para a amplitude de espalhamento normalizada devido a espalhadores esféricos é dada por

$$\Phi(qR) = \frac{3}{(qR)^3} [\text{sen}(qR) - (qR)\text{cos}(qR)] \quad (4.9)$$

sendo

$$q = \frac{4\pi \text{sen}\theta}{\lambda} \quad (4.10)$$

o vetor de espalhamento.

A intensidade de espalhamento medida é proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento.

Como será visto no capítulo referente aos resultados e discussões, as partículas de Au agregadas à matriz óxida possuem diferentes formas e tamanhos, o que classifica o sistema como sendo polidisperso. Se existirem  $n$  esferas de tamanhos diferentes, a equação para a intensidade espalhada será dada por

$$I(q) = \sum_n \Phi^2(qR_n) D(R_n) \quad (4.11)$$

sendo

$$D(R_n) = \left(\frac{4}{3}\right)\pi R_n^3 N(R_n) \quad (4.12)$$

a chamada função distribuição de volume e  $N(R_n)$  o número de partículas com raio  $R_n$ .

Para uma distribuição contínua de tamanho de partículas de raio  $r$ , teremos

$$I(q) = \int_0^\infty \Phi^2(qr) D(r) dr \quad (4.13)$$

sendo, agora,  $D(r) = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 N(r)$ , uma função contínua.

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram feitos usando-se radiação de Cu monocromática ( $\lambda = 0,15418$  nm). Um detector de placa de imagem foi utilizado para registrar as intensidades espalhadas em função do vetor de espalhamento,  $q = 4\pi/\lambda(\sin\theta)$  (sendo  $\theta$  igual à metade do ângulo de espalhamento). Os dados foram obtidos durante 60 min. em temperatura ambiente, sob uma potência total de 10 kW ( $V = 50$  kV e  $I = 200$  mA). A distância entre a amostra e o detector (481 mm) foi escolhida de forma a registrar as intensidades espalhadas para valores de  $q$  entre 0,08 e 3,50 nm<sup>-1</sup>, permitindo, dessa forma, avaliar inhomogeneidades eletrônicas de tamanhos entre aproximadamente 2 e 80 nm.

#### 4.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA E TRANSMITÂNCIA MONOCROMÁTICA *IN SITU*

A técnica de voltametria cíclica (*CV – Cyclic Voltammetry*) é um método de varredura de potencial onde a direção de varredura é invertida em um certo potencial (escolhido). O método consiste na aplicação de um potencial que varia continuamente com o tempo ao eletrodo de trabalho, no caso, o filme de óxido metálico. Essa variação no potencial conduz à ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas e também,

possivelmente, à adsorção de espécies de acordo com o potencial [13].

Quando um metal é imerso num eletrólito (contido numa cela eletroquímica), um equilíbrio tende a ser estabelecido de forma a existir uma diferença estável do potencial elétrico entre o metal e a solução [14].

O tipo de reação que ocorre numa cela eletroquímica está mostrado nas equações abaixo [15]



sendo  $O$  e  $R$  chamados de “par redox”. O potencial do eletrodo que está em contato e em equilíbrio com os dois estados de carga é chamado de *potencial de eletrodo* ( $E$ ). O potencial de eletrodo para o par  $O,R$  é relacionado pela razão de suas concentrações na forma da equação de Nernst

$$E_{O,R} = E^0_{O,R} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[O]}{[R]} \right) \quad (4.16)$$

onde as concentrações estão denotadas por colchetes,  $R$  é a constante dos gases,  $F$  é a constante de Faraday,  $T$  é a temperatura termodinâmica e  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação de transferência de elétron (eq. 4.12).  $E^0$  é o potencial de eletrodo padrão, definido como o potencial de eletrodo medido à pressão e temperatura padrões com  $O$  e  $R$  em concentrações unitárias [15].

Quando dois eletrodos estão imersos em uma solução eletrolítica, a diferença de

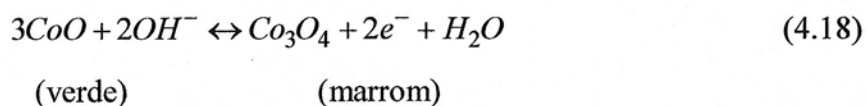
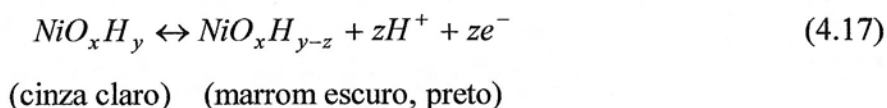


potencial entre eles no equilíbrio, isto é, quando nenhuma corrente elétrica circula, é chamada de potencial eletroquímico da cela ou tensão de circuito aberto [16].

A intercalação eletroquímica em compostos pode ser feita através da incorporação ou troca de moléculas, átomos ou íons provenientes do eletrólito.

Os íons de interesse para o processo de intercalação são quase que exclusivamente  $H^+$  (prótons) e os íons alcalinos  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , ... [17]. Esses íons móveis podem ser coordenados com moléculas do eletrólito suporte. Como o processo de intercalação envolve a introdução de íons e elétrons dentro da matriz, os materiais passíveis de intercalação são condutores mistos iônicos e eletrônicos. Do ponto de vista químico, o processo de intercalação pode ser considerado como uma reação reversível de íons e elétrons na estrutura do material.

Nesse trabalho, no caso do óxido de níquel e do óxido de cobalto, cujo eletrólito foi KOH, as reações químicas que ocorrem são, respectivamente



De acordo com o lado direito das equações acima o material está no “estado colorido”.

Os experimentos eletroquímicos foram feitos no Laboratório de Optoeletroquímica do IFGW/UNICAMP, sob coordenação da Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Annette Gorenstein, usando um potenciostato/galvanostato 273 EG&G PAR em eletrólito aquoso de KOH 0,1 M. O contra-eletródo foi um fio de Pt e um eletródo de calomelano padrão (*SCE – Standard Calomel Electrode*) foi usado como eletródo de referência. Transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8$

nm) e voltametria cíclica (tipicamente entre  $-1,0$  V vs. SCE e  $+1,0$  V vs. SCE, ou menor intervalo), velocidade de varredura  $v = 10$  mV·s<sup>-1</sup>) foram realizadas simultaneamente em algumas amostras.

#### 4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Microscopia é o estudo da morfologia de objetos com o uso de um microscópio. O tipo de microscópio a ser utilizado depende do grau de detalhamento da observação a ser realizada. O microscópio óptico é mais apropriado para se resolver detalhes na escala micrométrica, enquanto que ao microscópio eletrônico de transmissão podem ser resolvidos detalhes menores que 1 nm [18]. A combinação de diferentes técnicas de microscopia, geralmente, proporciona um melhor entendimento das propriedades morfológicas da amostra a ser analisada.

Dois parâmetros-chave que são usados para a descrição da microscopia são a resolução e o contraste. A resolução é a mínima distância entre dois elementos de um objeto que ainda podem ser distinguidos separadamente. O contraste de um elemento é a mudança fracional no brilho da imagem que ele causa. Se dois elementos têm alto contraste, mas estão separados por uma distância menor que a resolução, eles irão aparecer como um único objeto, visível, mas não resolvido. Se o contraste é muito pequeno, os elementos não serão visíveis. Pequenos elementos de uma amostra que tem baixo contraste podem não ser observados, mesmo que eles sejam maiores que o limite de resolução do instrumento. A Tabela 4.1 mostra as propriedades básicas de diferentes microscópios [18].

**Tabela 4.1 – Propriedades de vários microscópios.**

<b>Técnica</b>	<b>Microscópio Óptico</b>	<b>Microscópio Eletrônico de Varredura</b>	<b>Microscópio Eletrônico de Transmissão</b>
<b>Resolução</b>	300 nm	10 nm	0,2 nm
<b>Faixa de aumento</b>	2 – 2000	20 – $1 \cdot 10^5$	200 – $2 \cdot 10^6$
<b>O que pode ser observado</b>	superfície ou interior (se for transparente)	somente superfície	interior (de filmes mais finos que 0,2 $\mu\text{m}$ )
<b>Ambiente da amostra</b>	ambiente	alto vácuo	alto vácuo
<b>Danos por radiação</b>	não	pequenos	grandes
<b>Preparação da amostra</b>	fácil	fácil	muito difícil
<b>Análise química</b>	não, a menos que conectado ao $\mu$ Raman	sim, raios X	sim, raios X, difração de elétrons
<b>Pode detectar orientação molecular</b>	sim	não	sim

A seguir serão descritos os procedimentos experimentais e o princípio básico de algumas técnicas de microscopia que foram utilizadas nesse trabalho.

#### 4.7.1. *Microscopia eletrônica de varredura e a emissão de campo*

Em um microscópio de varredura a formação da imagem é feita ponto-a-ponto, pela varredura da amostra, por uma sonda. Tal sonda é constituída por um feixe de elétrons focalizado e o sinal detectado é mostrado como uma imagem de televisão. O feixe de elétrons na tela se move em sincronia com a sonda na amostra. Tal feixe, com cerca de 20 keV, é reduzido por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, varre uma pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais são emitidos, dos quais destacam-se elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios X.

Os elétrons retroespalhados são elétrons primários que foram espalhados elasticamente por núcleos atômicos na amostra e escapam de sua superfície. Os elétrons retroespalhados têm alta energia e provêm de profundidades de cerca de 1  $\mu\text{m}$  na amostra, deixando a superfície em

uma área proporcional à profundidade, de forma que a resolução na imagem de elétrons retroespalhados (*BEI – Backscattered Electron Image*) é baixa [18]. A imagem de elétrons retroespalhados, em conjunto com microanálises de raios X (*EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*), é um método de determinação da composição química local do material. Os elétrons retroespalhados percorrem trajetórias retilíneas após saírem da amostra, de forma que um detector posicionado preferencialmente em cima da amostra, para aumentar a eficiência de contagens, produz contraste topográfico.

Os elétrons secundários são emitidos com baixa energia, menor que 50 eV, e são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Se o feixe de elétrons é focalizado em uma superfície inclinada, mais elétrons secundários irão escapar da amostra. Imagens de elétrons secundários (*SEI – Secondary Electron Image*) são largamente aplicadas em microscopia eletrônica de varredura devido à fácil formação da imagem e da eficiência de formação e coleção do sinal. Embora os detectores de elétrons retroespalhados excluam todos os elétrons secundários, os detectores de elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura detectam alguns elétrons retroespalhados. O aumento é obtido pela relação entre o tamanho linear da imagem dividido pelo tamanho da região varrida na amostra.

O microscópio eletrônico de varredura a emissão de campo (ou de Mueller) é um instrumento capaz de dar, da superfície da ponta hemisférica de uma agulha muito fina, uma imagem que se pode ampliar até 10 milhões de vezes (1 mm sobre a imagem representa 0,1 nm sobre o objeto). O raio da ponta, constituído de um único cristal, é da ordem de 10 nm. Sua superfície não pode ser lisa, pois os planos cristalinos sucessivos a modelam em patamares. No plano, os átomos individuais deformam em saliências a superfície [19].

A sua aplicação, num primeiro momento, consistia na visualização de superfícies em escalas atômicas e, simultaneamente, no acompanhamento de rápidas mudanças na superfície

de uma amostra [20]. Devido à pequena superfície da ponta, o feixe de elétrons se torna mais concentrado com relação ao microscópio eletrônico de varredura convencional, mesmo em baixas ou altas energias. Dessa forma, tanto a resolução espacial quanto a minimização do efeito de carga e deterioração da amostra são otimizados. A aplicação de campos muito altos na superfície da amostra a ser analisada ( $\sim$  milhões de volts- $\text{cm}^{-1}$ ) [21], pela ponta da agulha, faz com que elétrons sejam retirados da amostra e se dirijam a uma tela fluorescente. O contraste na imagem aparece devido a diferenças nas densidades de corrente dos elétrons, que são originadas pela diferença nas funções de trabalho e do campo elétrico na superfície da ponta.

Análises sobre a morfologia das amostras depositadas foram obtidas através de medidas de microscopia eletrônica de varredura (*SEM – Scanning Electron Microscopy*) e microscopia eletrônica a emissão de campo (*FEG – Field Emission Gun*) realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS). Os equipamentos utilizados foram um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL USA, Inc., modelo JSM-5900LV e um microscópio eletrônico a emissão de campo da marca JEOL USA, Inc., modelo JSM-6330F. A resolução do microscópio JSM-5900LV é de 3,0 nm em condições específicas (30 kV, WD = 8 mm, *SEI*). A tensão aceleradora variou entre  $20 \text{ kV} < V < 30 \text{ kV}$ , dependendo da amostra analisada. O detector utilizado foi de elétrons secundários (*SEI – Secondary Electron Image*) e para medidas de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (*EDS – Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry*) foi utilizado um detector de elétrons retroespalhados (*BEI – Backscattered Electron Image*).

A resolução do microscópio JSM-6330F é de 1,5 nm em 15 kV. A tensão aceleradora variou entre  $5,0 < V < 15 \text{ kV}$ , dependendo da amostra analisada. Foram utilizados detectores de imagem de elétrons secundários (*SEI – Secondary Electron Image*) e de imagem por elétrons retroespalhados (*BEI – Backscattered Electron Image*) no modo *COMPO*

(*Composition Image*).

#### 4.7.2. *Microscopia eletrônica de transmissão*

Os microscópios eletrônicos de transmissão convencionais (*TEM – Transmission Electron Microscope*) são instrumentos ópticos eletrônicos análogos a microscópios ópticos, onde a amostra é iluminada por um feixe de elétrons. A operação deve ser realizada em vácuo, uma vez que o ar espalha elétrons. Alta resolução é possível devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons. A faixa de tensão típica nesse microscópio vai de 40 kV a 400 kV.

Em um microscópio eletrônico de transmissão o contraste de imagem é devido ao espalhamento eletrônico. A absorção de elétrons pela amostra não é usual, embora elétrons espalhados a altos ângulos, que não contribuem para a formação de imagem no modo de campo brilhante<sup>‡</sup>, aparentem ser absorvidos. No caso de materiais ordenados ou cristalinos este efeito promove o contraste de difração, que tem uma grande dependência com a orientação cristalina. Em materiais amorfos, ocorre o chamado contraste de espessura de massa, onde o brilho da imagem depende da espessura de massa local (espessura  $\times$  densidade) [18]. Regiões escuras na imagem formada no modo de campo brilhante são regiões de maior espalhamento. O contraste é maior a baixas tensões aceleradoras e com pequenos diâmetros de abertura da objetiva. Se os elétrons espalhados contribuírem na formação da imagem, eles podem ainda produzir um efeito devido ao contraste de fase. Isto é importante em trabalhos de alta resolução e quando a amostra é tirada de foco para aumentar o contraste.

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscopy*) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física

<sup>‡</sup> Campo brilhante é um modo de imagem onde o feixe direto não-espalhado atinge o plano da imagem.

da Universidade de São Paulo (LME-IFUSP), sob coordenação do Prof. Dr. Pedro Kunihiro Kiyohara, para se obter informação acerca do estado de aglomeração das partículas de Au na matriz óxida. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, operando a 160 kV, no modo de campo brilhante, provido de um sistema de microanálise EDAX de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (*EDS – Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry*).

#### 4.7.3. *Microscopia de Força Atômica*

O microscópio de força atômica é um dentre mais de 20 tipos de microscópios que utilizam uma ponta para realizar uma varredura por proximidade. Com esses tipos de microscópios é possível realizar medições de diferentes propriedades locais – altura, absorção óptica ou magnetismo – com uma ponta muito fina colocada muito próxima à amostra. Esta ponta é da ordem de alguns microns de comprimento e menos de 10 nm de diâmetro e é montada numa haste, entre 100 e 200  $\mu\text{m}$  de comprimento, que pode sofrer deflexões. A deflexão na vertical fornece a topografia, enquanto que as deflexões nas laterais servem para, por exemplo, obter informações sobre propriedades mecânicas da amostra, principalmente quando é inhomogênea. A parte superior da haste é metalizada de forma a refletir um feixe de laser sobre um fotodetector sensível à posição, consistindo de dois fotodiodos colocados lado-a-lado. A diferença de sinal entre os dois fotodiodos indica a posição do laser no detector e a conseqüente deflexão angular da haste. O *AFM* pode medir a deflexão da haste com resolução da ordem de picometro. Essa resolução é alcançada através do uso de um amplificador óptico, ou seja, um dispositivo que atinge resoluções comparáveis a um interferômetro [22,23]. O uso acoplado a um computador permite que sejam gerados mapas da topografia de superfície da amostra.

Diferentes tipos de força contribuem para a deflexão da haste do *AFM*. Essas forças são da ordem de nN (nanoNewtons) [24]. Esse nível de sensibilidade claramente atinge o regime de forças interatômicas entre átomos isolados. A força mais comumente associada a este tipo de microscopia é a força interatômica de van der Waals, embora forças eletromagnéticas também possam ser medidas [25]. O *AFM* pode atingir resoluções da ordem de 10 pm e, ao contrário de microscópios eletrônicos, pode medir amostras expostas ao ar ou a líquidos.

O microscópio de força atômica opera pela medição de forças atrativas e repulsivas entre a ponta e a amostra [24]. No modo de contato repulsivo, o instrumento toca levemente a ponta, presa no fim da haste, na amostra. Como a ponta é varrida sobre a amostra, um aparato mede a deflexão vertical da haste, indicando a altura local da amostra. Dessa forma, no modo de contato, o microscópio de força atômica mede forças de repulsão de esferas rígidas entre a ponta e a amostra. No modo de não-contato, o microscópio produz imagens topográficas de medidas de forças atrativas; a ponta não toca a amostra [26].

Com esse tipo de microscopia pode-se estudar a topografia e as propriedades mecânicas de superfícies tais como atrito, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência.

Medidas de microscopia de força atômica foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW/UNICAMP, sob coordenação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Alonso Cotta. O equipamento utilizado foi um *AFM* AutoProbe CP, da ThermoMicroscopes. Foram utilizadas pontas de Si de razão de aspecto 3:1, e raio nominal entre 5 e 10 nm. As imagens foram feitas em modo de contato com o *scanner* de 100 microns de varredura.

#### 4.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Difração de Raios X (*XRD – X-Ray Diffraction*) desempenha um papel importante



dentre as técnicas de determinação das propriedades estruturais de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Os difratogramas experimentais permitem a identificação de compostos cristalinos, bem como a determinação dos parâmetros de rede, tamanho de grãos, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais.

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda em movimento encontra um conjunto de objetos espalhadores regularmente espaçados e quando o comprimento de onda é da mesma ordem de magnitude das distâncias repetidas entre os centros espalhadores [27], ou seja, da ordem de Angstrom para átomos e raios X. As primeiras considerações sobre o fenômeno de difração de raios X em cristais foram feitas pelo físico alemão Max von Laue, em 1912.

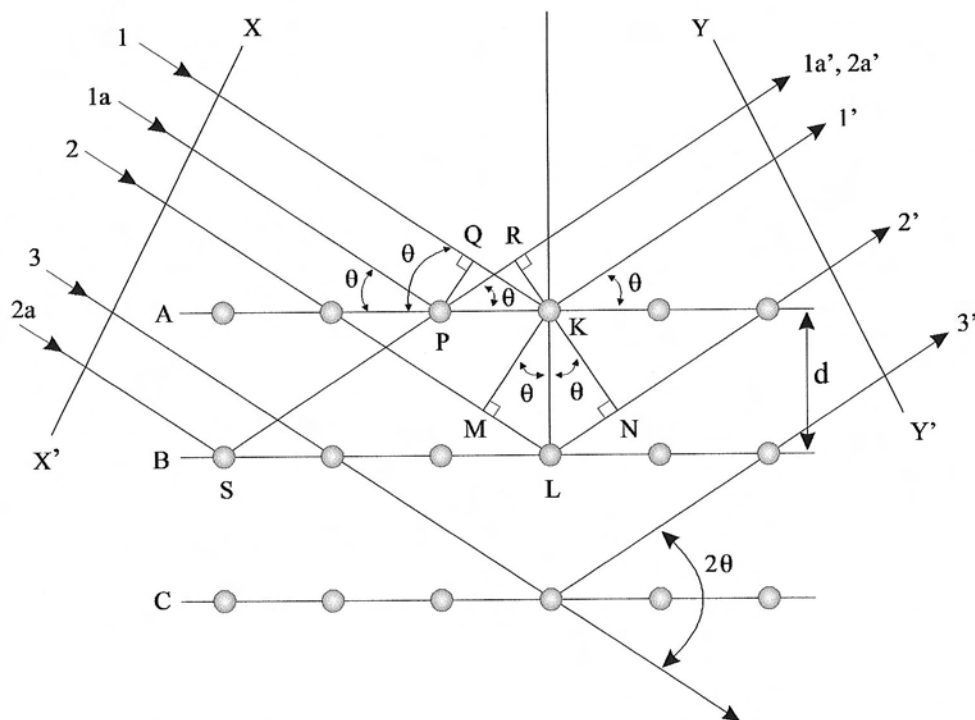
Num cristal, os centros espalhadores são formados por átomos contidos nos planos virtuais, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller,  $hkl$ , separados por uma distância  $d_{hkl}$  [27,28]. Por meio de relações geométricas entre o feixe incidente e o feixe difratado pelos planos, W.L. Bragg formulou uma equação através da qual é possível obter o espaçamento entre os planos sabendo-se o ângulo de incidência e o comprimento de onda do feixe incidente. A lei de Bragg [27], como é conhecida esta equação, é dada por

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (4.19)$$

sendo  $n$  a ordem da difração (normalmente, considera-se  $n = 1$ ),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  a distância interplanar e  $\theta_{hkl}$  o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes.

A Figura 4.4 ilustra a interação dos raios que incidem nos planos cristalográficos e que são difratados. Uma distinção que deve ser feita com relação à óptica geral é que o ângulo

entre o feixe incidente e o difratado é sempre  $2\theta$ .



**Figura 4.4 – Difração de raios X por um cristal [27].**

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada cela unitária [29].

Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos entre as direções dos três eixos da cela unitária  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  para os diversos tipos de estrutura cristalina são obtidos a partir do conhecimento das distâncias  $d_{hkl}$  entre os planos. A equação abaixo mostra a expressão que permite calcular a distância interatômica para a estrutura cristalina [28] de interesse neste trabalho

(cúbica) 
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{4.20}$$

sendo:  $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Os valores de  $d_{hkl}$  para compostos padrão estão tabelados e disponíveis em microfichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

O tamanho de grão,  $D_{hkl}$ , pode ser obtido através da fórmula de Scherrer [27], dada por

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (4.21)$$

sendo  $\beta_{hkl}$  a largura a meia altura do pico de difração, desconvoluido o alargamento instrumental,  $b$ . Supondo uma superposição de gaussianas, a largura a meia altura do pico de difração experimental,  $B$ , é tal que

$$B^2 = \beta_{hkl}^2 + b^2 \quad (4.22)$$

O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da substância, servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura [29]. A análise dos máximos de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária. Para localizar a posição dos átomos dentro da cela unitária, as intensidades devem ser medidas e analisadas. A mais importante relação entre as posições dos átomos e as intensidades difratadas é dada pela equação do *fator de estrutura*, expressa por

$$F(hkl) = \sum_N f_N e^{2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (4.23)$$

sendo  $f_N$  o fator de espalhamento atômico [28] do N-ésimo tipo de átomo da cela e  $x_N$ ,  $y_N$  e  $z_N$  as coordenadas desse átomo.

Para o caso específico de medidas efetuadas em difratômetro de pó [29], a expressão para a intensidade é da forma

$$I_{hkl} = \frac{M |F(hkl)|^2 \left[ (1 + \cos^2 2\theta_0 \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_0) \right] A(\theta)}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \quad (4.24)$$

sendo  $M$  o fator de multiplicidade, o termo entre colchetes, o fator de polarização, o termo no denominador, o fator de Lorentz e  $A(\theta)$ , o fator de absorção.

A orientação preferencial de um dado conjunto de planos  $(hkl)$  é dada por

$$p = \frac{\sum I(hkl)}{\sum I(h'k'l')} \quad (4.25)$$

sendo  $I(hkl)$ , por exemplo, a intensidade integrada das reflexões (111), (222), ... e  $I(h'k'l')$  a intensidade integrada de todas as reflexões apresentadas pela amostra. O valor de  $p$  deve ser comparado com o de uma amostra padrão não-orientada.

A identificação estrutural das amostras foi realizada através de medidas de Difração de Raios X no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. O equipamento utilizado foi um gerador de raios X IRIS e difratômetro de pó convencional URD-6 da marca Zeiss-Jena, na geometria  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg-Brentano), com um detector de cintilação. As medidas foram feitas usando-se radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) com filtro de Ni e potência de 1,2 kW ( $V = 40$  kV e  $I = 30$  mA).

As fendas utilizadas foram

divergência vertical : 10 mm

soller : 0,5/2,5 mm

divergência horizontal : 0,79 mm

recepção : 1,09 mm

espalhamento : 0,22 mm

Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas do sistema *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*.

#### 4.9. TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA ESPECTRAIS

A espectroscopia de ultravioleta-visível-infravermelho próximo (*UV-VIS-NIR – Ultraviolet-Visible-Near Infrared*) é um dos métodos mais antigos em espectroscopia molecular. A formulação definitiva da lei de Beer-Lambert, em 1852, criou as bases da avaliação quantitativa de medidas de absorção, o que levou primeiramente à colorimetria, depois à fotometria e, finalmente, à espectrofotometria.

A espectroscopia óptica é baseada na relação de frequência de Bohr-Einstein

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (4.26)$$

que relaciona os estados de energia discretos atômicos ou moleculares,  $E_i$ , com a frequência,  $\nu$ , da radiação eletromagnética [30]. Ela consiste no estudo e análise da radiação eletromagnética absorvida, espalhada ou emitida por átomos, moléculas ou outras espécies químicas.

A espectrofotometria de *UV-VIS-NIR* usa radiações ultravioleta e visível para promover energeticamente elétrons de valência num átomo ou molécula a um estado excitado.

A fonte de radiação visível é produzida por uma lâmpada com filamento de tungstênio, a qual proporciona radiação contínua de cerca de 350 a 2500 nm. Na região do ultravioleta, a fonte de radiação é geralmente constituída por uma lâmpada de hidrogênio ou deutério, que proporcionam radiação contínua de cerca de 180 a 350 nm. Na região visível do espectro as interações entre a matéria e a radiação eletromagnética se manifestam como cores. Por outro lado, cor é uma impressão visual subjetiva que envolve respostas retiniais do olho a um comprimento de onda particular da luz visível, de acordo com a Tabela 4.2 [15].

**Tabela 4.2 – Comprimentos de onda e faixas de energia para as cores observadas da luz emitida. Os números acima e abaixo de cada cor representam sua faixa de valores [15].**

	$\lambda$ (nm)	$h\nu$ (eV)
Vermelho.....	750	1,65
Laranja .....	635	1,95
Amarelo .....	596	2,08
Verde .....	580	2,14
Azul .....	520	2,38
Índigo .....	470	2,64
Violeta .....	440	2,82
UV .....	390	3,18

Um espectrofotômetro é empregado para medir a quantidade de luz que uma amostra absorve. O instrumento opera pela passagem de um feixe de luz através de uma amostra e mede a intensidade da luz que chega a um detector. Os espectrofotômetros podem ser diferenciados entre feixe único e feixe duplo. O espectrofotômetro de feixe único, geralmente, opera pelo princípio de substituição, isto é, as celas de referência e de medida são colocadas uma após a outra no caminho do feixe de luz. No espectrofotômetro de feixe duplo, o feixe de luz primário é dividido e direcionado através de dois caminhos que atravessam alternativamente as celas de referência e de medida, separadas de aproximadamente 10 – 15 cm. Após ambos os feixes terem sido focalizados, uma luz de diferente intensidade atinge o detector e gera um sinal de tensão alternada.

O componente mais importante de um espectrofotômetro é o monocromador, que usualmente é construído em forma de grades, garantindo a seleção de um comprimento de onda específico do feixe de luz. A vantagem desse tipo de monocromador em relação a um prisma é a de que a dispersão da luz se torna linear com relação ao comprimento de onda [30].

A quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma espécie em uma solução ( $A$ ) depende de sua concentração ( $c$ ), do comprimento do caminho percorrido pela radiação eletromagnética ( $d$ ) e do coeficiente de extinção molar ou coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). A absorvância também pode ser expressa pelo logaritmo da razão das intensidades incidente e transmitida, ou seja,

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = c \cdot d \cdot \epsilon \quad (4.27)$$

conhecida como a lei de Beer-Lambert para a absorção óptica [31].

As medidas de transmitância espectral *in situ* e refletância espectral *ex situ* foram feitas em um espectrofotômetro duplo feixe Perkin Elmer Lambda 9 *UV-VIS-NIR*, na faixa de 300 a 1000 nm, no Laboratório de Ensino de Óptica do IFGW/UNICAMP. As amostras medidas *in situ* foram acondicionadas em uma cela eletroquímica de Teflon, com duas janelas planas e paralelas, contendo uma solução aquosa de KOH 0,1 M. As janelas da cela eletroquímica foram alinhadas com o feixe óptico.

As medidas de transmitância espectral *ex situ* foram feitas em um espectrofotômetro duplo feixe da Varian, modelo Cary 500, no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física da USP (LACIFID-IFUSP), sob coordenação do Prof. Dr. Shiguelo Watanabe. As medidas foram feitas na mesma faixa espectral citada anteriormente.

## 4.10. REFERÊNCIAS

- 
- [1] C.H. Shon, J.K. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 192 (2002) 258.
- [2] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 171.
- [3] J.L. Vossen, J.J. Cuomo, in *Thin Film Processes*, eds. J.L. Vossen and W. Kern, p. 11, Academic Press, San Diego, CA, 1978.
- [4] S.A. Romero, Dissertação de Mestrado: *Produção e Caracterização de Filmes Finos de SmCo*, IPEN, São Paulo, 2001.
- [5] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [6] J.T. Davis, E.K. Rideal, in *Interfacial Phenomena*, Academic Press, Inc., New York, 1963.
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [8] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.
- [9] M.H. Tabacniks, *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*, publicado na I Escola Brasileira de Magnetismo, IFUSP, 1998.
- [10] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, New York, 1955.
- [11] O. Glatter, in *International Tables of Crystallography*, vol. C, ed. A.J.C. Wilson, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- [12] R.J. Prado, Dissertação de Mestrado: *Propriedades Químicas e Morfológicas de Filmes Hidrogenados de Carbetto de Silício Amorfo*, IFUSP, São Paulo, 1997.
- [13] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
- [14] E.C. Potter, *Electrochemistry: Principles and Applications*, Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1956.
- [15] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1995.
- [16] A.F.T. Coronado, Ph.D. Thesis: *Vanadium Pentoxide-Based Thin Films: Optical, Structural and Electrophysical Characterization*, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Peru, 1992.
- [17] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science,



---

Amsterdam, 1995.

[18] L.C. Sawyer, D.T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London, 1987.

[19] A. Guinier, *A Estrutura da Matéria: do Céu Azul ao Material Plástico*, EDUSP – Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

[20] E.W. Müller, *Phys. Zeits.* 37 (1936) 838.

[21] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

[22] G. Meyer, N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1998) 1045.

[23] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P.K. Hansma, M. Longmiro, J. Gurley, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 164.

[24] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.

[25] R. García, R. Pérez, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 197.

[26] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 668.

[27] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts, 1967.

[28] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.

[29] M.C.A. Fantini, *Análise Estrutural e Morfológica por Raios X*, publicado na I Escola Brasileira de Magnetismo, IFUSP, 1998.

[30] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992.

[31] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1994.

# CAPÍTULO 5

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. INTRODUÇÃO

Nesse capítulo serão apresentados os resultados e discussão das diferentes análises realizadas para caracterização dos materiais de interesse nesse trabalho científico.

Nas tabelas a seguir estão descritas as amostras a serem analisadas. Como foram utilizadas várias técnicas para a caracterização das amostras, quando for o caso, as amostras a serem comparadas serão apresentadas novamente em outras tabelas.

O interesse principal no estudo dos filmes finos compósitos era com relação a mudança de cor devido à absorção seletiva das partículas metálicas. Inicialmente será feita a discussão de tal mudança, apresentando algumas fotos das amostras com espessuras similares. Através do controle desse parâmetro é possível analisar o efeito da adição de Au aos filmes, bem como as mudanças estruturais, morfológicas e ópticas.

Tabela 5.1 – Parâmetros de deposição das amostras a base de níquel, depositadas por *sputtering*. A potência no *gun* do Ni foi mantida fixa em 200 W; a potência no *gun* do Au está descrita pelo número subscrito ao lado do Au, na coluna especificação.  $\phi_{O_2}$  é o fluxo de oxigênio na câmara de deposição,  $p$  é a pressão de trabalho (Ar + O<sub>2</sub>),  $t_{perf}$  é a espessura dos filmes obtida pelas medidas de perfilometria e  $t_{RBS(**)}$  é a espessura obtida pela simulação dos dados de *RBS*.

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$t_{perf}$ (nm)	$t_{RBS(**)}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)	Análises realizadas
1044	NiO <sub>x</sub>	3,0	5,0	149	158	–	T( $\lambda$ ),SEM,VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1045	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>2</sub>	3,0	5,0	155	179	0,70(1)	T( $\lambda$ ),VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1046	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>4</sub>	3,0	5,0	154	178	1,35(1)	T( $\lambda$ ),VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1057	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	3,0	5,0	155	158	3,30(3)	T( $\lambda$ ),VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1048	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	101	110	–	T( $\lambda$ ),Foto,VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1049	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>2</sub>	6,0	5,0	135	125	1,01(1)	T( $\lambda$ ),Foto,VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1050	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>4</sub>	6,0	5,0	125	125	1,81(1)	T( $\lambda$ ),Foto,VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1051	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	5,0	99	113	4,21(1)	T( $\lambda$ ), foto,VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1096	NiO <sub>x</sub>	6,0	2,0	126	180	–	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),XRD
1097	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	2,0	143	193	1,73(1)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),XRD
1121	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	2,0	147	188	2,29(2)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),XRD
1129	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	3,0	2,0	134	195	2,53(2)	T( $\lambda$ ),XRD
1104	NiO <sub>x</sub>	6,0	3,5	127	140	–	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),XRD
1122	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	3,5	113	150	2,52(2)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),XRD
1098	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	106	118	–	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),VC,T <sub>mono</sub> ,XRD
1123	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	5,0	103	122	2,71(2)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),VC, T <sub>mono</sub> ,XRD
1099	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	5,0	125	130	1,99(2)	T( $\lambda$ ),XRD
1103	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	10,0	132	67	2,15(2)	T( $\lambda$ ),XRD
1125	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	10,0	60	60	3,18(3)	T( $\lambda$ ),XRD
1203	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>10</sub>	6,0	10,0	60	70	8,88(5)	T( $\lambda$ ),XRD,FEG
1120	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	8,0	88	85	2,22(2)	T( $\lambda$ ),XRD
1124	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	8,0	86	85	2,87(2)	T( $\lambda$ ),XRD
1101	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	15,0	30	25	2,82(2)	T( $\lambda$ ),XRD
1126	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	15,0	25	20	4,99(4)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),XRD
1195	NiO <sub>x</sub>	6,0	2,0	128	165	–	T( $\lambda$ ),SEM,XRD
1201	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>10</sub>	6,0	2,0	138	192	2,42(1)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),SEM,XRD
1196	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	6,0	2,0	134	185	3,51(1)	T( $\lambda$ ), R( $\lambda$ ),SEM,XRD
1197	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	153	150	–	T( $\lambda$ ),SEM,XRD
1202	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>10</sub>	6,0	5,0	142	170	3,06(1)	T( $\lambda$ ),SEM,XRD
1198	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	6,0	5,0	159	183	4,06(1)	T( $\lambda$ ),SEM,XRD
1199	NiO <sub>x</sub>	6,0	10,0	138	74	–	T( $\lambda$ ),XRD,FEG
1200	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	6,0	10,0	181	155	5,40(3)	T( $\lambda$ ),XRD,FEG
1216	NiO <sub>x</sub> (*)	6,0	5,0	97	135	–	T( $\lambda$ ),SEM,XRD
1218	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub> (*)	6,0	5,0	87	153	5,20(2)	T( $\lambda$ ),SEM,XRD
1343A	NiO <sub>x</sub>	6,0	2,0	–	72	–	T( $\lambda$ ), foto,VC,AFM,XRD
1345A	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	–	45	–	T( $\lambda$ ), foto,VC,AFM,XRD
1346A	NiO <sub>x</sub>	6,0	10,0	–	53	–	T( $\lambda$ ), foto,VC,XRD
1354	NiO <sub>x</sub> /Au <sub>10</sub> /NiO <sub>x</sub>	6,0	2,0	–	106	5,80(5)	T( $\lambda$ ),foto,VC,TEM
1355	NiO <sub>x</sub> /Au <sub>10</sub> /NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	–	73	10,59(9)	T( $\lambda$ ), foto,VC,TEM
1356	NiO <sub>x</sub> /Au <sub>10</sub> /NiO <sub>x</sub>	6,0	10,0	–	60	16,76(14)	T( $\lambda$ ),foto,VC,TEM
1357	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) (multicamadas)	6,0	2,0	–	96	7,31(6)	T( $\lambda$ ),foto,VC,TEM,XRD
1358	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) (multicamadas)	6,0	5,0	–	63	12,20(10)	T( $\lambda$ ),foto,VC,TEM,XRD
1359	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) (multicamadas)	6,0	10,0	–	63	17,97(16)	T( $\lambda$ ),foto,VC,XRD

(\*) Temperatura do substrato: T = 300 °C; (\*\*)  $\rho_{Ni} = 8,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{O} = 1,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e  $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Tabela 5.2 – Parâmetros de deposição das amostras a base de cobalto, depositadas por *sputtering*. A potência no *gun* do Co foi mantida fixa em 200 W; a potência no *gun* do Au está descrita pelo número subscrito ao lado do Au, na coluna especificação.  $\phi_{O_2}$  é o fluxo de oxigênio na câmara de deposição,  $p$  é a pressão de trabalho (Ar + O<sub>2</sub>),  $t_{perf}$  é a espessura dos filmes obtida pelas medidas de perfilometria e  $t_{RBS}^{(*)}$  é a espessura obtida pela simulação dos dados de *RBS*.

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$t_{perf}$ (nm)	$t_{RBS}^{(*)}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O] + [Co]}$ (%)	Análises realizadas
1053	CoO <sub>x</sub>	3,0	2,0	185	215	–	T( $\lambda$ ),foto,SEM,XRD
1054	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>2</sub>	3,0	2,0	173	221	0,88(1)	T( $\lambda$ ),foto,SEM,XRD
1055	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>4</sub>	3,0	2,0	180	232	1,60(1)	T( $\lambda$ ),foto,SEM,XRD
1056	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	3,0	2,0	168	215	3,34(1)	T( $\lambda$ ),foto,SEM,XRD
1110	CoO <sub>x</sub>	6,0	5,0	42	37	–	T( $\lambda$ ),XRD
1115	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	5,0	47	58	4,76(4)	T( $\lambda$ ),XRD
1112	CoO <sub>x</sub>	6,0	15,0	11	6	–	T( $\lambda$ ),XRD
1118	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	15,0	10	10	9,55(9)	T( $\lambda$ ),XRD

(\*)  $\rho_{Ni} = 8,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_O = 1,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e  $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Tabela 5.3 – Parâmetros de deposição das amostras a base de níquel, depositadas por *sputtering* + *sol-gel*. Na deposição por *sputtering*, onde somente o NiO foi depositado, a potência no *gun* do Ni foi mantida fixa em 200 W; o Au foi depositado por *sol-gel*.  $\phi_{O_2}$  é o fluxo de oxigênio na câmara de deposição,  $p$  é a pressão de trabalho (Ar + O<sub>2</sub>).

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)	Análises realizadas
1343B	NiO <sub>x</sub> /Au	6,0	2,0	1,01(1)	T( $\lambda$ ), foto, VC, AFM, XRD, SAXS
1343C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	6,0	2,0	1,37(2)	T( $\lambda$ ), foto, VC, XRD, SAXS
1343D	NiO <sub>x</sub> (2)/Au(2)	6,0	2,0	2,34(5)	T( $\lambda$ ), foto, VC, TEM, XRD, SAXS
1345B	NiO <sub>x</sub> /Au	6,0	5,0	6,37(41)	T( $\lambda$ ), foto, VC, AFM, XRD, SAXS
1345C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	7,12(51)	T( $\lambda$ ), foto, VC, XRD, SAXS
1345D	NiO <sub>x</sub> (2)/Au(2)	6,0	5,0	3,14(10)	T( $\lambda$ ), foto, VC, TEM, XRD, SAXS
1346B	NiO <sub>x</sub> /Au	6,0	10,0	6,57(43)	T( $\lambda$ ), foto, VC, XRD, SAXS
1346C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	6,0	10,0	4,57(21)	T( $\lambda$ ), foto, VC, XRD, SAXS
1346D	NiO <sub>x</sub> (2)/Au(2)	6,0	10,0	3,66(13)	T( $\lambda$ ), foto, VC, XRD, SAXS

Tabela 5.4 – Parâmetros de deposição das amostras a base de níquel, depositadas por *sol-gel*.

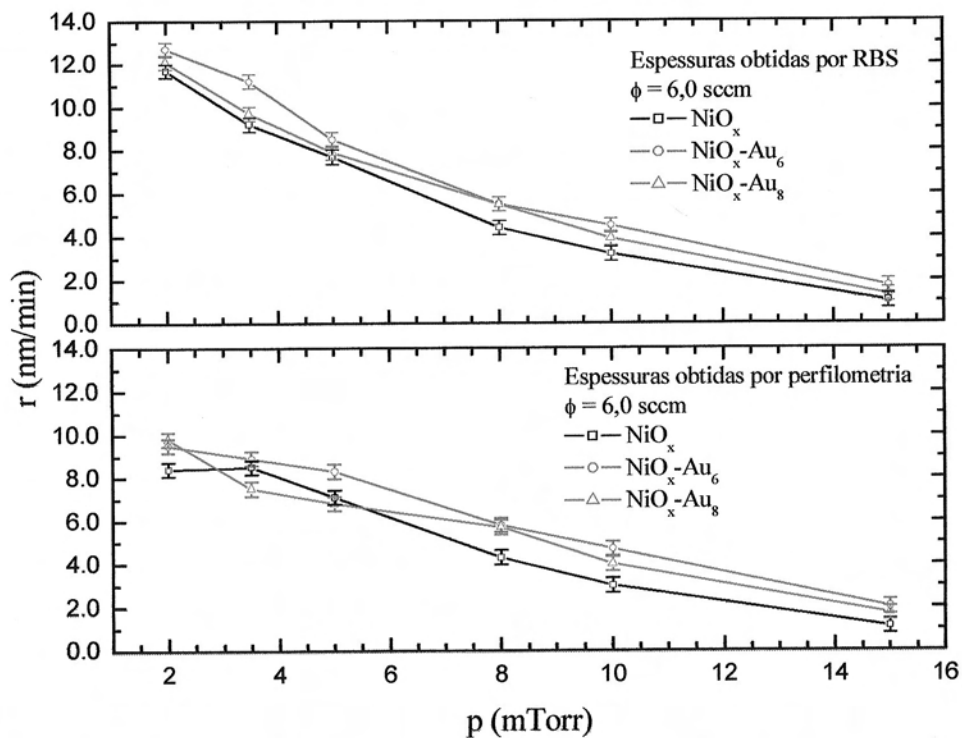
Amostra	Especificação	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)	Análises realizadas
1	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	–	T( $\lambda$ ), foto, VC, AFM, XRD, SAXS
2	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au	22,96(16)	T( $\lambda$ ), foto, VC, AFM, XRD, SAXS
3	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	6,70(5)	T( $\lambda$ ), foto, VC, XRD, SAXS
4	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (2)/Au(2)	15,90(11)	T( $\lambda$ ), foto, VC, AFM, XRD, SAXS
5	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (5)/Au(4)	35,54(25)	T( $\lambda$ ), foto, VC, AFM, XRD, SAXS

## 5.2. TAXA DE DEPOSIÇÃO

A espessura das amostras foi determinada através de medidas de perfilometria e também pela análise das medidas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*RBS*). As diferenças nas medidas de espessura obtidas pelas duas técnicas chegaram, em alguns casos, a 30%, apresentando uma maior variação quando essas são depositadas a mais baixas pressões na câmara de *sputtering*. Dessa forma, ao compararmos a coloração de amostras, estaremos comparando apenas filmes com espessuras similares (diferença < 15 nm), obtidas pelos dois diferentes métodos usados. Como os filmes depositados por *sputtering* são bastante homogêneos, e o porta-substrato dentro da câmara permaneceu em rotação durante a deposição, não é esperado que ocorram diferenças de espessura significativas nos filmes crescidos simultaneamente.

Para as amostras depositadas somente por *sputtering*, a taxa de deposição dos filmes de  $\text{NiO}_x$  decresceu com o aumento do fluxo de oxigênio (não mostrado) e com o aumento da pressão de  $\text{Ar} + \text{O}_2$  dentro da câmara de deposição. A oxidação do alvo e a menor eficiência de *sputtering* do  $\text{O}_2$  comparada ao  $\text{Ar}$  são responsáveis pelo efeito de queda da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio [1].

A Figura 5.1 mostra o comportamento da taxa de deposição de alguns filmes em função do aumento da pressão de  $\text{Ar} + \text{O}_2$  na câmara de deposição. As taxas de deposição foram calculadas considerando a espessura dos filmes obtidas pelas medidas de *RBS* e perfilometria. Como pode ser visto nessa figura, à medida que a pressão aumenta, ocorre uma diminuição na taxa de deposição dos filmes que está relacionada ao fato dos íons arrancados do alvo sofrerem um número maior de colisões no percurso até o substrato, diminuindo assim o seu caminho livre médio e, por conseguinte, a energia dos íons. O comportamento para as amostras de  $\text{CoO}_x$  é similar.



**Figura 5.1 – Taxa de deposição de algumas amostras em função da pressão de Ar + O<sub>2</sub> na câmara.**

Quando o ouro foi adicionado ao processo de crescimento, a taxa de deposição aumentou, em comparação aos filmes de  $\text{NiO}_x$ . Este efeito é principalmente devido à maior concentração de gás Ar dentro da câmara. À medida que a potência no *gun* do Au aumenta, de 2 W até 15 W, existe uma tendência geral de crescimento da taxa de deposição, como pode ser observado na Figura 5.2, o que se deve à incorporação de Au nos filmes. A variação abrupta na concentração de Au para o filme crescido a pressão de 10,0 mTorr e potência no *gun* do Au de 10 W pode estar relacionada a instabilidades não controláveis do sistema de deposição por *sputtering*. Para avaliar essa discrepância do efeito da potência no *gun* do Au na taxa de deposição, incluímos na Figura 5.2 as taxas de deposição de amostras crescidas na forma de multicamadas, variando-se as pressões dentro da câmara de deposição. Pode-se observar um aumento monotônico na taxa de deposição com o aumento da pressão na câmara, o que confirma a hipótese de instabilidade na câmara, mencionada acima.

Ao analisar o efeito da adição de Au com a variação da pressão, mostrado na Figura 5.3, verificou-se que com o aumento da pressão a concentração de Au nos filmes também aumenta. A taxa de deposição também apresenta um comportamento similar ao aumento do fluxo de oxigênio.

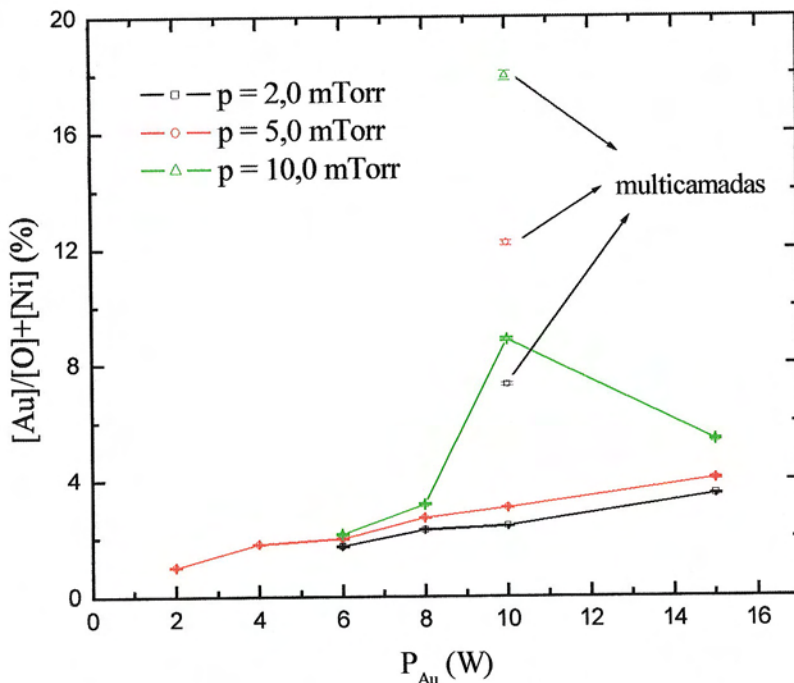


Figura 5.2 – Concentração de Au em função da potência no gun do Au para diferentes pressões de Ar + O<sub>2</sub> na câmara.

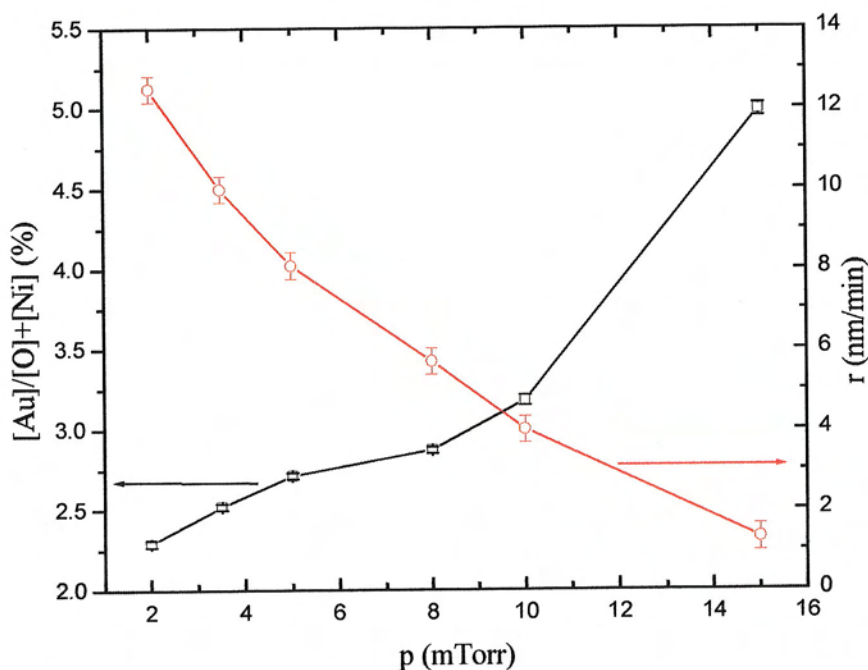
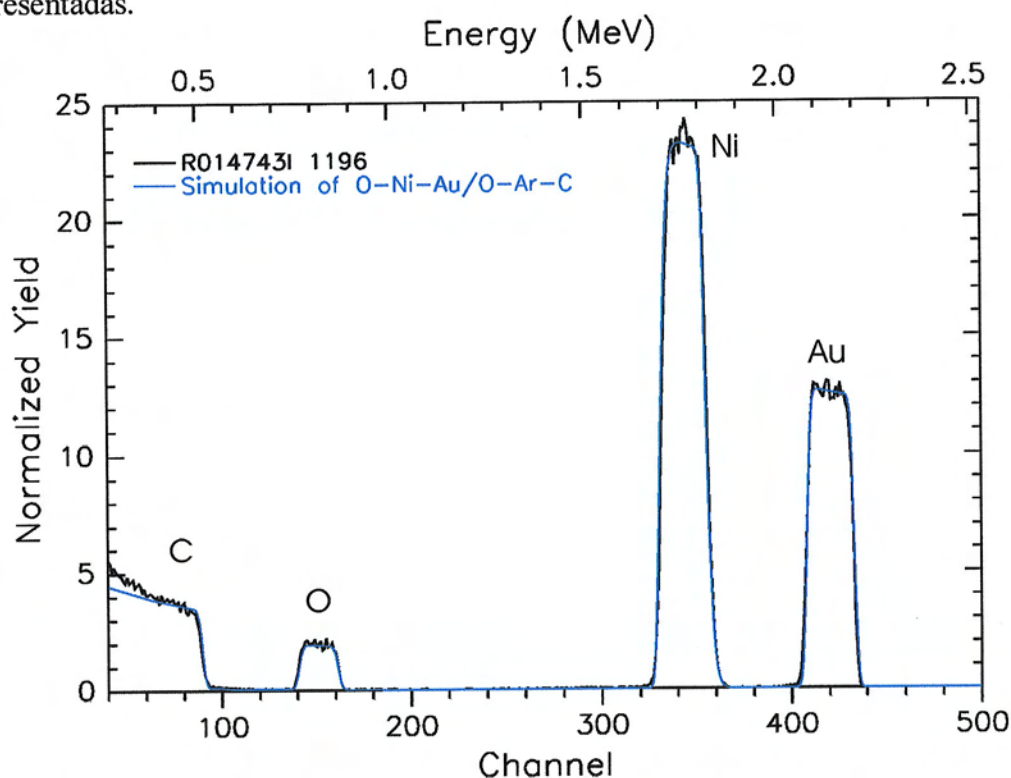


Figura 5.3 – Variação da concentração de Au e taxa de deposição em função da pressão de Ar + O<sub>2</sub> na câmara ( $\phi_{O_2} = 6,0$  sccm e  $P_{Au} = 8$  W).

### 5.3. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

As simulações dos espectros de RBS foram feitas através do programa RUMP [2] para microcomputadores. Uma simulação quantitativa, realizada para uma amostra composta (ouro-óxido de níquel) co-depositada por *sputtering*, está mostrada na Figura 5.4. As simulações dos espectros das outras amostras seguiram o mesmo procedimento e não serão aqui apresentadas.



**Figura 5.4 – Espectro de RBS com a simulação feita pelo programa RUMP [2] para uma amostra composta (ouro-óxido de níquel) co-depositada por *sputtering*.**

Os resultados quantitativos das amostras foram obtidos através de recursos do programa RUMP. Após a determinação do pico referente a cada material, é feita a integral da área sob cada pico e dividida pela quantidade  $\sigma Q \cdot R$  para então se determinar a concentração atômica em unidades de  $\text{átomos} \cdot \text{cm}^{-2}$  na aproximação de superfície. Nas tabelas a seguir estão apresentadas as concentrações atômicas dos elementos, a estequiometria e a porcentagem de Au nos filmes depositados pelas técnicas de *sputtering*, *sputtering + sol-gel* e *sol-gel*.



**Tabela 5.5 – Concentrações atômicas, estequiometria e porcentagens de Au nos filmes a base de NiO depositados por sputtering.**

Amostra	O (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,8%)	Ni (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,2%)	Au (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,7%)	[O]/[Ni]	$\sigma_{[O]/[Ni]}$	[Au]/([O]+[Ni])	$\sigma_{[Au]/([O]+[Ni])}$
1044	556,5	528,1	–	1,054	0,009	–	–
1045	617,6	583,1	8,5	1,059	0,009	0,70%	0,01%
1046	594,8	579,7	15,9	1,026	0,008	1,35%	0,01%
1057	509,1	499,8	33,3	1,019	0,008	3,30%	0,03%
1048	378,9	350,0	–	1,083	0,009	–	–
1049	440,2	408,3	8,6	1,078	0,009	1,01%	0,01%
1050	427,7	402,5	15,0	1,063	0,009	1,81%	0,01%
1051	377,7	334,4	30,0	1,129	0,009	4,21%	0,03%
1096	613,4	599,8	–	1,023	0,008	–	–
1097	656,4	662,2	22,87	0,991	0,008	1,73%	0,01%
1121	601,0	614,3	27,83	0,978	0,008	2,29%	0,02%
1129	639,4	657,1	32,84	0,973	0,008	2,53%	0,02%
1104	490,2	477,8	–	1,026	0,008	–	–
1122	501,2	481,5	24,81	1,041	0,009	2,52%	0,02%
1098	415,0	383,3	–	1,083	0,009	–	–
1123	398,1	372,6	20,85	1,068	0,009	2,71%	0,02%
1099	455,8	417,0	17,38	1,093	0,009	1,99%	0,02%
1103	238,8	207,9	9,61	1,149	0,009	2,15%	0,02%
1125	213,8	174,3	12,36	1,227	0,010	3,18%	0,03%
1203	237,9	150,0	34,43	1,586	0,013	8,88%	0,05%
1120	280,5	242,8	11,61	1,155	0,010	2,22%	0,02%
1124	290,2	246,8	15,39	1,176	0,010	2,87%	0,02%
1101	99,8	69,6	4,78	1,434	0,012	2,82%	0,02%
1126	70,7	50,6	6,05	1,397	0,012	4,99%	0,04%
1195	567,7	541,7	–	1,048	0,009	–	–
1201	632,1	629,0	30,48	1,005	0,008	2,42%	0,01%
1196	608,0	611,3	42,81	0,995	0,008	3,51%	0,02%
1197	521,6	472,1	–	1,105	0,009	–	–
1202	590,5	503,3	33,45	1,173	0,010	3,06%	0,01%
1198	608,4	554,5	47,24	1,097	0,009	4,06%	0,02%
1199	264,4	215,2	–	1,229	0,010	–	–
1200	545,8	401,0	51,17	1,361	0,011	5,40%	0,03%
1216	454,9	441,3	–	1,031	0,009	–	–
1218	490,4	480,7	50,53	1,020	0,008	5,20%	0,02%
1343A	246,4	249,7	–	0,987	0,008	–	–
1345A	161,5	138,7	–	1,164	0,010	–	–
1346A	189,9	159,8	–	1,188	0,010	–	–
1354	366,4	328,9	40,4	1,114	0,009	5,80%	0,05%
1355	248,8	210,5	48,7	1,182	0,010	10,59%	0,09%
1356	200,0	156,3	59,7	1,280	0,011	16,76%	0,14%
1357	295,2	287,0	42,5	1,029	0,008	7,31%	0,06%
1358	205,7	150,2	43,4	1,370	0,011	12,20%	0,10%
1359	195,9	117,4	56,3	1,669	0,014	17,97%	0,16%

(\*)As incertezas absolutas são de  $\sim 3\%$ , embora, na determinação das razões, a mesma é reduzida devido ao cancelamento da incerteza na carga.

**Tabela 5.6 – Concentrações atômicas, estequiometria e porcentagens de Au nos filmes a base de CoO depositados por sputtering.**

Amostra	O (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,8%)	Co (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,2%)	Au (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,7%)	[O]/[Co]	$\sigma_{[O]/[Co]}$	[Au]/([O]+[Co])	$\sigma_{[Au]/([O]+[Co])}$
1053	717,3	688,5	–	1,042	0,009	–	–
1054	739,6	724,5	12,8	1,021	0,009	0,88%	0,01%
1055	755,2	726,4	23,7	1,040	0,009	1,60%	0,01%
1056	679,7	661,5	44,9	1,028	0,009	3,34%	0,03%
1110	146,4	98,9	–	1,480	0,013	–	–
1115	190,5	123,9	14,97	1,538	0,013	4,76%	0,04%
1112	24,2	10,8	–	2,240	0,019	–	–
1118	29,9	12,5	4,05	2,385	0,020	9,55%	0,09%

(\*)As incertezas absolutas são de ~ 3%, embora, na determinação das razões, a mesma é reduzida devido ao cancelamento da incerteza na carga.

**Tabela 5.7 – Concentrações atômicas, estequiometria e porcentagens de Au nos filmes a base de NiO depositados por sputtering + sol-gel.**

Amostra	O (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,8%)	Ni (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,2%)	Au (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,7%)	[O]/[Ni]	$\sigma_{[O]/[Ni]}$	[Au]/([O]+[Ni])	$\sigma_{[Au]/([O]+[Ni])}$
1343B	–	204,80	3,750	–	–	1,01%	0,01%
1343C	–	357,30	8,670	–	–	1,37%	0,02%
1343D	–	316,30	13,000	–	–	2,34%	0,05%
1345B	–	122,30	14,120	–	–	6,37%	0,41%
1345C	–	216,30	27,480	–	–	7,12%	0,51%
1345D	–	229,80	12,760	–	–	3,14%	0,10%
1346B	–	128,40	15,050	–	–	6,57%	0,43%
1346C	–	209,30	17,06	–	–	4,57%	0,21%
1346D	–	198,80	13,39	–	–	3,66%	0,13%

(\*)As incertezas absolutas são de ~ 3%, embora, na determinação das razões, a mesma é reduzida devido ao cancelamento da incerteza na carga.

**Tabela 5.8 – Concentrações atômicas, estequiometria e porcentagens de Au nos filmes a base de NiO depositados por sol-gel.**

Amostra	O (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,8%)	Ni (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,2%)	Au (*) ( $10^{15}$ at/cm $^2$ $\pm$ 0,7%)	[O]/[Ni]	$\sigma_{[O]/[Ni]}$	[Au]/([O]+[Ni])	$\sigma_{[Au]/([O]+[Ni])}$
NiO $_x$ H $_y$	–	47,290	–	–	–	–	–
NiO $_x$ H $_y$ /Au	–	57,490	26,400	–	–	22,96%	0,16%
NiO $_x$ H $_y$ /Au/NiO $_x$ H $_y$	–	149,50	20,030	–	–	6,70%	0,05%
NiO $_x$ H $_y$ (2)/Au(2)	–	122,50	38,950	–	–	15,90%	0,11%
NiO $_x$ H $_y$ (5)/Au(4)	–	62,770	44,620	–	–	35,54%	0,25%

(\*)As incertezas absolutas são de ~ 3%, embora, na determinação das razões, a mesma é reduzida devido ao cancelamento da incerteza na carga.

As análises das medidas de RBS das amostras descritas nas Tabela 5.5 indicaram que a razão de oxigênio para níquel, isto é, [O]/[Ni], foi diferente de um, dando origem a amostras

não-estequiométricas. O efeito electrocrômico somente é observado em óxidos não-estequiométricos que apresentam transições de transferência de carga, com uma conseqüente absorção na região do visível devido à presença de íons  $Ni^{3+}$  na rede do óxido. A oxi-redução do íon metálico, na presença do eletrólito, provoca o efeito electrocrômico [3].

Com relação às amostras descritas na Tabela 5.6, a razão da concentração de oxigênio para cobalto também foi diferente de um, novamente indicando a possibilidade de electrocromismo nas amostras. A pressão de trabalho ( $Ar + O_2$ ) altera significativamente a estequiometria das amostras, sendo menos estequiométricas aquelas depositadas a maiores pressões.

No caso das amostras depositadas por *sputtering* + *sol-gel* e somente *sol-gel*, as concentrações de oxigênio não puderam ser obtidas uma vez que as medidas foram realizadas em cima de substratos de vidro + *ITO*, não sendo possível separar o pico referente ao oxigênio dos demais elementos constituintes do substrato. Para esses filmes, foi assumido, no cálculo das concentrações de Au, que a razão entre oxigênio e níquel era igual a um.

Com o aumento da potência no *gun* do Au e da pressão de trabalho, verificou-se uma tendência de crescimento na incorporação de Au nas amostras.

Os filmes de ouro depositados por *sol-gel* e *dip coating* (1 *dip*) sobre as matrizes de óxido de níquel, obtidas por *sputtering* e *sol-gel*, apresentaram variações significativas na concentração de Au. Esses resultados indicam que a concentração de ouro nas amostras depende da morfologia da superfície.

### 5.3.1. Efeito da adição de Au na variação da cor das amostras

Nessa seção serão discutidos os resultados decorrentes da mudança de cor nos filmes pela adição de ouro à matriz do óxido. Para facilitar a identificação das amostras que serão

analisadas, novas tabelas serão introduzidas, repetindo partes das que foram mostradas anteriormente.

Na Tabela 5.9 estão descritas algumas amostras que foram crescidas nas mesmas condições de pressão e fluxo de oxigênio depositadas por *sputtering*. O único parâmetro variado foi a potência no *gun* do Au. À medida que a potência aumentou, houve um aumento na concentração de Au nas amostras, em acordo com o comportamento mostrado na Figura 5.2. Por outro lado, as espessuras dos filmes 1048 e 1051 permaneceram praticamente constantes, o mesmo acontecendo para os filmes 1049 e 1050.

**Tabela 5.9 – Tabela para comparação do efeito de adição de Au aos filmes com relação à coloração das amostras.**

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$t_{perf.}$ (nm)	$t_{RBS}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O]+[Ni]}$ (%)
1048	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	101	110	–
1049	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>2</sub>	6,0	5,0	135	125	1,01(1)
1050	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>4</sub>	6,0	5,0	125	125	1,81(1)
1051	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	5,0	99	113	4,21(1)

Na Figura 5.5 são observadas as fotografias, obtidas com um *scanner*, das amostras descritas na Tabela 5.9. As mudanças de coloração observadas são decorrentes da adição de Au à matriz do óxido eletrocromico e não devido a efeitos de interferência pela variação da espessura das amostras, como pode ser visto na Figura 5.6. Os máximos e mínimos de interferência observados para as amostras 1048 e 1051 coincidem para os mesmos valores de comprimento de onda. O mesmo acontece para as curvas das amostras 1049 e 1050. Essas amostras apresentaram uma variação de estequiometria na faixa  $1,063 < x < 1,129$ .

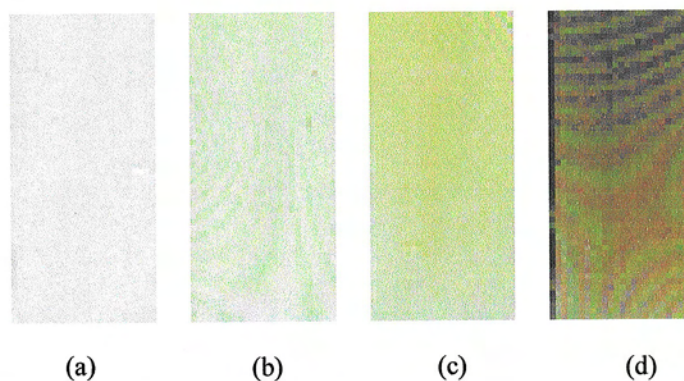


Figura 5.5 – Scanner das amostras descritas na Tabela 5.1: (a) 1048, (b) 1049, (c) 1050 e (d) 1051.

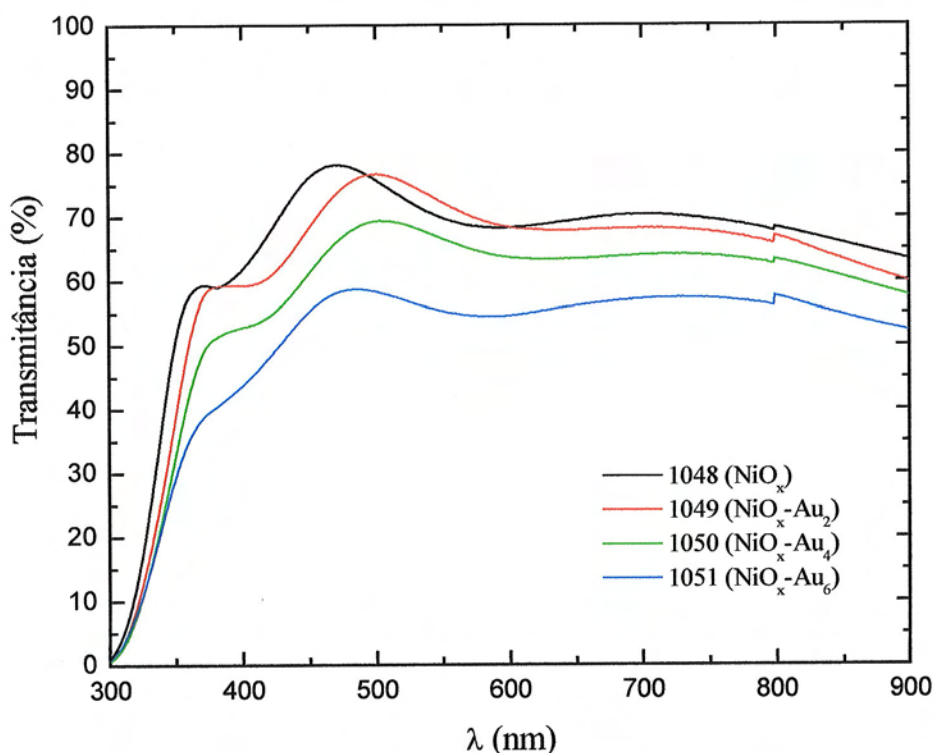


Figura 5.6 – Transmitância espectral das amostras descritas na Tabela 5.1.

Como pode ser visto na Figura 5.7, a comparação das razões de transmitância espectral no visível, entre as amostras de mesma espessura, mostra que a adição de Au (1051/1048) promove a absorção seletiva (~10%) na região de coloração violeta-azul (400-500 nm). Por outro lado, o aumento de conteúdo de Au (1049/1050) apenas provoca um

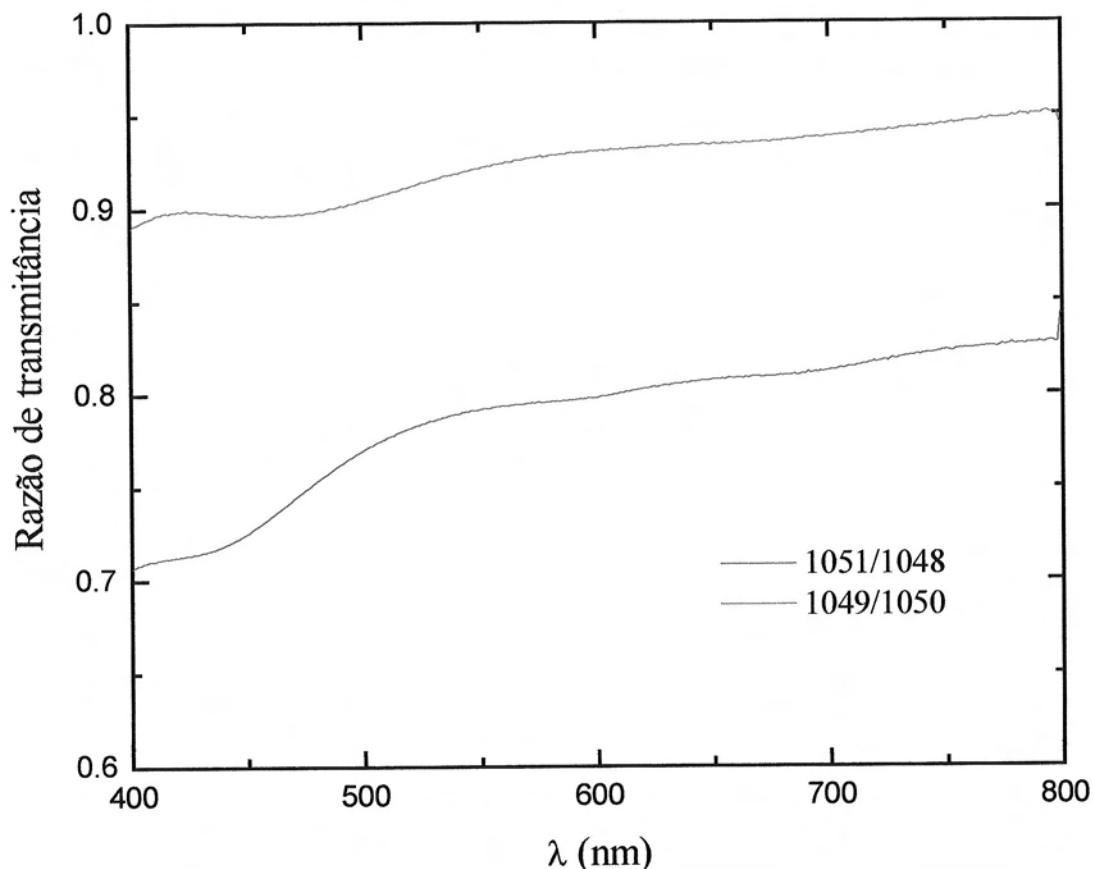
INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3808

22.1

decréscimo monotônico na transmitância espectral, mantendo a razão de transmitância praticamente constante.

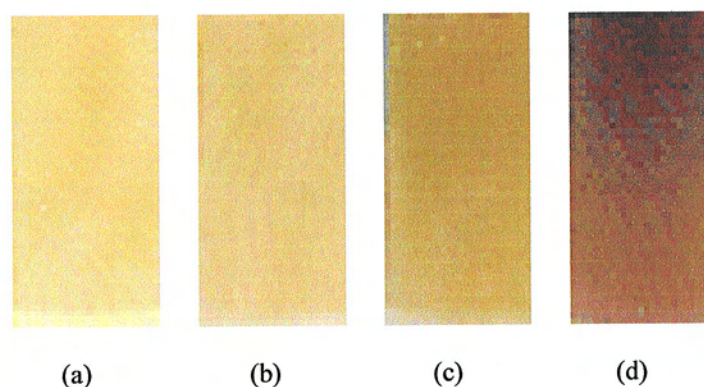


**Figura 5.7 – Razão de transmitância espectral das amostras descritas na Tabela 5.1.**

Na Tabela 5.10 são descritas algumas amostras a base de  $\text{CoO}_x$ , depositadas por *sputtering*. Para todas as amostras não houve uma variação considerável da espessura que pudesse provocar mudanças na coloração dos filmes. A Figura 5.8 mostra as mudanças na coloração dos filmes de a base de  $\text{CoO}_x$  (Tabela 5.2) devido ao aumento na concentração de Au dentro da matriz óxida. Diferentes tons da mesma cor são verificados nesses filmes. Essas amostras apresentaram uma variação de estequiometria na faixa  $1,021 < x < 1,042$ .

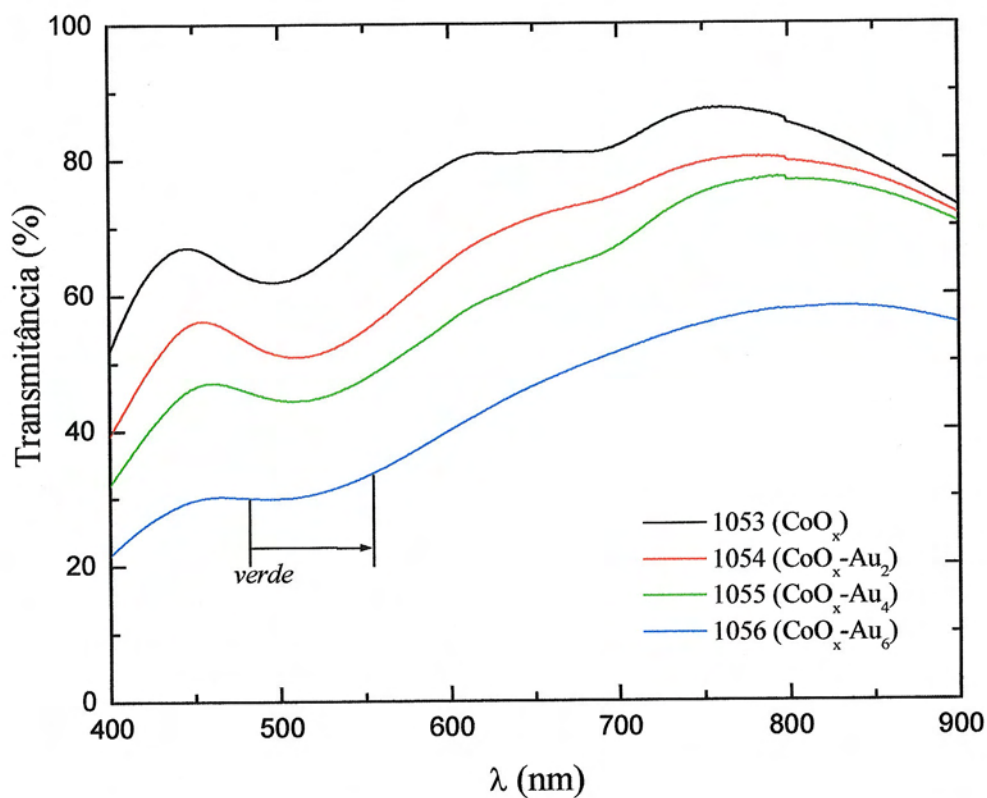
**Tabela 5.10 – Tabela para comparação do efeito de adição de Au aos filmes com relação à coloração das amostras.**

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$t_{perf.}$ (nm)	$t_{RBS}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O]+[Co]}$ (%)
1053	CoO <sub>x</sub>	3,0	2,0	185	215	–
1054	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>2</sub>	3,0	2,0	173	221	0,88(1)
1055	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>4</sub>	3,0	2,0	180	232	1,60(1)
1056	CoO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	3,0	2,0	168	215	3,34(1)



**Figura 5.8 – Scanner das amostras descritas na Tabela 5.1: (a) 1053, (b) 1054, (c) 1055 e (d) 1056.**

A transmitância espectral destes filmes, mostrada na Figura 5.9, apresenta uma banda de absorção larga na mesma faixa de comprimentos de onda para todas as amostras, indicando que não ocorreram variações significativas na cor dos filmes. Os máximos e mínimos de interferência, localizados nos mesmos comprimentos de onda, indicam que a espessura dos filmes não variou significativamente. Todas as amostras apresentaram uma coloração verde sob reflexão, que se torna mais escura à medida que o conteúdo de Au aumenta.



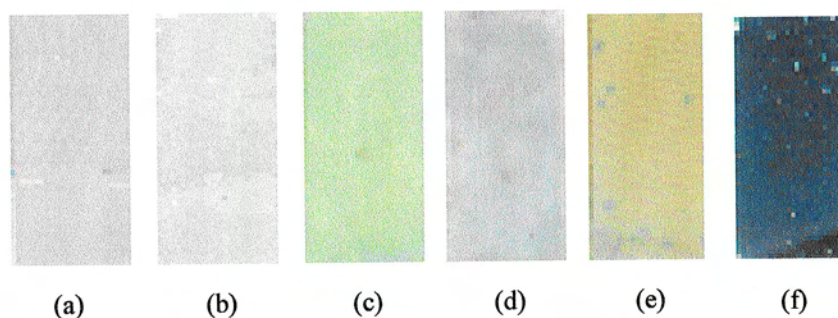
**Figura 5.9 – Transmitância espectral das amostras descritas na Tabela 5.1.**

Nas Figuras 5.10 a 5.13 estão mostradas as fotografias (*scanner*) das amostras descritas na Tabela 5.11. As fotografias foram tiradas após as amostras terem sido submetidas a ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica em solução aquosa de KOH 0,1 M. As variações de coloração são decorrentes tanto das diferentes concentrações de Au nas amostras bem como das mudanças de cor devido à intercalação/desintercalação eletroquímica.

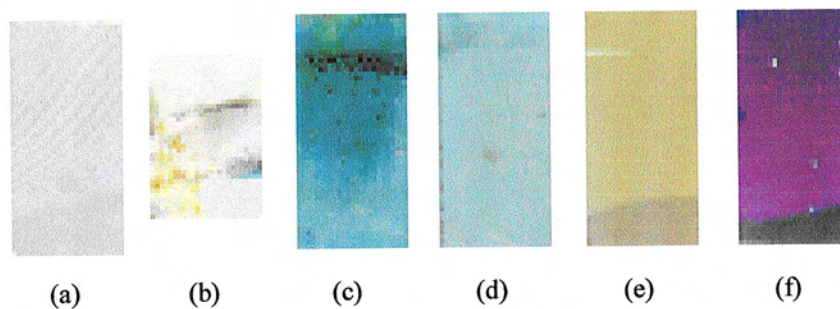


**Tabela 5.11 – Amostras depositadas pelas técnicas de *sputtering*, *sputtering + sol-gel* e somente *sol-gel*.**

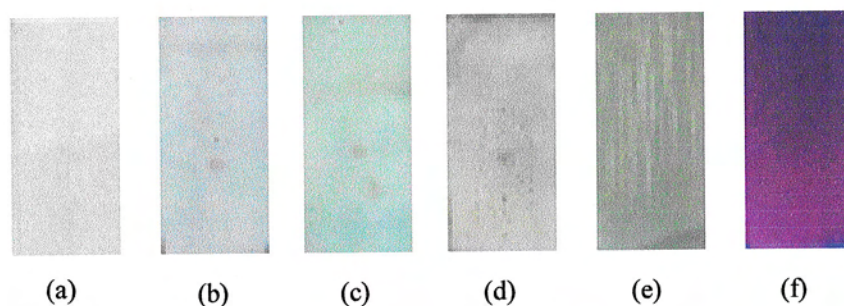
Amostra	Especificação	Técnica de deposição	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$P$ (mTorr)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)
1343A	NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	2,0	–
1343B	NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	2,0	1,01(1)
1343C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	2,0	1,37(2)
1343D	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	2,0	2,34(5)
1345A	NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	5,0	–
1345B	NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	5,0	6,37(41)
1345C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	5,0	7,12(51)
1345D	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	5,0	3,14(10)
1346A	NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	10,0	–
1346B	NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	10,0	6,57(43)
1346C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	10,0	4,57(21)
1346D	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering + sol-gel</i>	6,0	10,0	3,66(13)
1354	NiO <sub>x</sub> /Au <sub>10</sub> /NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	2,0	5,80(5)
1355	NiO <sub>x</sub> /Au <sub>10</sub> /NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	5,0	10,59(9)
1356	NiO <sub>x</sub> /Au <sub>10</sub> /NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	10,0	16,76(14)
1357	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) ( <i>multicamadas</i> )	<i>Sputtering</i>	6,0	2,0	7,31(6)
1358	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) ( <i>multicamadas</i> )	<i>Sputtering</i>	6,0	5,0	12,20(10)
1359	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) ( <i>multicamadas</i> )	<i>Sputtering</i>	6,0	10,0	17,97(16)
1	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	<i>Sol-gel</i>	–	–	–
2	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au	<i>Sol-gel</i>	–	–	22,96(16)
3	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	<i>Sol-gel</i>	–	–	6,70(5)
4	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (2)/Au(2)	<i>Sol-gel</i>	–	–	15,90(11)
5	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (5)/Au(4)	<i>Sol-gel</i>	–	–	35,54(25)



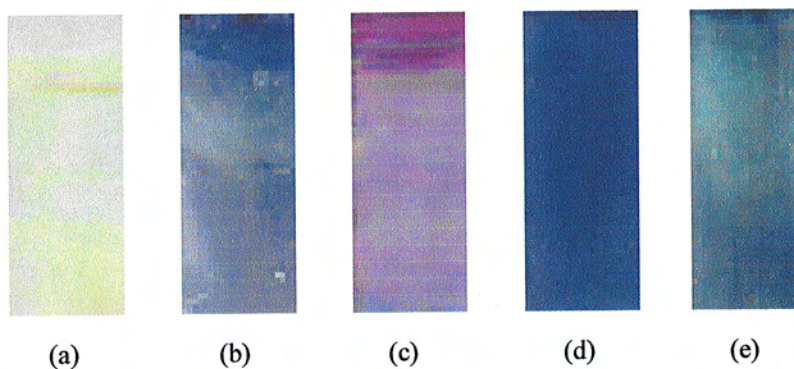
**Figura 5.10 – Fotografias das amostras descritas na Tabela 5.11: (a) 1343A; (b) 1343B; (c) 1343C; (d) 1343D; (e) 1354; (f) 1357 após os ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica.**



**Figura 5.11 – Fotografias das amostras descritas na Tabela 5.11: (a) 1345A; (b) 1345B; (c) 1345C; (d) 1345D; (e) 1355; (f) 1358, após os ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica..**



**Figura 5.12 – Fotografias das amostras descritas na Tabela 5.11: (a) 1346A; (b) 1346B; (c) 1346C; (d) 1346D; (e) 1356; (f) 1359, após os ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica.**



**Figura 5.13 – Fotografias das amostras descritas na Tabela 5.11: (a)  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ ; (b)  $\text{NiO}_x\text{H}_y/\text{Au}$ ; (c)  $\text{NiO}_x\text{H}_y/\text{Au}/\text{NiO}_x\text{H}_y$ ; (d)  $\text{NiO}_x\text{H}_y(2)/\text{Au}(2)$ ; (e)  $\text{NiO}_x\text{H}_y(5)/\text{Au}(4)$ , após os ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica.**

A Figura 5.14 mostra as curvas de absorvância espectral de algumas amostras descritas

na Tabela 5.11. Os filmes de Au-NiO<sub>x</sub> crescidos pelos métodos de *sputtering* e *sol-gel* apresentaram uma fraca absorção na região visível como um todo. A amostra crescida por *sputtering* em multicamadas [NiO<sub>x</sub>(9)/Au<sub>10</sub>(8)] tem um espectro com forma similar à do NiO<sub>x</sub>, mas apresenta uma maior absorção devido à presença do Au. Esse resultado indica que o Au se encontra diluído na matriz, e não em aglomerados de algumas dezenas de nanômetros. A amostra preparada pelos métodos de *sputtering* e *sol-gel* apresentou uma fraca banda de absorção na região de 600 nm, relativa aos agregados de Au. A concentração de Au nas amostras é de aproximadamente 3 at. %, não sendo suficiente para promover uma banda de absorção seletiva intensa. Nesse caso a variação de transmitância em ~600 nm entre o filme de NiO puro e contendo Au, NiO(2)/Au(2), é de apenas 15%. Quando o óxido de níquel e o ouro foram depositados pelo método de *sol-gel*, esta banda foi largamente aumentada devido à alta concentração de Au e da aglomeração adequada do metal, como veremos mais adiante.

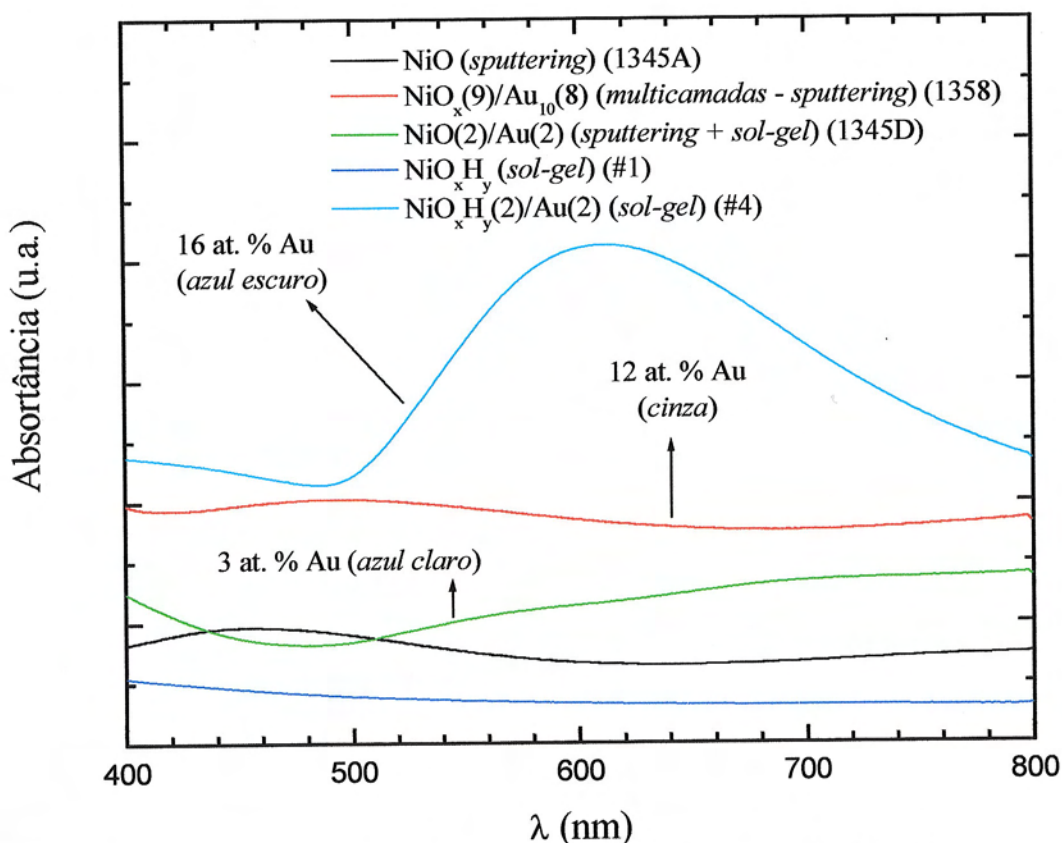


Figura 5.14 – Absortância espectral das amostras descritas na Tabela 5.11.

Para as amostras depositadas somente pelo método de *sol-gel*, o filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  apresentou uma baixa absorção na região do visível. Quando o ouro foi adicionado à matriz de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  uma banda de absorção seletiva intensa apareceu, por volta de 612 nm, devido à agregação de partículas de Au, como pode ser visto na Figura 5.15. Essa banda de absorção aumenta com o aumento do conteúdo de ouro nos filmes. Nesse caso a variação de transmitância em  $\sim 600$  nm entre o filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  puro e contendo Au,  $\text{NiO}_x\text{H}_y(2)/\text{Au}(2)$ , é de 70%.

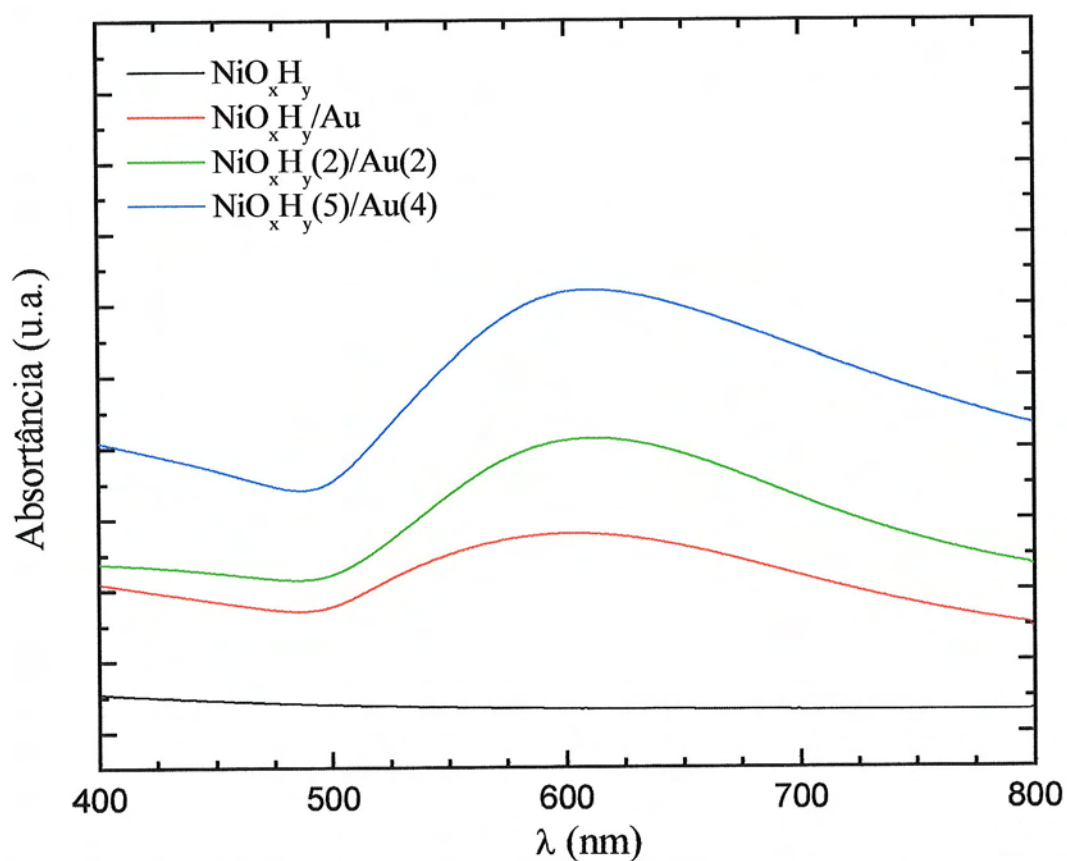


Figura 5.15 – Absortância espectral das amostras descritas na Tabela 5.11.

### 5.3.2. Efeito de tratamentos térmicos na variação da cor das amostras

Com o objetivo de aglomerar os átomos de Au depositados por *sputtering* na matriz óxida, foram realizados diferentes estágios de tratamentos térmicos nos filmes mostrados na

Tabela 5.12. A temperatura de 300 °C foi escolhida para evitar a formação do composto estequiométrico (perda de oxigênio) que não apresenta efeito eletrocromico [7].

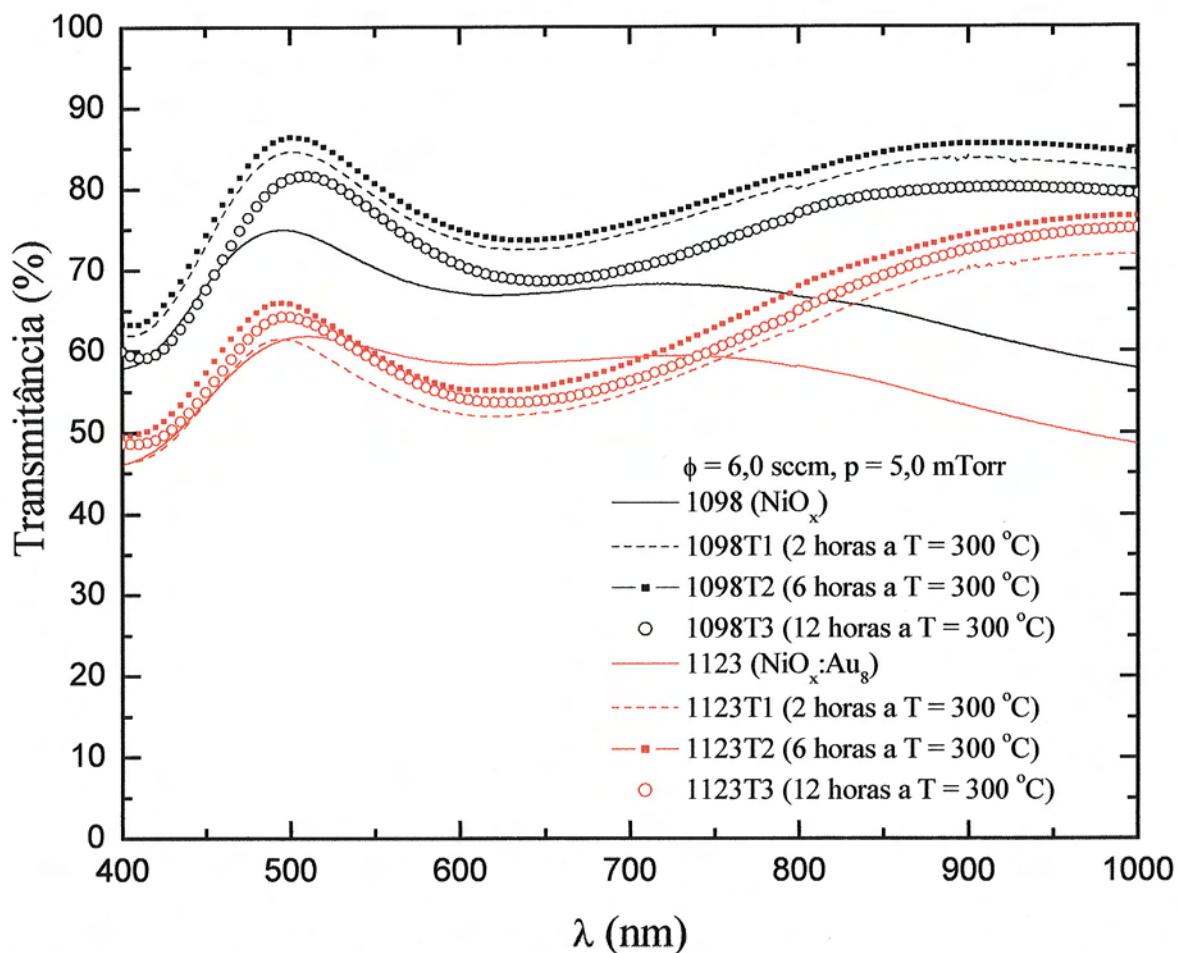
**Tabela 5.12 – Amostras submetidas a tratamentos térmicos para verificação de mudanças nas propriedades ópticas.**

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$t_{perf.}$ (nm)	$t_{RBS}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O]+[Ni]}$ (%)
1098	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	106	118	–
1123	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	5,0	103	122	2,71(2)

Na Figura 5.16 estão mostradas as curvas de transmitância espectral das amostras 1098 e 1123 submetidas a tratamentos térmicos, a  $T = 300$  °C, durante 2 horas, 6 horas e 12 horas. As curvas de transmitância espectral das amostras antes do tratamento térmico indicam a presença de mínimo de transmitância em torno 600 nm, decorrente de efeitos de interferência nas interfaces, para as amostras com e sem Au. Ao submeter as amostras durante 2 horas a tratamento térmico a  $T = 300$  °C, verificou-se um deslocamento e um estreitamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda. Com relação ao NiO<sub>x</sub>, percebe-se que a amostra fica mais transparente com o tratamento térmico. Esse efeito está relacionado ao fato da amostra estar perdendo oxigênio. No caso da amostra compósita, o efeito do tratamento térmico é o oposto; a amostra fica mais escura com o aquecimento. De acordo com dados da literatura [4], é possível fazer um controle do diâmetro médio das partículas de Au embebidas em uma matriz óxida através de tratamentos térmicos. A única limitação referente aos tratamentos térmicos em nossos filmes é de que o óxido de níquel sofre uma transição de fase irreversível quando aquecido acima de 300 °C [5], perdendo suas propriedades eletrocromicas.

Com o aumento do tempo de aquecimento das amostras verificou-se um deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda, sendo que para a amostra compósita, 1123, o deslocamento dessa banda foi pequeno. Como as amostras possuem

espessuras semelhantes, a posição dos máximos e mínimos nas curvas de transmitância espectral praticamente coincidem na comparação entre as duas amostras. Uma coloração avermelhada, vista por reflexão, foi intensificada à medida que os tratamentos térmicos foram realizados. Na Figura 5.18 pode-se observar a razão de transmitância, mostrando o aparecimento de uma banda de absorção (5%) centrada em 600 nm com o tratamento térmico.



**Figura 5.16 – Transmitância espectral das amostras descritas na Tabela 5.12 submetidas a diferentes estágios de tratamentos térmicos.**

A título de ilustração, na Figura 5.17, estão mostradas as curvas de refletância espectral *ex situ* das amostras submetidas a tratamento térmico. É importante salientar que a propriedade óptica modulável é a transmitância dos materiais electrocrômicos.

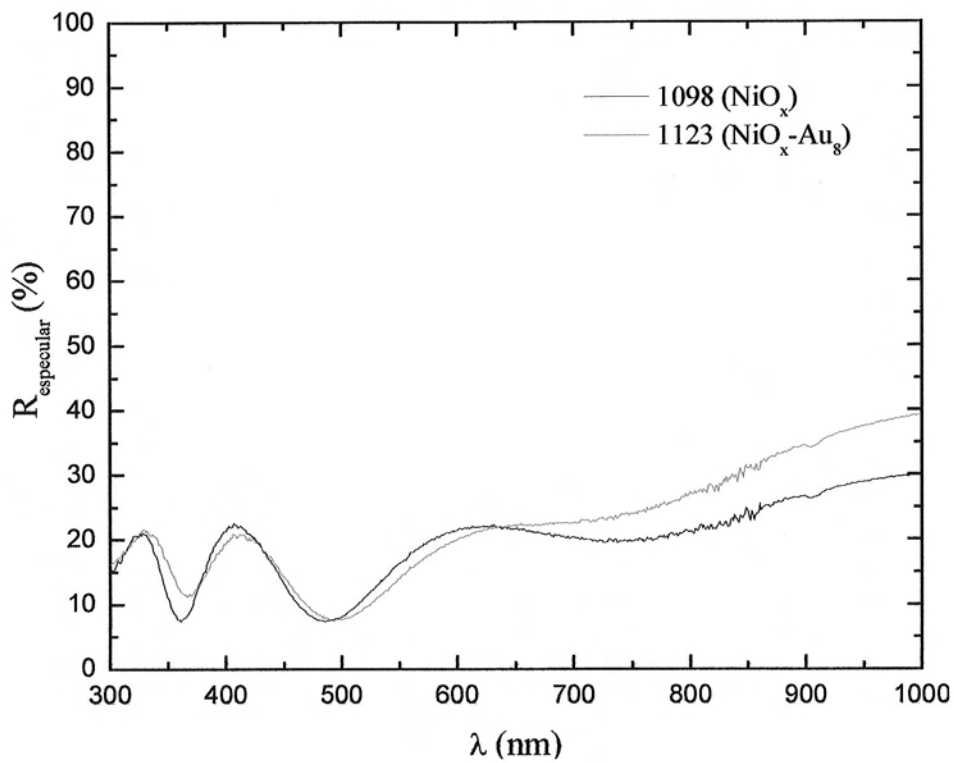


Figura 5.17 – Refletância espectral *ex situ* das amostras submetidas a tratamento térmico.

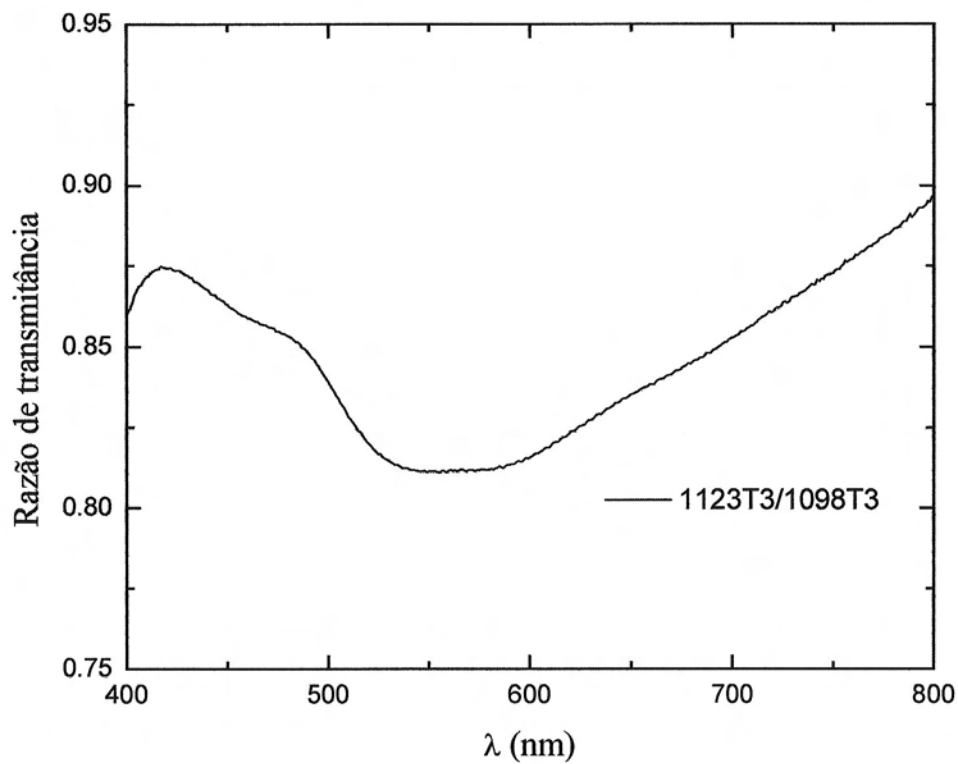


Figura 5.18 – Razão de transmitância espectral das amostras 1123 e 1098 submetidas a tratamento térmico por 12 horas a 300 °C.

5.4. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (*SAXS*)

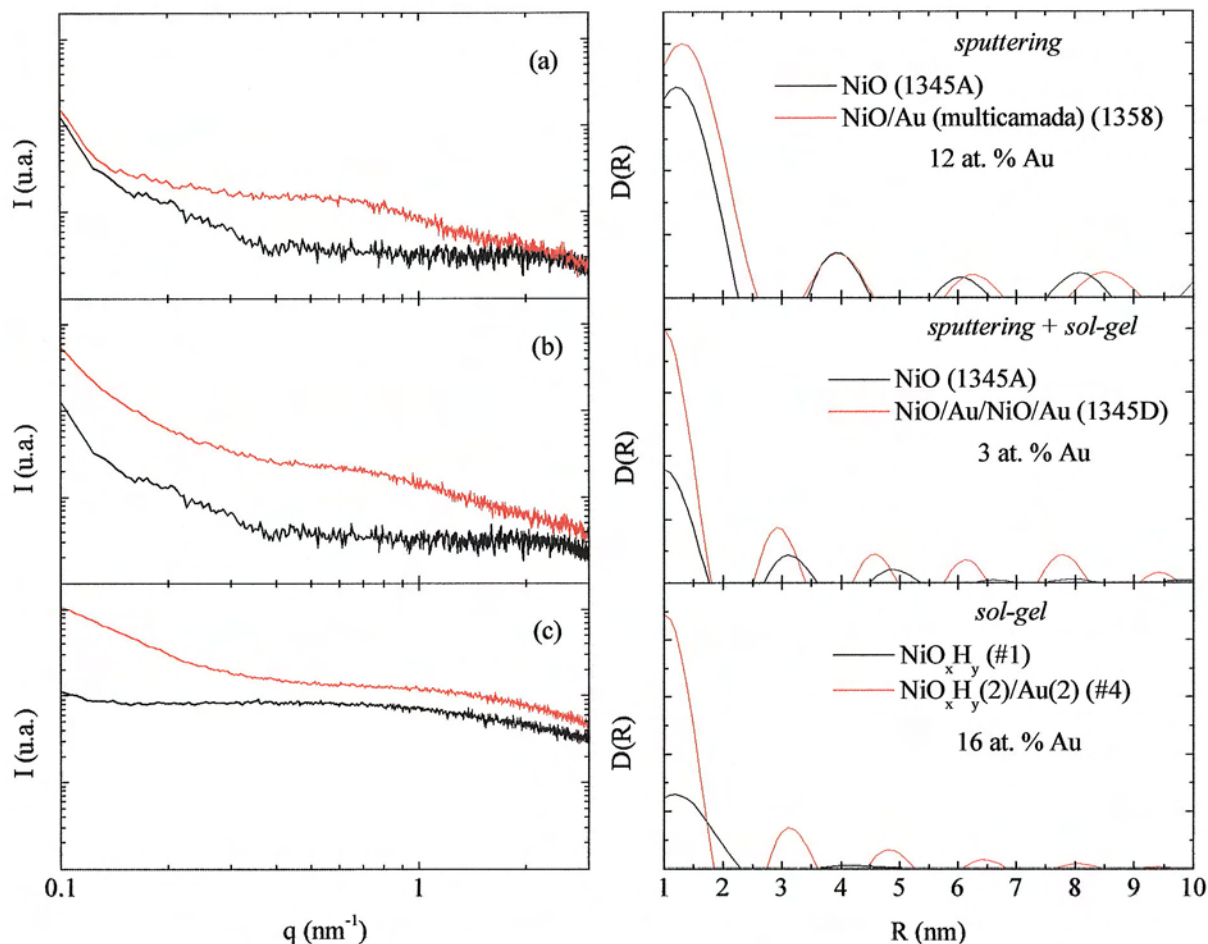
Na Tabela 5.13 estão indicadas as amostras utilizadas nas análises das propriedades morfológicas obtidas por *SAXS*.

Tabela 5.13 – Amostras analisadas por *SAXS*.

Amostra	Especificação	Método de deposição	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)
1345A	NiO <sub>x</sub>	<i>Sputtering</i>	6,0	5,0	–
1345D	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> /Au	<i>Sputtering</i> + <i>sol-gel</i>	6,0	5,0	3,14(10)
1358	NiO <sub>x</sub> Au (multicamadas)	<i>Sputtering</i>	6,0	5,0	12,20(10)
#1	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	<i>Sol-gel</i>	–	–	–
#2	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au	<i>Sol-gel</i>	–	–	22,96(16)
#3	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	<i>Sol-gel</i>	–	–	6,70(5)
#4	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (2)/Au(2)	<i>Sol-gel</i>	–	–	15,90(11)
#5	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (5)/Au(4)	<i>Sol-gel</i>	–	–	35,54(25)

Para todas as técnicas de deposição os dados de *SAXS* são consistentes com a formação de agregados esféricos com diferentes tamanhos, característica de um sistema polidisperso, como pode ser visto na Figura 5.19. Pequenos agregados de Au esféricos com tamanhos de até ~3 nm foram formados em todos os métodos de deposição. No caso de filmes depositados por *sputtering* a existência de Au na forma atômica não pode ser descartada uma vez que sua concentração foi de 12 at. % e o filme mostrou apenas uma fraca absorção seletiva na região visível, de acordo com os dados de transmitância espectral. Para os filmes depositados pelo método de *sol-gel*, os resultados de *SAXS* revelaram múltiplos picos, indicando a presença de partículas primárias formando dímeros, trímeros, etc.. Esses agregados são minoritários nos filmes, mas foram vistos por *TEM*. As variações de densidade eletrônica detectadas por *SAXS* também podem advir de porosidade [6].





**Figura 5.19 – Curvas de SAXS das amostras depositadas por diferentes técnicas: (a) sputtering, (b) sputtering + sol-gel e (c) sol-gel.**

As curvas de SAXS para as amostras depositadas somente por *sol-gel* (Figura 5.20) mostraram que a adição de partículas de ouro na matriz de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  aumentou o espalhamento total de raios X a baixos ângulos. Um modelo de inhomogeneidades eletrônicas monodispersas não pôde descrever as curvas experimentais do sol de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  e do filme sem ouro. Entretanto, um modelo de partículas esféricas polidispersas foi usado, com bom acordo entre a teoria e o experimento. O dado obtido para o sol é muito similar ao do filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  (Figura 5.21). A diferença mostra apenas um deslocamento para uma distribuição mais larga de partículas pequenas [ $R < 1,5$  nm] na curva  $D(R)$  da função de distribuição de volume] do filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ , que pode ser interpretada como uma convolução de pequenas partículas a base de níquel e pequenos poros. Os múltiplos picos ( $R > 1,5$  nm) indicam a presença de

partículas primárias de Ni formando dímeros, trímeros e aglomeração de pequenas partículas primárias.

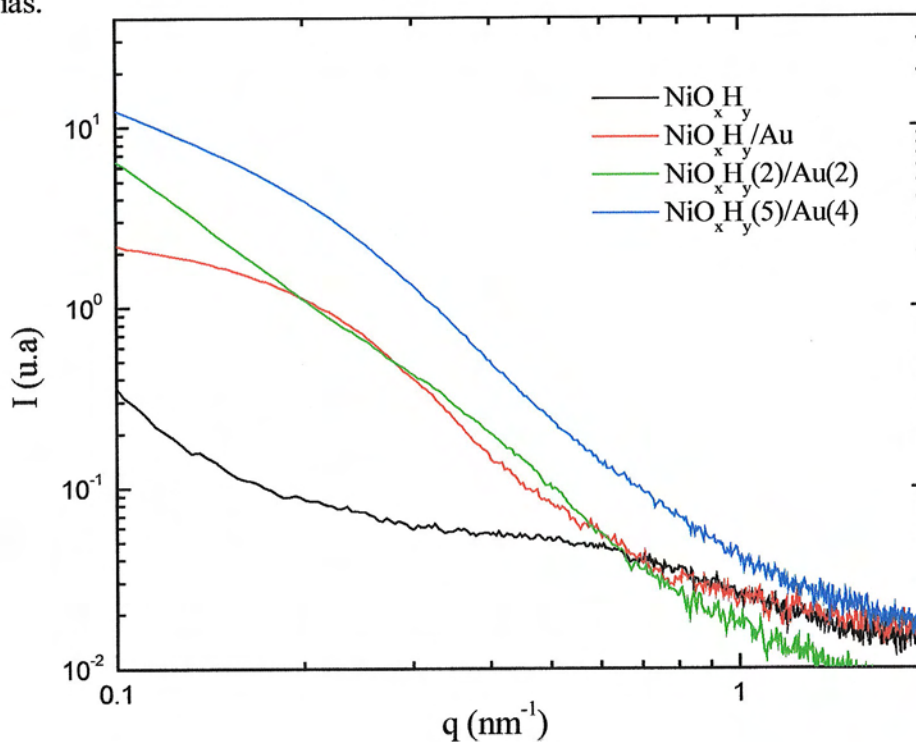


Figura 5.20 – Curvas de SAXS das amostras depositadas pela técnica de *sol-gel*.

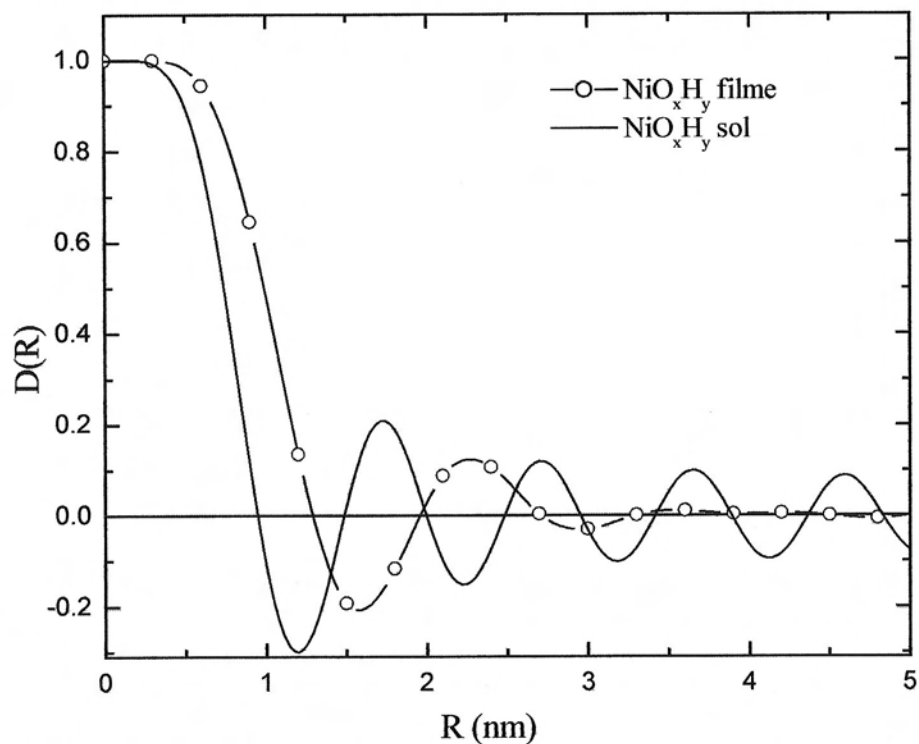


Figura 5.21 – Função de distribuição de volume de um sol de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  e do filme depositado de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ .

O dado obtido para a contribuição de Au às curvas de espalhamento de raios X, após a remoção da matriz de níquel (mica +  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ ) está de acordo com a formação de um sistema de partículas de Au polidispersas, como pode ser visto na Figura 5.22. A função de distribuição de volume,  $D(R)$ , mostra que o filme com uma única camada de Au é formado por partículas esféricas com diâmetros na faixa de 15 nm a 55 nm, similar à distribuição de monômeros, dímeros, trímeros, etc.. No caso das amostras depositadas em multicamadas, as partículas de Au deslocam no sentido de tamanhos maiores (diâmetros maiores que 60 nm), provavelmente devido à aglomeração do ouro dentro das inhomogeneidades morfológicas da superfície dos filmes.

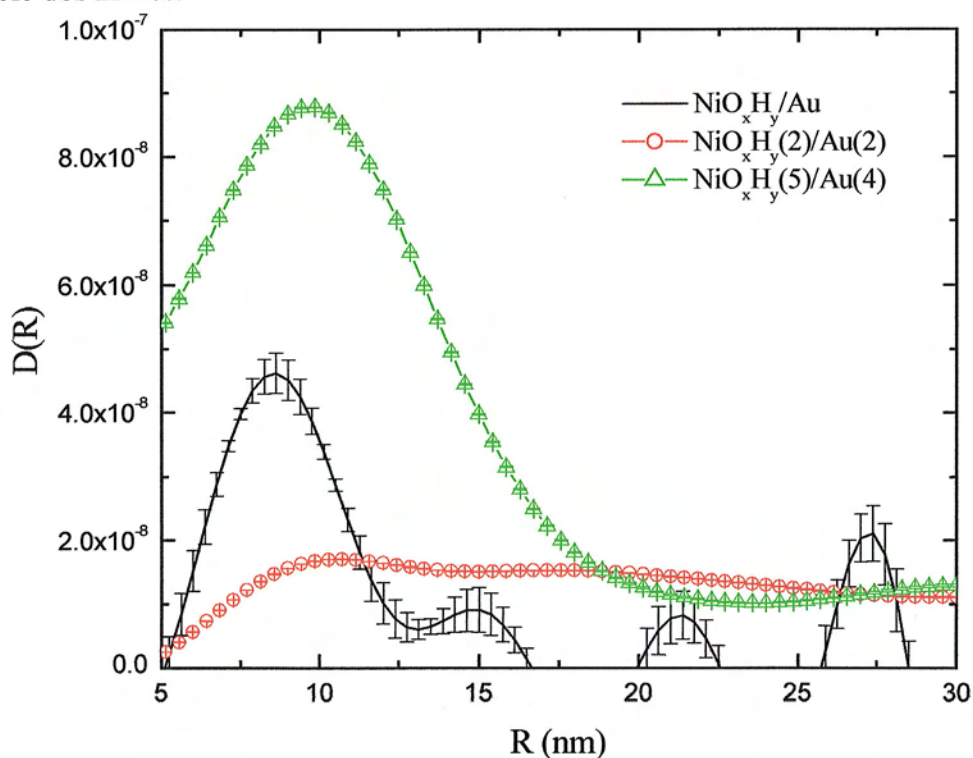


Figura 5.22 – Curvas de SAXS das amostras contendo Au após a remoção do espalhamento devido ao filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  e da mica.

5.5. VOLTAMETRIA CÍCLICA E TRANSMITÂNCIA *IN SITU*

Na Tabela 5.14 estão listados os dados de algumas amostras que foram analisadas por medidas de voltametria cíclica e transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) *in situ*, cujos resultados serão apresentados, para discussão das propriedades electrocrômicas/electroquímicas.

**Tabela 5.14 – Amostras que foram analisadas por voltametria cíclica e transmitância monocromática *in situ*.**

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$P$ (mTorr)	$t_{perf.}$ (nm)	$t_{RBS}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)
1048	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	101	110	–
1051	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	6,0	5,0	99	113	4,21(3)
1098	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	106	118	–
1123	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>8</sub>	6,0	5,0	103	122	2,71(2)
1345C	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	–	–	7,12(51)
1359	NiO <sub>x</sub> (9)/Au <sub>10</sub> (8) ( <i>multicamadas</i> )	6,0	10,0	–	63	17,97(16)
#1	NiO <sub>x</sub> H <sub>v</sub>	–	–	–	–	–
#2	NiO <sub>x</sub> H <sub>v</sub> /Au	–	–	–	–	22,96(16)

Na Figura 5.23 são apresentados a transmitância monocromática e a curva corrente vs. tensão da amostra 1048, crescida por *sputtering* sem Au, donde se observa uma variação de transmitância da ordem de ~ 22%, decorrente do processo electroquímico.

Com a adição de Au (amostra 1051), a transmitância monocromática decresce como um todo, mas a variação de transmitância entre estado claro e estado escuro permanece na mesma ordem de grandeza, ou seja, em torno de ~ 20% (Figura 5.24).

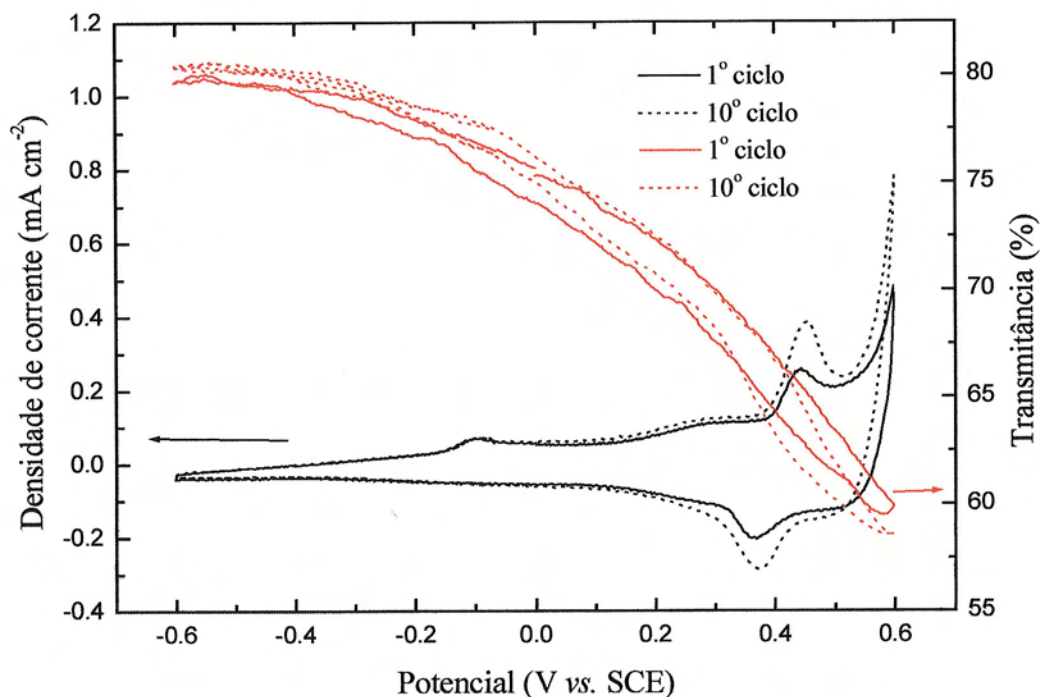


Figura 5.23 – Transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) e voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) *in situ* da amostra 1048 após 10 ciclos de estabilização.

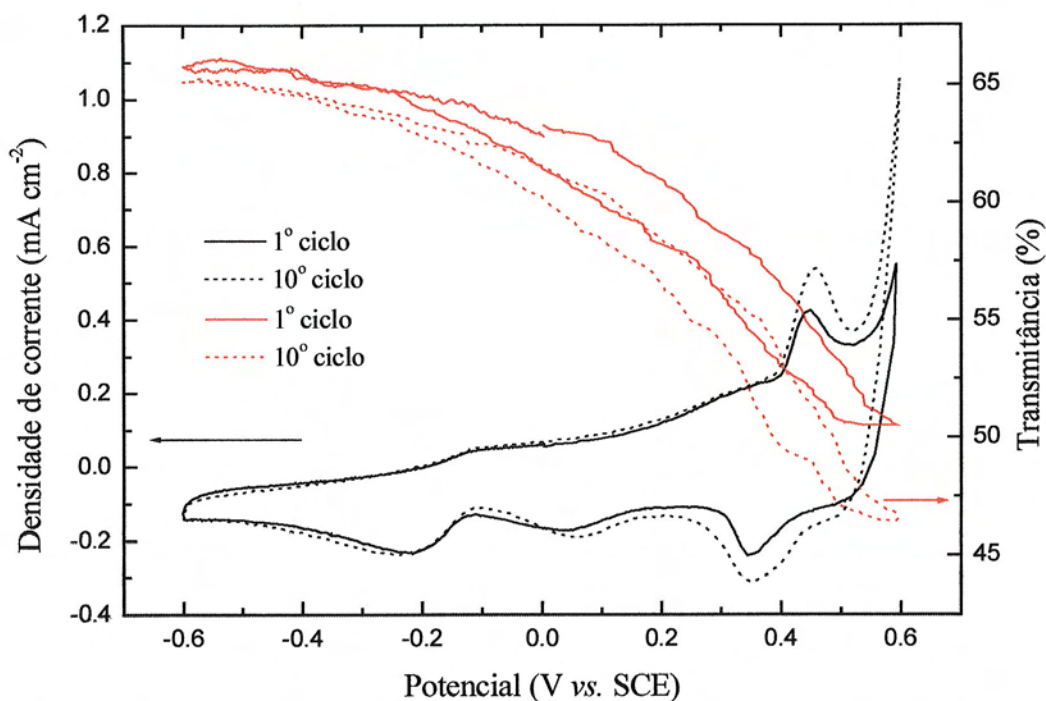
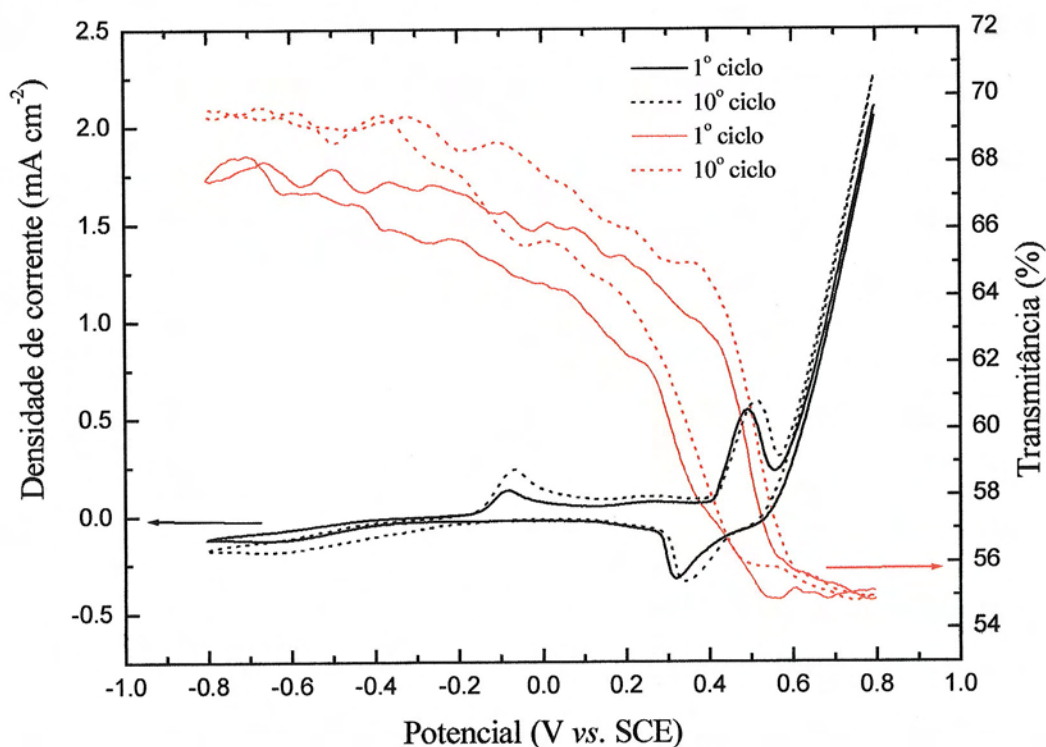


Figura 5.24 – Transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) e voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) *in situ* da amostra 1051 após 10 ciclos de estabilização.

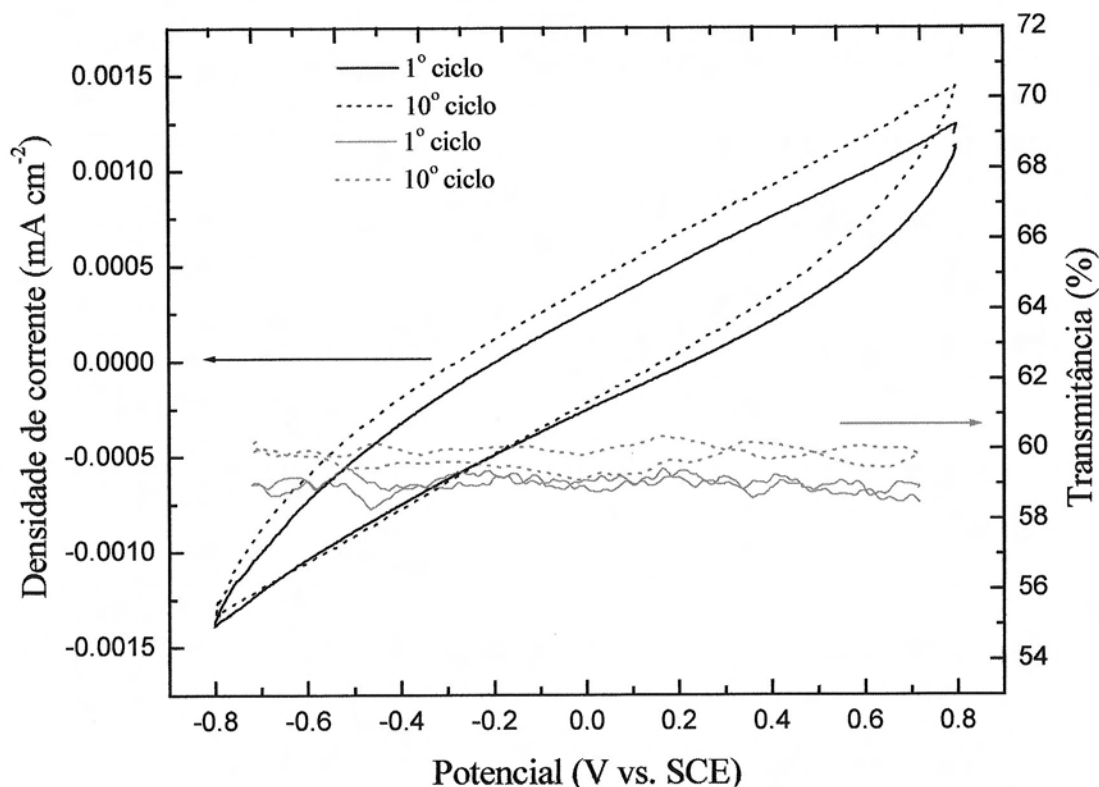
A eficiência eletrocromática de filmes de  $\text{NiO}_x$  crescidos por *sputtering* é entre 30 e 40  $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ .

Uma amostra similar à 1048, apresentada acima, foi submetida a tratamento térmico com o objetivo de aumentar a absorção seletiva do filme. A Figura 5.25 mostra as medidas simultâneas de transmitância monocromática e voltametria cíclica da amostra 1098, tratada termicamente. O processo de intercalação/desintercalação eletroquímica não foi realizado antes do tratamento térmico. Após 10 ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica, a máxima variação de transmitância registrada foi de  $\sim 15\%$ . O fato da amostra 1098 ter apresentado uma pequena variação de transmitância monocromática está relacionado à pouca carga intercalada/desintercalada na estrutura do filme (observado pela menor quantidade de carga inserida, calculada através da área dos picos anódico e catódico na curva de corrente vs. tensão), bem como pelo aparecimento de um novo pico de oxidação, por volta de  $V = -0,08$  V vs. SCE, que pode estar relacionado à formação de uma nova fase. O tratamento térmico certamente provocou uma mudança de fase no material na direção de torná-lo estequiométrico ( $x \sim 1$ ), comprometendo a atividade eletrocromática [7].



**Figura 5.25** – Transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8$  nm) e voltametria cíclica ( $\nu = 10$   $\text{mV s}^{-1}$ ) da amostra 1098 após 10 ciclos de estabilização após tratamento térmico.

Outra amostra que foi submetida a tratamentos térmicos foi a amostra 1123. Essa amostra, sem tratamento térmico, é similar à amostra 1051, apresentada anteriormente. Após 10 ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica (Figura 5.26), a amostra 1123 apresentou pouca atividade eletroquímica e nenhuma atividade eletrocromática. Esse resultado está relacionado a um aumento na resistividade iônica/eletrônica do filme com o tratamento térmico, apesar da presença de Au na matriz óxida, por efeito de mudança de composição e densificação do filme. A morfologia do filme pode ter influenciado a obtenção desse resultado não esperado. Uma possível explicação pode ser a existência de diferenças na porosidade das amostras sem e com Au, como veremos mais adiante. Ou seja, filmes mais porosos têm a tendência a liberar com maior facilidade o oxigênio, em decorrência do processo de aquecimento, deixando de apresentar efeito eletrocromático. Uma forma de evitar esse aumento de resistividade seria realizar o tratamento térmico em temperaturas inferiores a 300 °C.



**Figura 5.26** – Transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) e voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) da amostra 1123 após 10 ciclos de estabilização.

Na Figura 5.27 estão mostradas as curvas de voltametria cíclica e transmitância espectral *in situ* da amostra 1345C, crescida pela combinação dos métodos de *sputtering* + *sol-gel*. Uma variação de aproximadamente 20% na transmitância, entre estado claro e estado escuro, é observada além de uma seletividade na região do vermelho (~ 650 nm), devido às partículas de Au. A atividade eletroquímica também existe através da observação dos picos de oxi-redução do NiO.

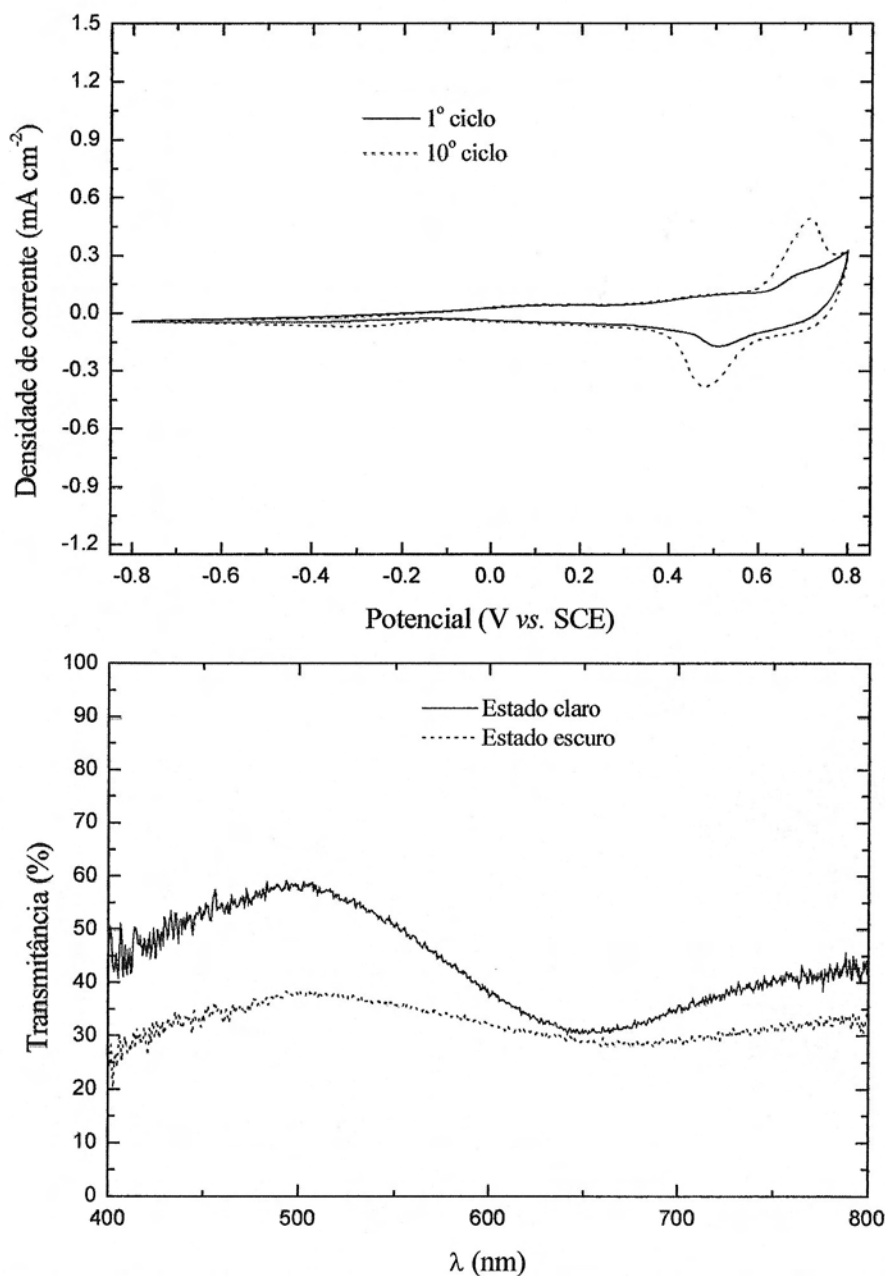


Figura 5.27 – (a) Voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) e (b) transmitância espectral *in situ* da amostra 1345C após 10 ciclos de estabilização.



Na Figura 5.28 são observados a voltametria cíclica e a transmitância espectral *in situ* da amostra 1359 crescida por *sputtering* em forma de multicamadas. Nesse caso, a seletividade observada na região do vermelho (variação de transmitância entre 10% e 15%) demonstra que o crescimento de multicamadas muito finas é adequado à aglomeração do Au, quer seja através do crescimento de um filme descontínuo de Au sobre o NiO ou mesmo por discontinuidades no filme de NiO, onde se aglomeram as partículas de Au.

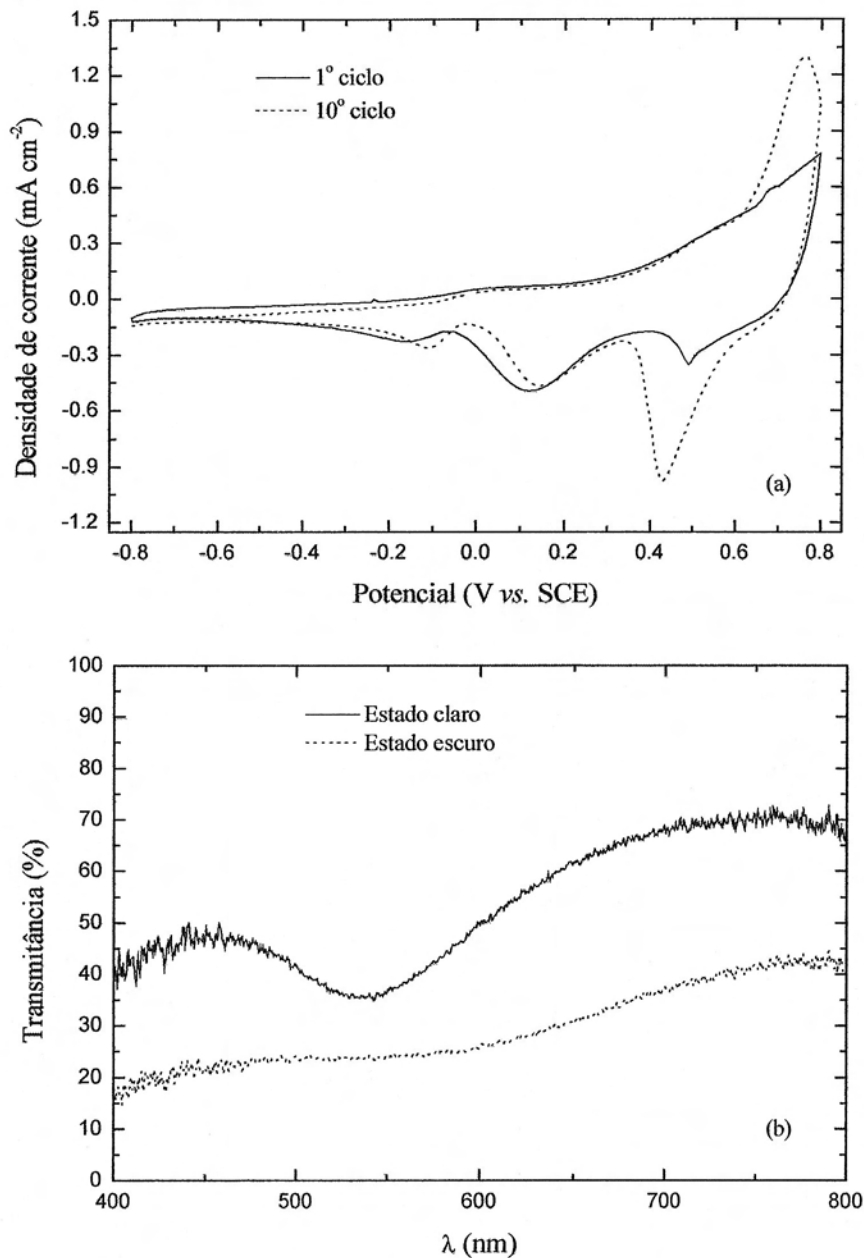
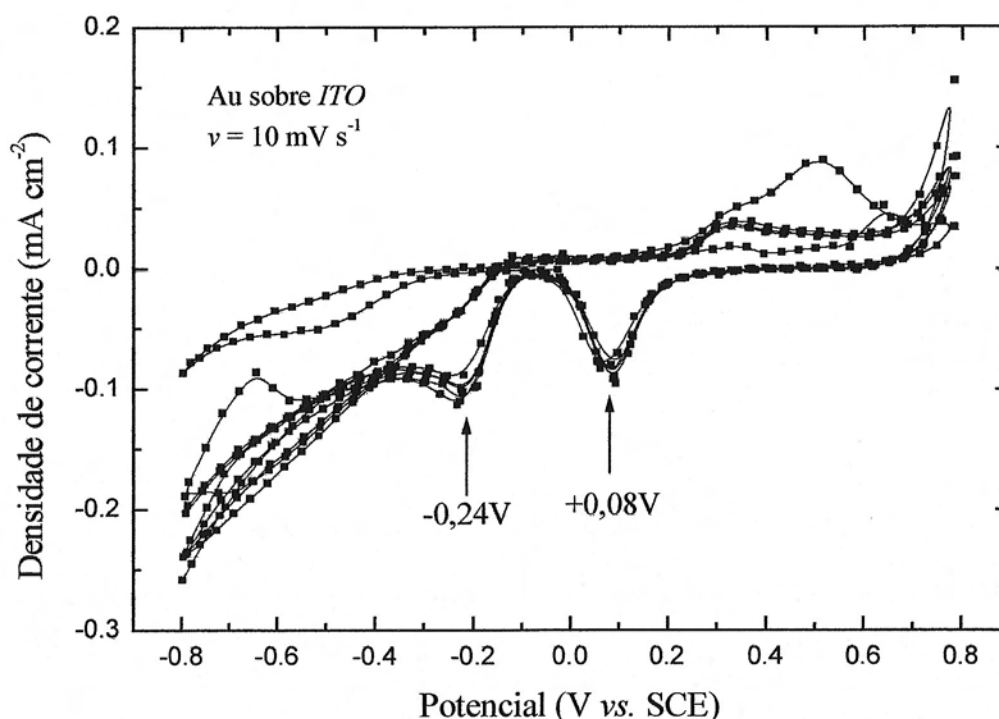
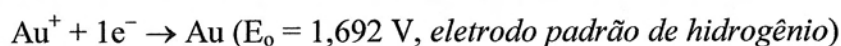
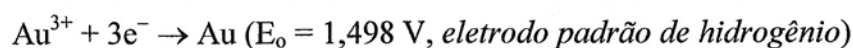


Figura 5.28 – (a) Voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) e (b) transmitância espectral *in situ* da amostra 1359 após 10 ciclos de estabilização.

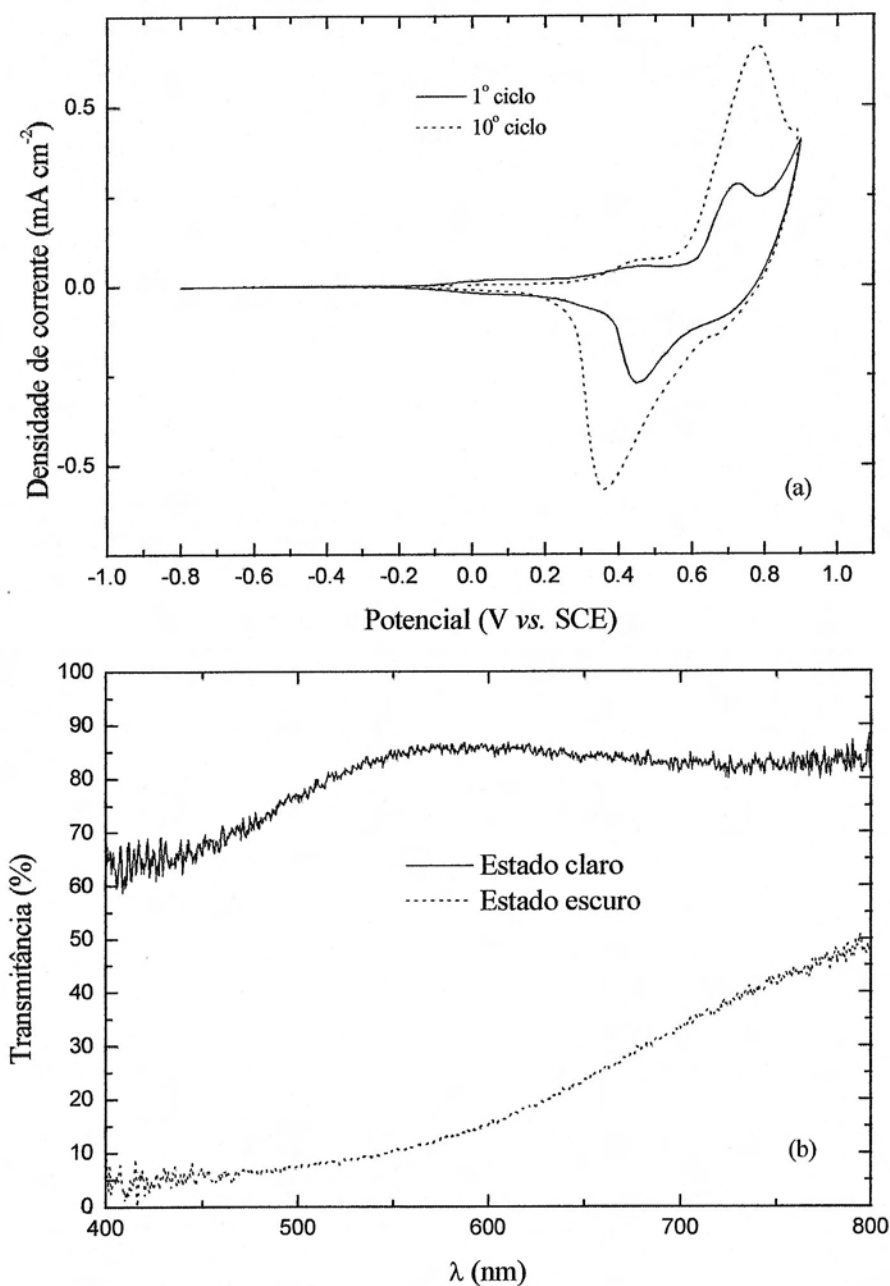
A voltametria cíclica de um filme puro de Au mostrou a presença de bandas nos potenciais de  $-0,24$  V vs. SCE e  $+0,08$  V vs. SCE, conforme pode ser visto na Figura 5.29. A voltametria cíclica dos filmes compósitos também mostrou a presença dessas bandas. Dessa forma, podemos inferir que algum processo eletroquímico ocorre com o Au em solução  $0,1$ M KOH, que certamente não se deve à oxi-redução simples do metal, que ocorre a maiores potenciais.



**Figura 5.29** – Voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) de um filme de Au.

Os filmes mistos, crescidos por *sputtering* + *sol-gel*, apresentaram variação de transmitância no máximo de  $\sim 20\%$ , em alguns comprimentos de onda, durante a voltametria cíclica (não apresentada). Resultados mais promissores foram obtidos nos filmes crescidos

totalmente pelo processo *sol-gel*.



**Figura 5.30 – (a) Voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) e (b) transmitância espectral *in situ* da amostra  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  após 10 ciclos de estabilização.**

A eficiência eletrocromica de filmes de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  crescidos por *sol-gel* + *dip coating* é de  $85 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ .

A Figura 5.30 mostra que variações de transmitância de até 70% foram obtidas em

filmes de óxido-hidróxido de níquel, sem Au, crescidos por *sol-gel*. Esse resultado pode ser associado à maior porosidade desse material.

Com relação à habilidade dos filmes com Au exibirem eletrocromismo, o filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y/\text{Au}$  submetido a ciclos de intercalação/desintercalação eletroquímica (Figura 5.31) apresentou mudanças de transmissão de  $\sim 20\%$  e diferentes tonalidades da cor azul.

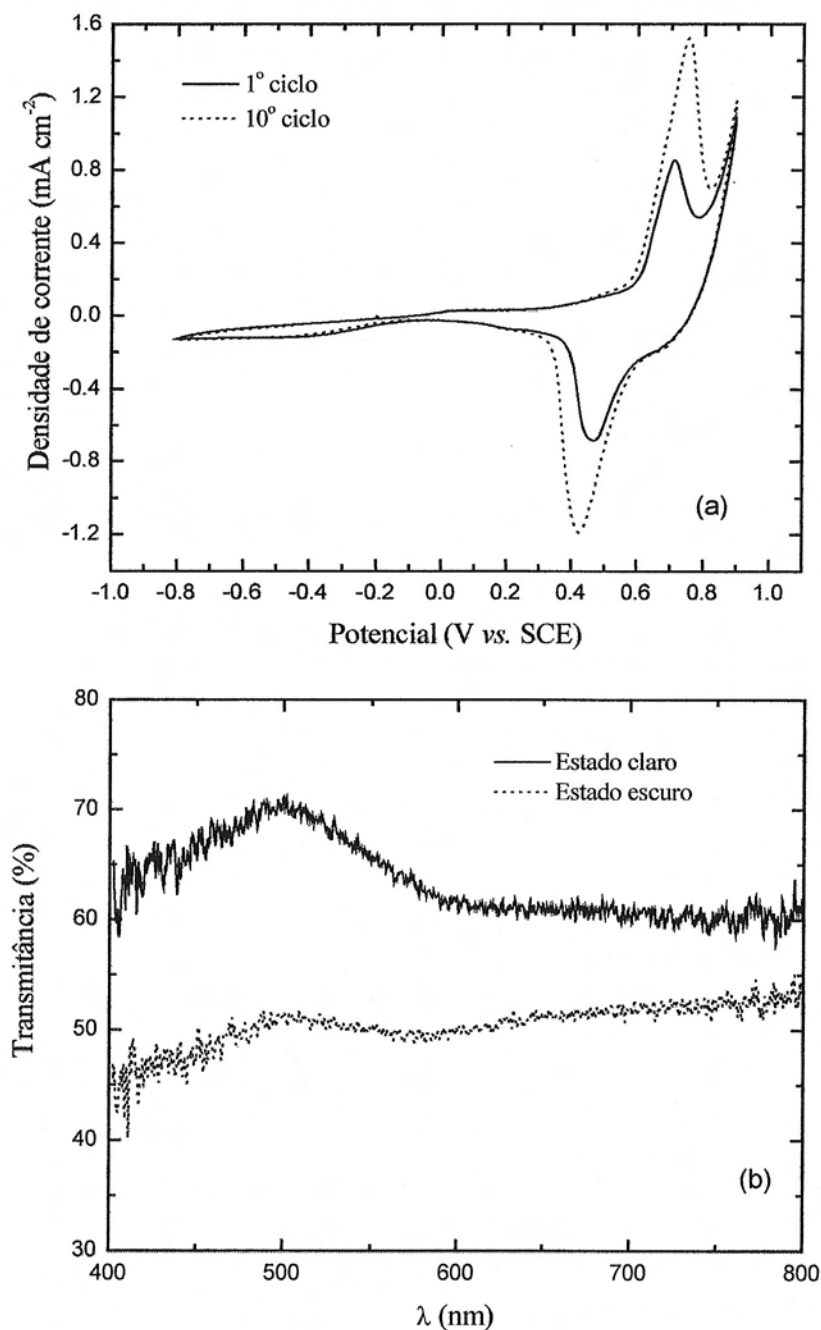


Figura 5.31 – (a) Voltametria cíclica ( $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) e (b) transmitância espectral *in situ* da amostra  $\text{NiO}_x\text{H}_y/\text{Au}$ .

## 5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

## 5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura e a emissão de campo (SEM e FEG)

Medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de investigar o estado de agregação das partículas de Au em filmes de NiO-Au crescidos em diferentes condições. Os filmes observados foram depositados com concentrações diferentes de Au, determinadas por RBS, variando entre 1% e 10%.

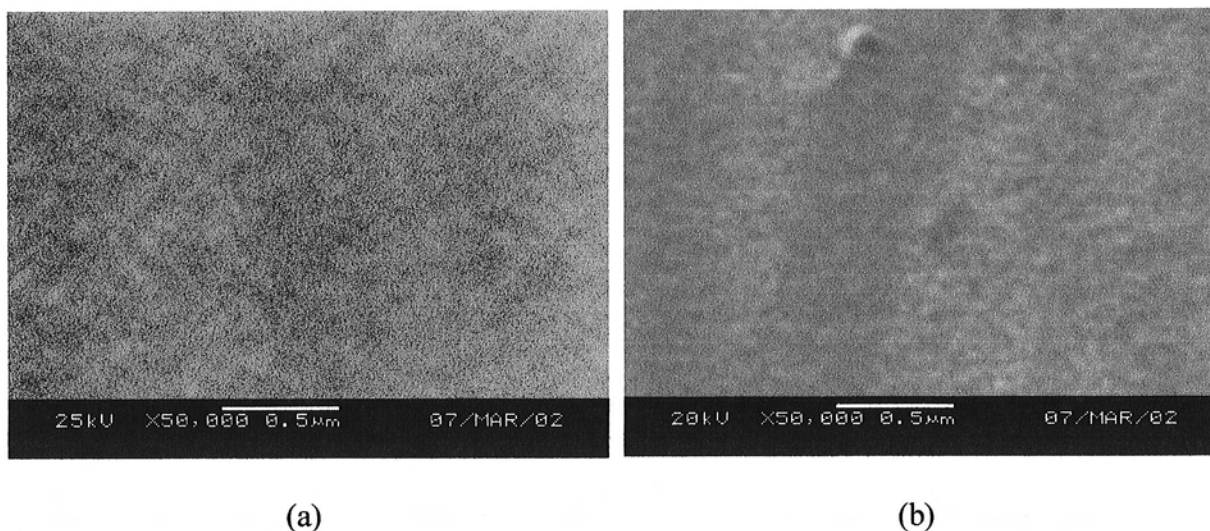
As análises foram realizadas nos filmes crescidos por *sputtering*. As amostras utilizadas estão discriminadas na Tabela 5.15.

**Tabela 5.15 – Amostras a base de óxido de níquel utilizadas nas medidas de microscopia eletrônica de varredura e a emissão de campo.**

Amostra	Especificação	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$p$ (mTorr)	$t_{perf.}$ (nm)	$t_{RBS}$ (nm)	$\frac{[Au]}{[O]+[Ni]}$ (%)
1044	NiO <sub>x</sub>	3,0	5,0	149	158	–
1057	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>6</sub>	3,0	5,0	155	158	3,30(3)
1195	NiO <sub>x</sub>	6,0	2,0	128	165	–
1201	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>10</sub>	6,0	2,0	138	192	2,42(1)
1196	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	6,0	2,0	134	185	3,51(1)
1197	NiO <sub>x</sub>	6,0	5,0	153	150	–
1202	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>10</sub>	6,0	5,0	142	170	3,06(1)
1198	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	6,0	5,0	159	183	4,06(1)
1199	NiO <sub>x</sub>	6,0	10,0	138	74	–
1200	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	6,0	10,0	181	155	5,40(3)
1216	NiO <sub>x</sub> (*)	6,0	5,0	97	135	–
1218	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub> (*)	6,0	5,0	87	153	5,20(2)

(\*) Temperatura do substrato: T = 300 °C.

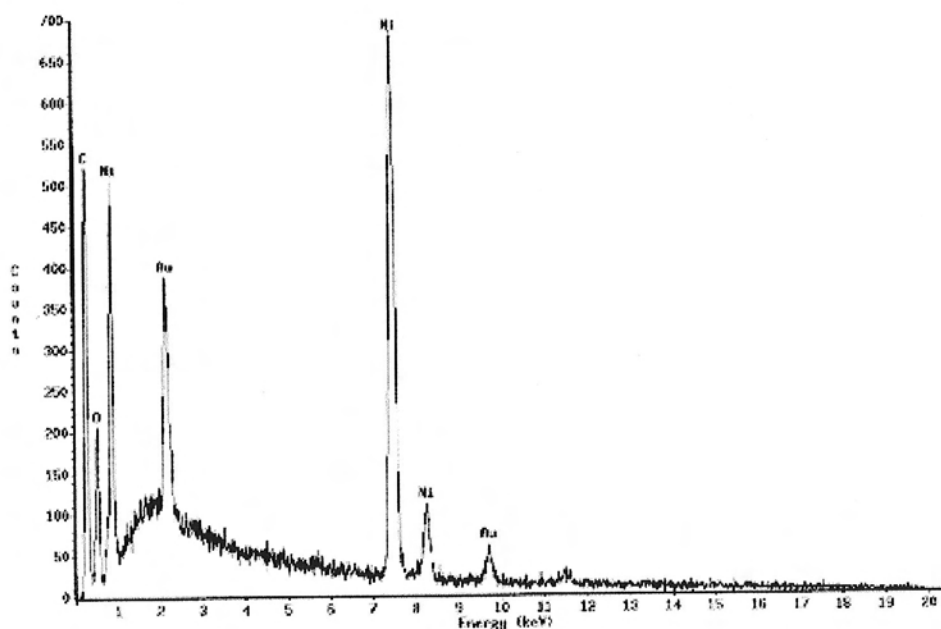
As micrografias das amostras 1044 e 1057 estão mostradas na Figura 5.32. Como pode ser visto nesta figura, quando o Au é adicionado ao processo de deposição, a morfologia da amostra é alterada, apresentando uma maior rugosidade com relação à amostra nativa. Essas micrografias foram tiradas com um ângulo de inclinação de ~ 15° pois há uma melhor qualidade da imagem obtida pelo detector de elétrons secundários e uma melhor visualização topográfica da amostra com relação à medida feita sem inclinação.



**Figura 5.32 – Micrografias ao microscópio eletrônico de varredura das amostras (a) 1044 (NiO<sub>x</sub>) e (b) 1057 (Au-NiO<sub>6</sub>) com ângulo de inclinação de 15°.**

Para confirmar a presença de Au nas amostras foi efetuada uma medida de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry*) na amostra 1196. O resultado obtido não possibilitou uma visualização da forma das partículas de Au, visto que a área disponível para tal tipo de análise (1 µm × 1 µm) é muito maior que o tamanho esperado do diâmetro das partículas, sendo que o Au, nesse caso, encontra-se finamente disperso na amostra, não sendo possível distingui-lo do restante da matriz.

A Figura 5.33 mostra o resultado da microanálise realizada na amostra 1196, depositada sobre carbono liso, para obtenção dos constituintes da amostra. Como pode ser visto nessa figura foi possível fazer uma caracterização química qualitativa da amostra, sendo que a análise quantitativa só seria possível através da utilização de uma amostra padrão, não disponível para a medição.



```

Column          : JEOL_Pioneer
Take-off angle  : 49.4577
Acquisition type : eds
Creation time    : 2002/05/18 11:29
Live time       : 18
Dead time       : 18.235
Channels        : 2048
Channel width   : 10
Detector type   : Silicon/Lithium
Window type     : norver
Window thickness : 0.3
Coating material : 01
Coating thickness : 0.04
Contact material : Au
Contact thickness : 0.02
Crystal thickness : 3
Accelerating voltage : 15
Magnification     : 1
Charge           : 18
Beam current     : 1
Beam spot size   : 0
Beam location    : 0.0
Working distance : 15
Stage X         : 0
Stage Y         : 0
Stage Z         : 0
Stage tilt      : 0
Stage rotation  : 0
Contamination material : none
Contamination thickness : 0
    
```

File name :

Notes:

Mon May 13 11:29:35 2002

Livetime : 18.7 Sec.  
Technique: Least Squares Fit

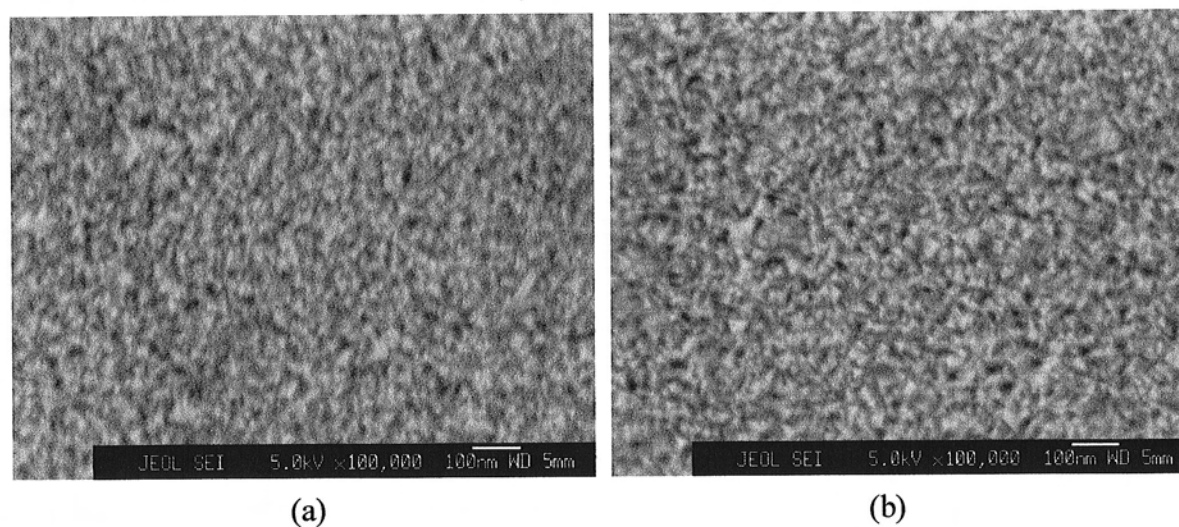
Elements Present:  
(C(6), O(8), Ni(28), Au(79))

Energy (keV)	Intensity (counts)	Element Present
0.277	3003	C Kα
0.526	991	O Kα
0.861	2393	Ni Lα1

**Figura 5.33 – Análise química qualitativa da amostra 1196 ao microscópio eletrônico de varredura.**

Como as micrografias obtidas ao microscópio eletrônico de varredura não forneceram resolução suficiente para detectar a forma das partículas de Au, tentou-se utilizar o microscópio eletrônico a emissão de campo. As amostras analisadas foram as mesmas utilizadas anteriormente no microscópio eletrônico de varredura, donde foi possível fazer uma comparação entre os resultados.

A Figura 5.34 mostra as micrografias das amostras 1044 e 1057 observadas ao microscópio eletrônico a emissão de campo.

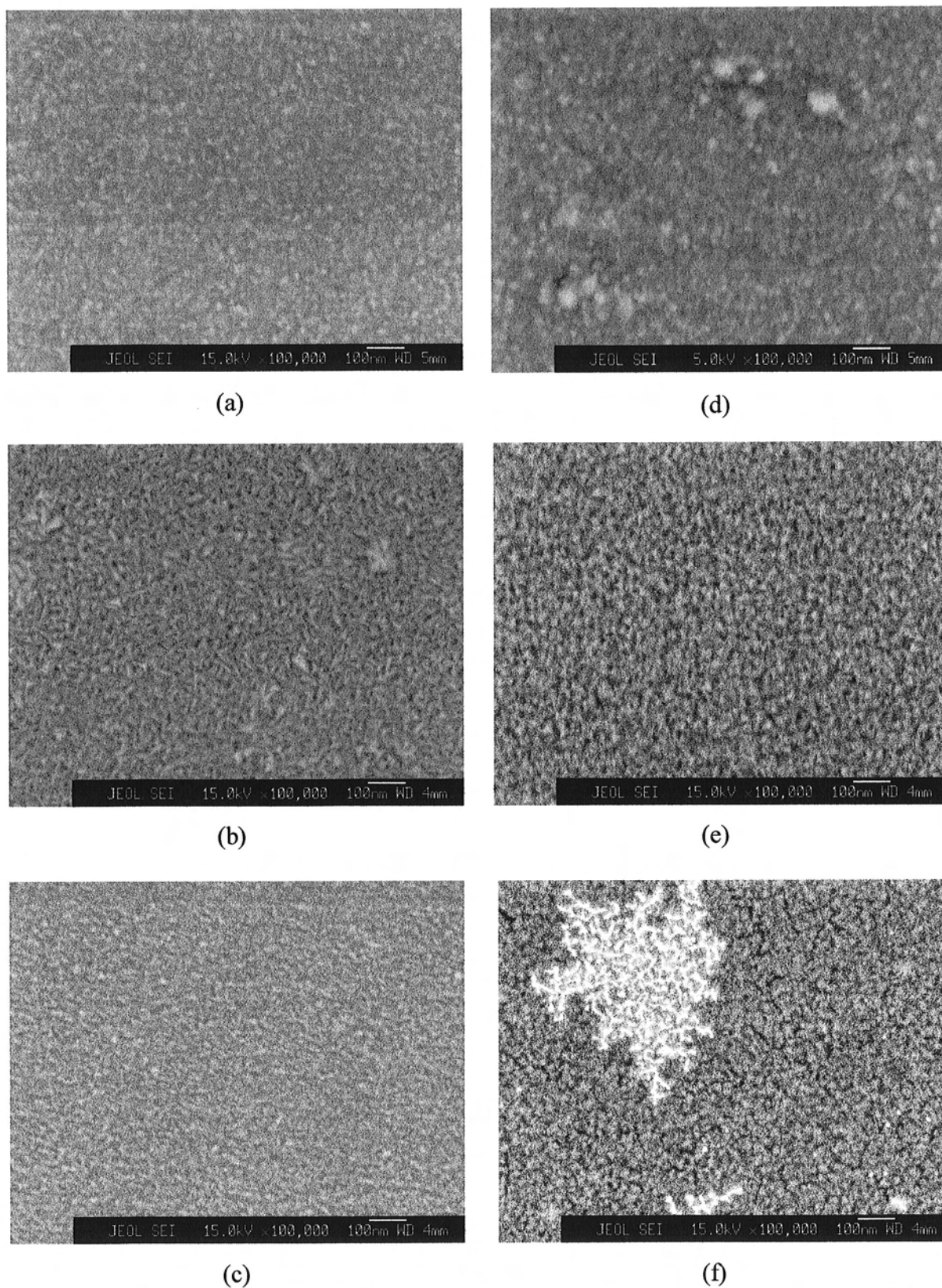


**Figura 5.34 – Micrografias ao microscópio eletrônico a emissão de campo das amostras (a) 1044 e (b) 1057.**

Como pode ser visto nessas figuras, a rugosidade superficial aparenta ser maior na amostra 1057, indicando que o Au altera a morfologia dos filmes. A comparação entre a Figura 5.32 e a Figura 5.34 mostra a diferença na resolução entre os dois microscópios utilizados, justificando o fato de termos focalizado as análises posteriores no microscópio eletrônico a emissão de campo.

A Figura 5.35 mostra as micrografias das amostras 1195, 1196, 1197, 1198, 1199 e 1200 variando-se a pressão de trabalho na câmara de deposição.



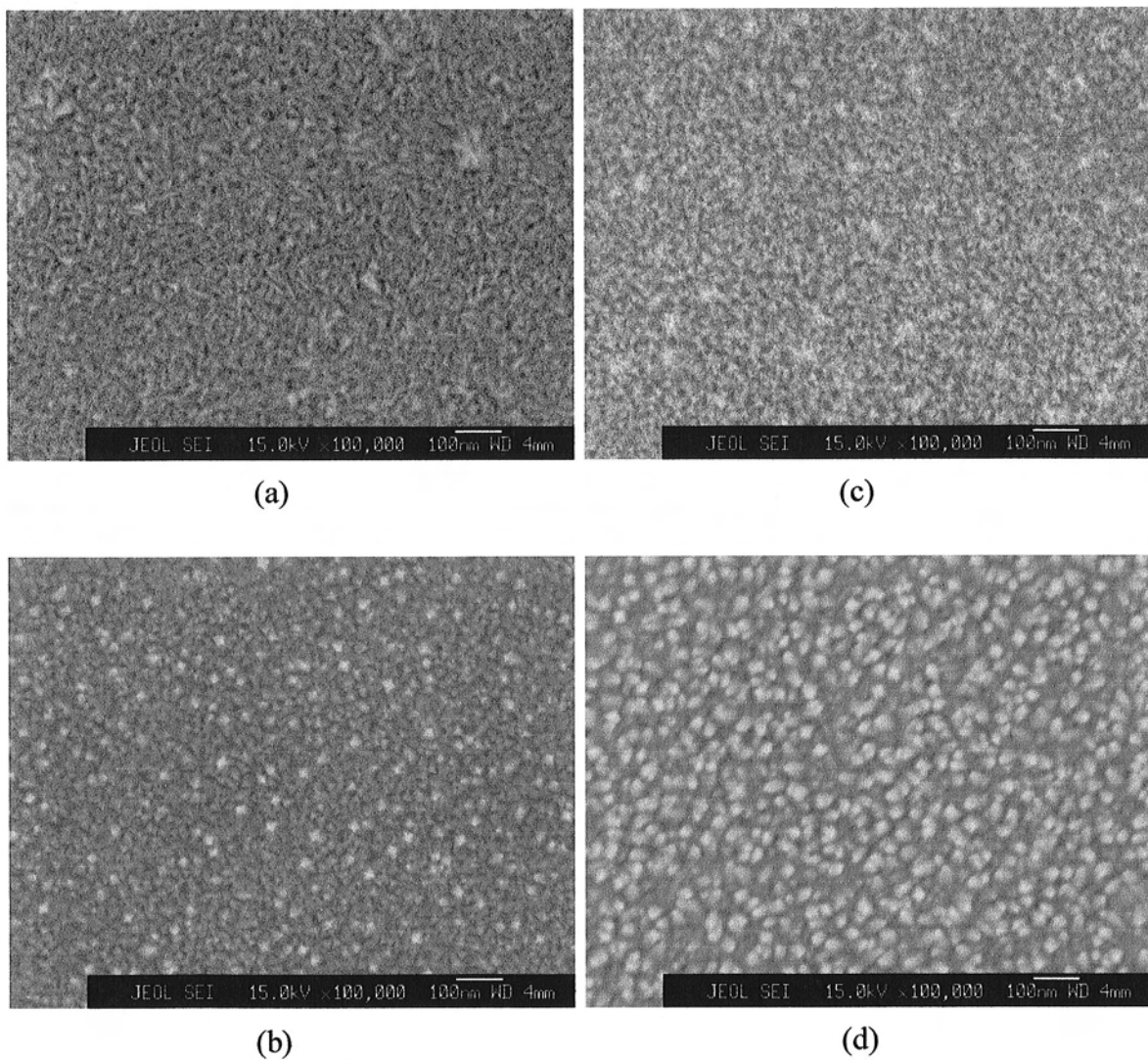


**Figura 5.35 – Micrografias ao microscópio eletrônico a emissão de campo das amostras crescidas na oitava série de deposição, à temperatura ambiente, variando-se a pressão de trabalho: (a) 1195, (b) 1197, (c) 1199, (d) 1196, (e) 1198 e (f) 1200.**

As amostras (a), (b) e (c) são amostras de  $\text{NiO}_x$ , crescidas com fluxo de oxigênio de  $6,0 \text{ scc min}^{-1}$ , à temperatura ambiente e pressão de trabalho de 2,0 mTorr, 5,0 mTorr e 10,0 mTorr, respectivamente. Como pode ser visto nessas fotos, a pressão dentro da câmara de deposição altera a morfologia das amostras. Aparentemente as amostras crescidas com pressão maior têm uma superfície mais rugosa. Essa característica pode estar ligada à energia dos íons arrancados do alvo, no processo de *sputtering*, ao chegarem ao substrato. À medida que a pressão aumenta os íons sofrem um maior número de colisões entre si, diminuindo sua energia e, por conseguinte, o seu livre caminho médio, chegando à superfície do substrato com menor energia.

A morfologia das amostras (d), (e) e (f), que contêm concentrações de Au iguais a 3,51%, 4,06% e 5,40%, respectivamente, obtidas das medidas de *RBS*, é alterada devido à presença do Au. Nesse caso, como pode ser notado na foto (f), houve a formação de um grande aglomerado, que pode ser de partículas de Au em virtude do alto contraste eletrônico entre ele e o resto da amostra. Desse resultado pode-se argumentar que os aglomerados de Au foram formados devido ao aumento da rugosidade da amostra com o aumento da pressão, promovendo a formação de uma morfologia mais “aberta”. Quando a comparação é feita entre as amostras crescidas nas mesmas condições, com e sem Au, isto é, (a) com (d), (b) com (e) e (c) com (f), percebe-se, como observado através das medidas realizadas no microscópio eletrônico de varredura (Figura 5.32), que a rugosidade é maior quando o Au é adicionado ao processo de crescimento.

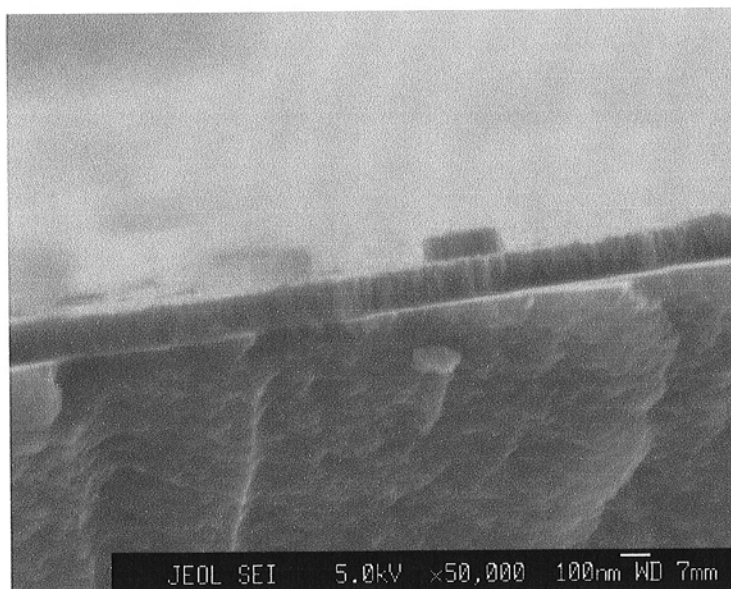
Algumas amostras foram crescidas com o substrato à temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  para a verificação do efeito da temperatura na morfologia dos filmes. A Figura 5.36 mostra as fotos de algumas amostras crescidas com pressão de trabalho igual a 5,0 mTorr e fluxo de oxigênio de  $6,0 \text{ scc min}^{-1}$ .



**Figura 5.36 – Micrografias ao microscópio eletrônico a emissão de campo das amostras descritas na Tabela 5.15, à temperatura ambiente [(a) e (c)] e à temperatura de substrato de 300 °C [(b) e (d)]: (a) 1197, (b) 1216, (c) 1200, (d) 1218.**

Como verificado anteriormente, à medida que o Au é incorporado ao processo de crescimento, ocorre um aumento na rugosidade superficial do filme, verificado nas fotos (c) e (d), em comparação às amostras nativas [fotos (a) e (b)]. No caso das amostras crescidas com temperatura de substrato de 300 °C [fotos (b) e (d)], a morfologia é bastante diferente daquela observada para as amostras crescidas à temperatura ambiente [fotos (a) e (c)]. O efeito da temperatura é de aumentar a rugosidade do material devido a mudanças no estado de agregação das partículas.

Um outro tipo de observação realizada ao microscópio a emissão de campo foi com relação ao perfil lateral de uma amostra, ou seja, a mesma foi quebrada, tendo sido observada a sua seção transversal, conforme pode ser visto na Figura 5.37.



**Figura 5.37 – Seção transversal da amostra 1057 observada ao microscópio eletrônico a emissão de campo.**

Pode-se notar que o perfil lateral da amostra, nessa região, além de ter uma espessura da ordem de grandeza da escala observada na amostra (~100 nm), apresenta uma estrutura colunar, sendo bastante favorável à intercalação/desintercalação de íons.

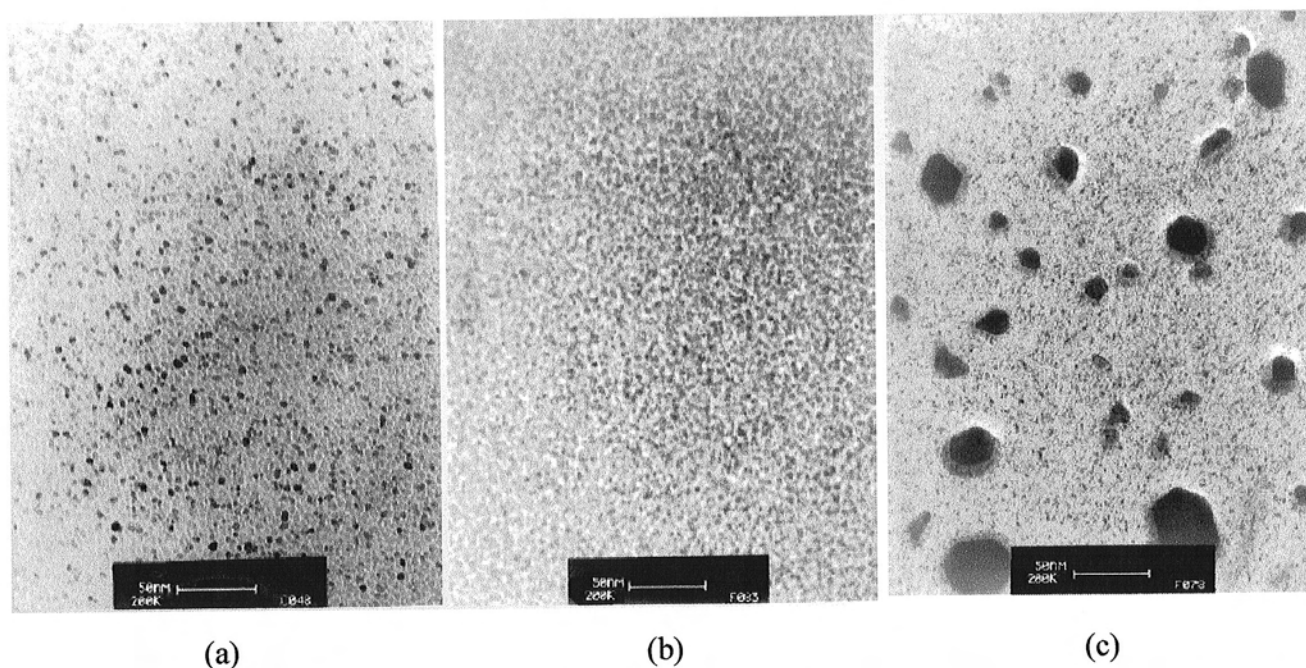
#### 5.6.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Na Tabela 5.16 estão indicadas as amostras utilizadas nas análises de TEM.

**Tabela 5.16 – Amostras utilizadas nas análises de TEM.**

Amostra	Especificação	Método de deposição	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$P$ (mTorr)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)
1345A	NiO <sub>x</sub>	Sputtering	6,0	5,0	–
1345D	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> /Au	Sputtering + sol-gel	6,0	5,0	3,14(10)
1358	NiO <sub>x</sub> Au (multicamadas)	Sputtering	6,0	5,0	12,20(10)

A Figura 5.38 mostra as observações realizadas por *TEM* das amostras crescidas por *sputtering* [(a) e (b)] e por *sputtering + sol-gel* (c). A amostra (b) não mostrou nenhum aglomerado grande de partículas de Au, em acordo com os dados de *SAXS*, indicando que o Au nesse filme pode estar na forma atômica ou em agregados menores. A deposição de Au pelo método de *sol-gel* [amostra (c)] promoveu a formação de grandes agregados de Au esféricos, com diâmetros de até 50 nm, em acordo com os resultados de *SAXS* que mostraram a presença de grandes inhomogeneidades eletrônicas (alto espalhamento a baixos valores de  $q$ ).



**Figura 5.38 – Micrografias de *TEM* das amostras crescidas por *sputtering* [(a): 1345A e (b) 1358] e por *sputtering + sol-gel* [(c): 1345D].**

### 5.6.3. Microscopia de força atômica (AFM)

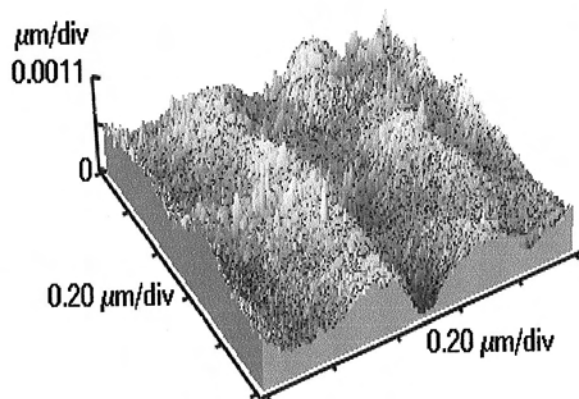
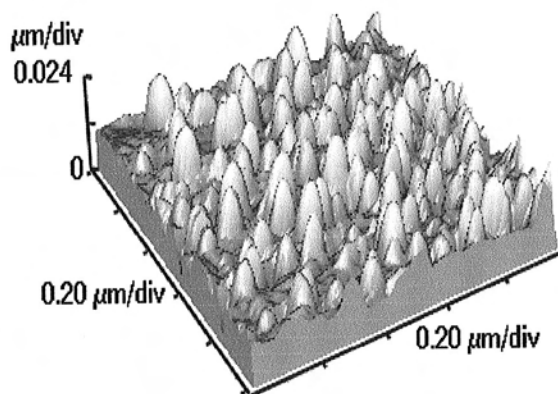
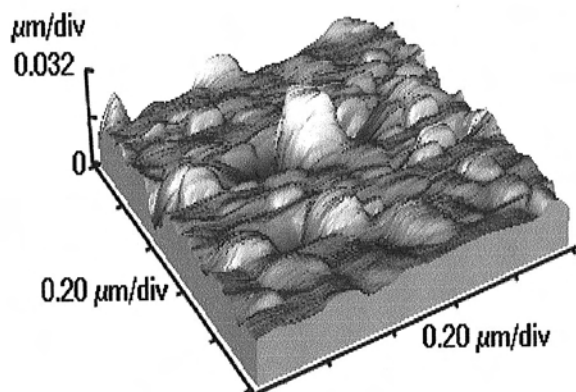
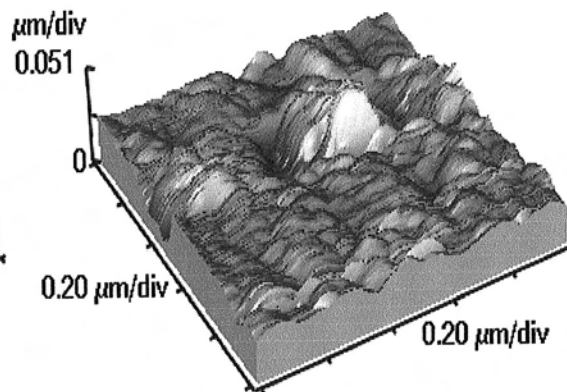
Na Tabela 5.17 estão indicadas as amostras analisadas ao microscópio de força atômica para obtenção das propriedades morfológicas das amostras.

**Tabela 5.17 – Tabela das amostras analisadas por AFM e resultados.**

Amostra	Especificação	Altura média (nm)	Rugosidade RMS (nm)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)
1	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	2.8	0.9	–
2	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au	13.8	1.2	22,96(16)
4	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (2)/Au(2)	18.1	2.8	15,90(11)
5	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (5)/Au(4)	41.9	9.5	35,54(25)

As imagens de AFM dos filmes (Figura 5.39) mostraram que a matriz de NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> é bastante plana, apresentando uma altura média da ordem de 3 nm. Por outro lado, quando o ouro foi depositado em sua base, uma superfície altamente anisotrópica foi formada, apresentando uma altura média verticalmente alongada de aproximadamente 14 nm e uma distribuição horizontal de diâmetros entre 40 e 90 nm. À medida que o Au é acrescentado ao sistema, ambas, altura média e rugosidade média quadrática (RMS), aumentam (Tabela 5.17). Em outras palavras, a camada de Au induz a rugosidade e a dimensão dessas inhomogeneidades superficiais é da mesma ordem de magnitude das partículas de Au detectadas por SAXS. Quando mais camadas de níquel e ouro foram adicionadas ao sistema, para formar o sistema de multicamadas NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(2)/Au(2), houve um aumento da altura média, ~ 18 nm, bem como dos diâmetros das inhomogeneidades esféricas superficiais, ficando entre 70 nm e 160 nm. Esse resultado está em acordo com os dados de SAXS que mostraram um alargamento dos tamanhos relacionados às partículas de Au. Finalmente, a inspeção da superfície do filme NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(5)/Au(4) mostrou uma altura média ainda maior, ~ 42 nm, e aglomerados horizontais com tamanhos diferentes até 300 nm, formados pela aglomeração de partículas menores, com tamanhos típicos de 80 nm. Esse resultado também está em acordo com os dados de SAXS que mostraram partículas de Au maiores quando comparadas com o filme de uma só camada. O mecanismo de agregação de Au pode ser entendido pela suposição de que a camada de níquel não seja espessa o suficiente para cobrir a superfície

inteira do filme de ouro, sendo que a próxima camada de Au depositada irá cobrir os vales da superfície, nucleando as partículas de ouro.

(a)  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ (b)  $\text{NiO}_x\text{H}_y/\text{Au}$ (c)  $\text{NiO}_x\text{H}_y(2)/\text{Au}(2)$ (d)  $\text{NiO}_x\text{H}_y(5)/\text{Au}(4)$ 

**Figura 5.39** – Micrografias de *AFM* das amostras descritas na Tabela 5.17.

### 5.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (*XRD*)

Na Tabela 5.18 estão indicadas as amostras analisadas por *XRD*.

Tabela 5.18 – Amostras analisadas por XRD.

Amostra	Especificação	Método de deposição	$\phi_{O_2}$ (sccm)	$P$ (mTorr)	$\frac{[Au]}{[O] + [Ni]}$ (%)
1195	NiO <sub>x</sub>	Sputtering	6,0	2,0	–
1196	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	Sputtering	6,0	2,0	3,51(2)
1197	NiO <sub>x</sub>	Sputtering	6,0	5,0	–
1198	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	Sputtering	6,0	5,0	4,06(2)
1199	NiO <sub>x</sub>	Sputtering	6,0	10,0	–
1200	NiO <sub>x</sub> -Au <sub>15</sub>	Sputtering	6,0	10,0	5,40(3)
1345A	NiO <sub>x</sub>	Sputtering	6,0	5,0	–
1345D	NiO <sub>x</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> /Au	Sputtering + sol-gel	6,0	5,0	3,14(10)
1358	NiO <sub>x</sub> Au (multicamadas)	Sputtering	6,0	5,0	12,20(10)
#1	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Sol-gel	–	–	–
#2	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au	Sol-gel	–	–	22,96(16)
#3	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> /Au/NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Sol-gel	–	–	6,70(5)
#4	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (2)/Au(2)	Sol-gel	–	–	15,90(11)
#5	NiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (5)/Au(4)	Sol-gel	–	–	35,54(25)

As medidas de difração de raios X das amostras 1195 a 1200, descritas na Tabela 5.18, foram feitas utilizando-se uma varredura por passo de 0,04° e um tempo de contagem de 40 s para a obtenção de uma melhor estatística dos difratogramas nas regiões onde se encontram as reflexões mais intensas do NiO cúbico (34° – 39°; 41° – 46° e 59° – 64°). Dessa forma, os cálculos de parâmetro de rede, tamanho de grão e orientação preferencial puderam ser realizados com maior precisão.

A Figura 5.40 mostra os difratogramas de raios X dessas amostras, com os respectivos ajustes calculados, na faixa angular onde se encontra a reflexão mais intensa do NiO na direção [111]. O parâmetro de rede tem uma tendência a aumentar para maiores pressões de deposição, estando seu valor na faixa entre  $0,421 < a < 0,425$  nm, em acordo com o parâmetro de rede indexado do NiO cúbico,  $a = 0,418$  nm [8]. O pico de difração mais intenso da rede cúbica do NiO foi ajustado por uma função Lorentziana ( $36,5^\circ < 2\theta < 37^\circ$ ). Os outros picos na figura pertencem ao substrato de ITO. Nenhum outro óxido de níquel de maior estequiometria foi detectado. Com o aumento da pressão de Ar + O<sub>2</sub>, os filmes apresentaram estrutura pouco cristalina ou quase amorfa que pode ser decorrente tanto de um processo dinâmico de



formação do filme, quanto pela menor quantidade de material difratante devido à diferença de espessura das amostras (em torno de 20%). Nenhuma fase do Au foi identificada nos difratogramas.

Com o aumento da pressão, os íons que se movem do alvo em direção ao substrato sofrem mais colisões, reduzindo a energia cinética dos íons. O número de colisões entre os átomos pulverizados do alvo e o gás neutro também aumenta, conferindo um grande espalhamento de átomos pulverizados em direção às paredes do sistema de deposição ou de volta à superfície [9], diminuindo a taxa de deposição.

O tamanho de grão,  $D_{hkl}$ , que é obtido da largura da linha de difração [10], foi calculado para as diferentes amostras, embora não tenham apresentado um comportamento sistemático à medida que a pressão de trabalho na câmara de deposição aumenta. O tamanho de grão para as diferentes amostras está por volta de 30 nm.

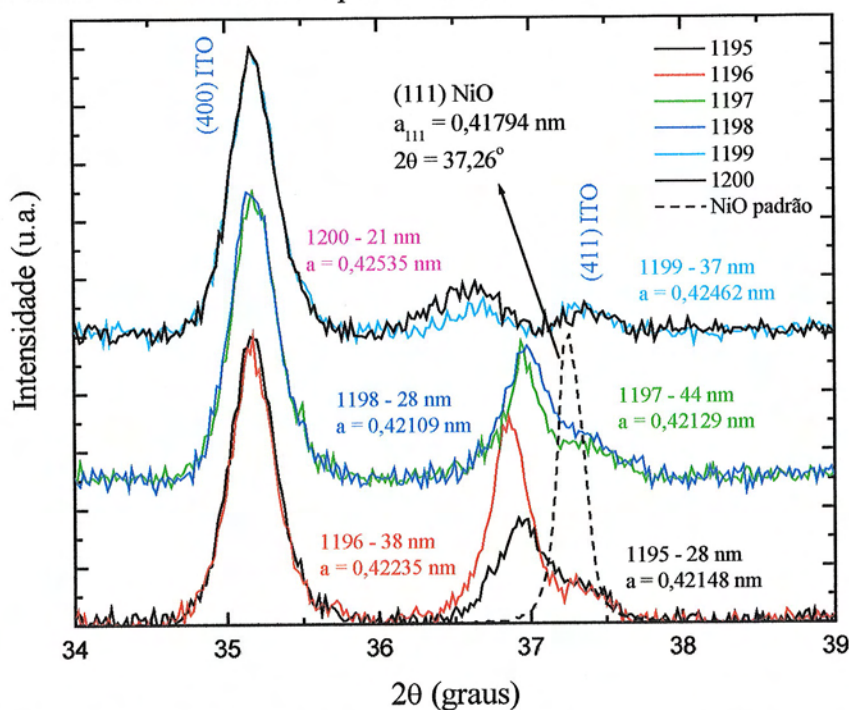


Figura 5.40 – Difratogramas de raios X das amostras descritas na Tabela 5.18.

Os filmes de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  crescidos pelo método de *sol-gel* apresentaram estrutura amorfa. Por outro lado, o Au depositado por *sol-gel* e *dip coating* apresentou estrutura policristalina.

A reflexão (111) intensa do Au cúbico foi observada nos filmes, independentemente sobre qual matriz o Au foi depositado –  $\text{NiO}_x$  ou  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ . Essa reflexão é maior quando o Au foi depositado sobre o filme de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ , preparado por *sol-gel*. Esse resultado está relacionado ao fato de que essa amostra tem uma maior concentração de Au (Tabela 5.18). A quantidade de Au incorporado nos filmes de  $\text{NiO}_x$  e  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  é diferente provavelmente devido à morfologia das amostras. Diferenças de rugosidade das amostras induziram mudanças na agregação de Au.

O parâmetro de rede calculado para a reflexão do Au,  $a$ , para todas as amostras indicaram que nenhuma variação ocorreu, sendo seu valor igual a 0,4082(4) nm.

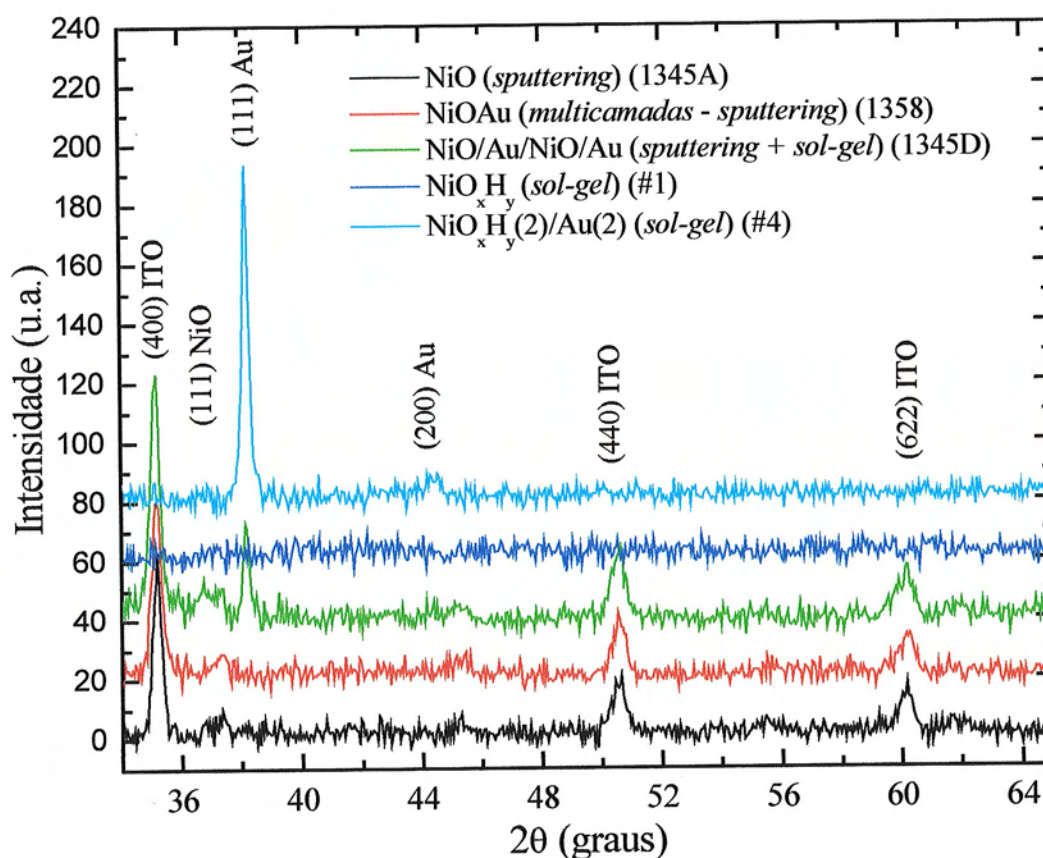


Figura 5.41 – Difratomogramas de raios X das amostras descritas na Tabela 5.18.

Como já mencionado, os resultados de *XRD*, das amostras crescidas somente por *sol-gel*, mostraram que o filme  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  tem uma estrutura amorfa, mas foi observada uma intensa

reflexão (111) do ouro cúbico, como pode ser vista na Figura 5.42. Entretanto, a rugosidade superficial que é criada após a deposição do ouro é causada pelas propriedades cristalinas dos aglomerados de Au altamente orientados.

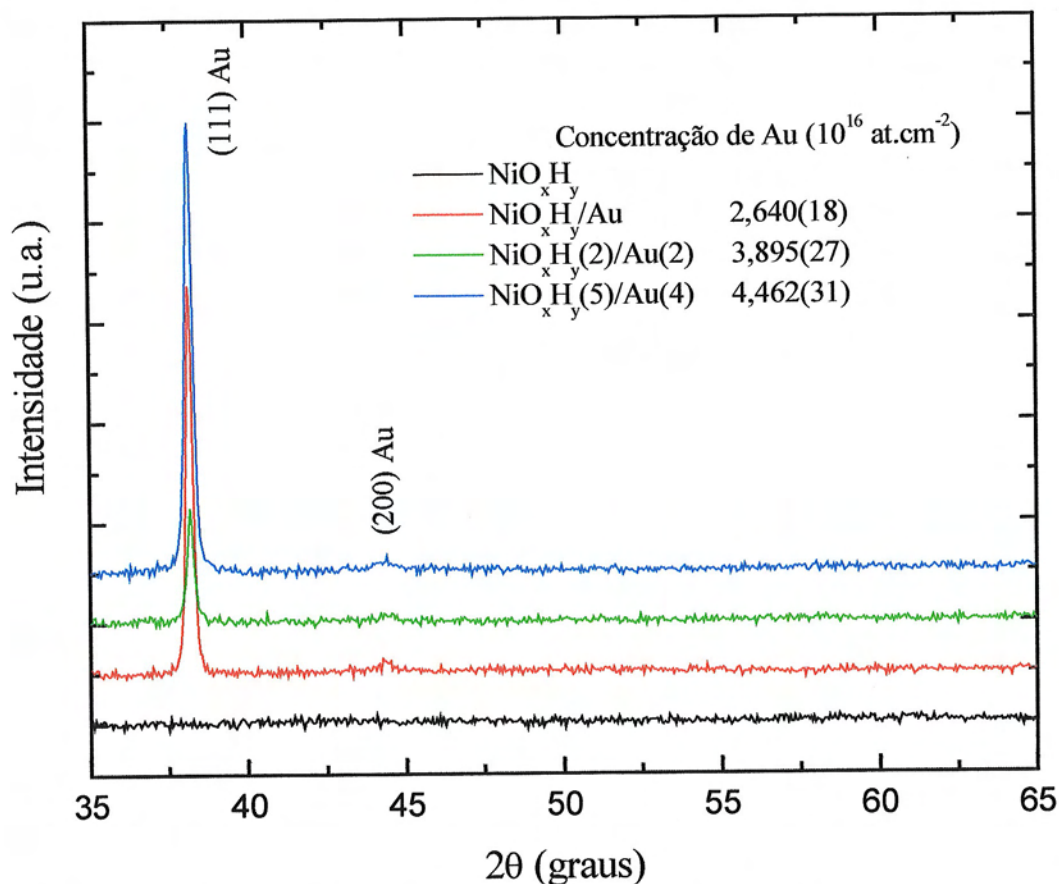


Figura 5.42 – Difratoogramas de raios X das amostras depositadas pelo método *sol-gel*.

## 5.8. REFERÊNCIAS

- [1] M.C.A. Fantini, A. Gorenstein, K. Subramanian, N. Mainkar, R.L. Stockbauer, R.R. Kurtz, *Braz. J. Phys.* 24 (1994) 775.
- [2] L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Meth. B* 9 (1985) 344.
- [3] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria, A. Gorenstein, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 971.
- [4] I. Tanahashi, Y. Manabe and T. Tohda, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1244.
- [5] N.C. Tombs and H.P. Rooksby, *Nature* 165 (1950) 442.
- [6] C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 880.

- 
- [7] M.C.A. Fantini, G.H. Bezerra, C.R.C. Carvalho, A. Gorenstein, SPIE Proc. Series 1536 (1991) 81.
- [8] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD Powder Diffraction File-2, Swarthmore, PA, USA, file 4-835.
- [9] C.H. Shon, J.K. Lee Appl. Surf. Sci. 192 (2002) 258.
- [10] H.P. Klug and L.E. Alexander, in: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed, Wiley-Interscience, New York, 1974.

## CAPÍTULO 6

### 6. CONCLUSÕES

#### 6.1. SIMULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

A variação das propriedades ópticas de filmes de NiO e CoO na região do espectro visível ( $400 < \lambda < 800$  nm) com a inclusão de partículas metálicas de Au, Ag, Cu, Ni, Pd e Pt, calculada através da teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett, mostrou que a absorção seletiva de radiação em uma faixa estreita de comprimentos de onda, associada a uma coloração específica, só é possível em sistemas compósitos a base de Au. Todos os resultados obtidos para os dois tipos de sistemas foram similares. As simulações teóricas de compósitos de Au-NiO e Au-CoO em diferentes configurações geométricas das partículas de Au, isto é, uma esfera isolada (UEI), duas esferas isoladas (DEI), uma cadeia linear (UCL), duas cadeias lineares (DCL) e aglomerados fcc (FCC), mostraram que o estado de agregação varia a cor do material. Na configuração de uma esfera isolada (UEI) a absorção é predominantemente na região do vermelho, enquanto que na configuração de aglomerados fcc (FCC) há uma forte absorção para as cores azul e verde. O efeito da concentração do Au, determinado através da variação do fator de preenchimento ( $f$ ) das partículas metálicas, é tal que, à medida que  $f$  aumenta, há um alargamento da banda de absorção, o que acarreta a destruição da seletividade espectral. Comparando as curvas de absorção para  $\lambda < 750$  nm, bandas mais finas são obtidas na configuração de uma cadeia linear (UCL) para todos os fatores de preenchimento. Os resultados mostraram que não apenas o conteúdo de Au deve ser otimizado, mas também a espessura dos filmes e o estado de agregação das partículas, de maneira a impedir a formação de um material completamente opaco em decorrência da presença do Au. Filmes com espessura acima de 140 nm não apresentam aumento na absorção por efeito de massa.

## 6.2. FORMA DE INCORPORAÇÃO DO AU NA MATRIZ

O crescimento de filmes compósitos utilizando a técnica de *sputtering*, mostrou que para baixos conteúdos de Au (< 10 at. %), esse se deposita de uma forma dispersa na matriz óxida, independentemente da variação de parâmetros experimentais, como fluxo de oxigênio, pressão e temperatura. Poucos e pequenos agregados de Au esféricos com tamanhos de até ~3 nm são formados, ao invés do Au agregar-se em aglomerados de algumas dezenas de nanômetros. Esse resultado é compatível com a técnica de deposição por *sputtering*, a qual se caracteriza pela remoção de átomos neutros de Au da superfície do alvo que se condensam, juntamente com os átomos de oxigênio e do metal, Ni ou Co, sobre o substrato. Para maiores conteúdos de Au a superfície do filme é espelhada, característica da formação de um filme metálico contínuo.

A combinação das técnicas de *sputtering* e *sol-gel* para a formação do compósito Au-NiO<sub>x</sub> produziu um material com partículas de Au maiores, detectadas por *SAXS* e *TEM*, que deram origem a amostras com uma coloração azulada.

Os filmes compósitos de Au-NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, crescidos pelo método *sol-gel* e *dip coating*, possuem uma aglomeração adequada do metal, na forma de partículas esféricas de algumas dezenas de nanômetros de diâmetro, como avaliado por *SAXS* e *TEM*.

## 6.3. SELETIVIDADE ÓPTICA

Os filmes de NiO<sub>x</sub>, depositados por *sputtering*, apresentaram uma seletividade espectral entre 5 e 10%, quando da inserção de Au na matriz, formando o compósito Au-NiO<sub>x</sub>. O crescimento em multicamadas apresentou-se mais adequado, proporcionando uma seletividade na região do vermelho, entre 10% e 15%, o que é atribuído à formação de ilhas de Au, ou seja, filmes muito finos e descontínuos. A seletividade óptica nas multicamadas foi

obtida após o processo de intercalação/desintercalação eletroquímica. Filmes de Au-NiO<sub>x</sub> tratados termicamente, a 300 °C, apresentaram apenas uma fraca absorção na região do vermelho (5%), promovida pela agregação das partículas de Au, cuja concentração é em torno de 3 at. %. Os filmes de Au-CoO<sub>x</sub> apresentaram apenas mudanças na tonalidade da cor original do material sem Au, diminuindo-se a transparência à medida que mais Au é incorporado à matriz óxida.

A amostra preparada pelos métodos de *sputtering* e *sol-gel* apresentou uma fraca banda de absorção na região de 600 nm, relativa aos agregados de Au. A concentração de Au nas amostras é de aproximadamente 3 at. %, não sendo suficiente para promover uma banda de absorção seletiva intensa. Nesse caso a variação de transmitância em ~600 nm entre o filme de NiO puro e contendo Au, NiO(2)/Au(2), é de apenas 15%.

Os filmes crescidos pelos métodos de *sol-gel* e *dip coating* apresentaram uma forte absorção seletiva, devido à alta concentração de Au e à aglomeração adequada do metal na matriz. Esses filmes apresentaram mudança de transmitância espectral de aproximadamente 20% e diferentes tonalidades da cor azul.

#### 6.4. ELETROCROMISMO

Os filmes de NiO<sub>x</sub>, crescidos por *sputtering*, apresentaram variação de transmitância monocromática ( $\lambda = 632,8$  nm) da ordem de 20% sob processo de intercalação eletroquímica. Os filmes Au-NiO<sub>x</sub> apresentaram transmitância espectral menor devido à incorporação do Au, mas a mesma variação de transmitância entre estado claro e escuro apresentada para os filmes de NiO<sub>x</sub> correspondentes. Tratamentos térmicos a 300 °C em ar, promoveram a agregação de Au mas acarretaram a perda das propriedades electrocrômicas, provavelmente devido a mudanças de estequiometria e densificação do material.

A amostra de Au-NiO<sub>x</sub> crescida por *sputtering* + *sol-gel* apresentou uma variação de aproximadamente 20% na transmitância espectral, entre estado claro e estado escuro, similar ao NiO<sub>x</sub>, e como já mencionado, uma seletividade na região do vermelho (~ 650 nm). A atividade eletroquímica também existe através da observação dos picos de oxi-redução do NiO<sub>x</sub>.

Os filmes de NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>/Au, crescidos pelo método *sol-gel* e *dip coating*, apresentaram variação de densidade óptica adequada frente aos processos de intercalação/desintercalação eletroquímica. A transmitância espectral do filme sem Au variou 70%, entre os estados claro e escuro. Essa alta variação de densidade óptica está associada à porosidade do material. Com a presença do Au no filme, NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(2)/Au(2), uma forte banda de absorção seletiva na região do vermelho foi observada, como já mencionado, devido à alta concentração de Au (~16%). O filme apresenta uma coloração azul intensa no estado *as-grown* e transita entre azul claro e escuro, mediante processos eletroquímicos.

Em resumo, esse trabalho mostrou a viabilidade de produzir, a partir de materiais inorgânicos, filmes finos nanoparticulados a base de Au com absorção seletiva, quando crescidos pelo método de *sputtering*, na forma de multicamadas, ou através do método *sol-gel* + *dip coating*. Mediante processos de intercalação eletroquímica as matrizes óxidas mudam de cor, transitando entre transparente e opaco (cinza e preto), sendo o efeito maior nos filmes crescidos pela técnica de *sol-gel* + *dip coating*. A presença do Au nesses filmes provoca um decréscimo uniforme na transmitância espectral, sem perda das propriedades electrocromicas, além da já mencionada mudança de coloração do material compósito.



## TRABALHOS FUTUROS

Como atividade futura poderemos modelar as propriedades ópticas dos filmes reais, com base na teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett, introduzindo nos cálculos o efeito da polidispersividade em tamanho das partículas de Au.

Com relação a outras atividades experimentais, estão sendo planejados trabalhos com sistemas nanoparticulados para aplicações em “narizes eletrônicos”. Esses dispositivos são utilizados para detecção de gases, como por exemplo, CO, NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc., pela adição de nanopartículas metálicas de um catalisador (Pd, Pt, Au, por exemplo) em óxidos de metais de transição, NiO ou WO<sub>3</sub>, por exemplo.

## APÊNDICE A

A constante dielétrica de um meio está relacionada ao índice de refração complexo ( $N$ ) através das relações

$$\varepsilon = N^2$$

$$N = n - ik$$

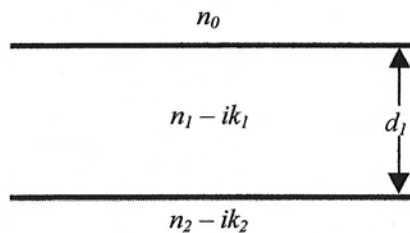
$$\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$$

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_i = 2 \cdot n \cdot k$$

As equações que determinam os valores de  $n$  e  $k$  como função de  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_i$ , constantes dielétricas médias calculadas pela teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett, podem ser facilmente obtidas das relações acima.

(i) Uma camada absorvedora num substrato absorvedor (Figura A.1)



**Figura A.1 – Filme absorvedor num substrato absorvedor.**

Para uma camada absorvedora de índice  $\mathbf{n}_1 \equiv n_1 - ik_1$  e espessura  $d_1$  em um substrato absorvedor de índice  $\mathbf{n}_2 \equiv n_2 - ik_2$ , a refletância em um comprimento de onda  $\lambda$  pode ser encontrada através das seguinte equações [1]

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad h_1 = \frac{2 \cdot n_0 \cdot k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad h_2 = \frac{-2 \cdot n_2 \cdot k_1}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$p_2 = e^{\alpha_1} \cdot \cos \gamma_1$$

$$q_2 = e^{\alpha_1} \cdot \text{sen} \gamma_1$$

$$t_2 = e^{-\alpha_1} \cdot (g_2 \cdot \cos \gamma_1 + h_2 \cdot \text{sen} \gamma_1)$$

$$u_2 = e^{-\alpha_1} \cdot (h_2 \cdot \cos \gamma_1 - g_2 \cdot \text{sen} \gamma_1)$$

onde

$$\alpha_1 = \frac{2 \cdot \pi \cdot k_1 \cdot d_1}{\lambda} \quad \text{e} \quad \gamma_1 = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot d_1}{\lambda} \quad (\text{radianos})$$

$$p_{12} = p_2 + g_1 \cdot t_2 - h_1 \cdot u_2$$

$$q_{12} = q_2 + h_1 \cdot t_2 + g_1 \cdot u_2$$

$$t_{12} = t_2 + g_1 \cdot p_2 - h_1 \cdot q_2$$

$$u_{12} = u_2 + h_1 \cdot p_2 + g_1 \cdot q_2$$

Dessa forma, a equação para a refletância pode ser escrita como

$$\mathbf{R}_1 = \frac{t_{12}^2 + u_{12}^2}{p_{12}^2 + q_{12}^2}$$

As equações acima, escritas nessas formas, são usadas como uma extensão no tratamento de mais de um filme. Para o caso de um único filme, entretanto, algumas

simplificações podem ser efetuadas e a expressão para a refletância pode ser reescrita como

$$R_1 = \frac{(g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{2 \cdot \alpha_1} + (g_2^2 + h_2^2) \cdot e^{-2 \cdot \alpha_1} + A \cdot \cos 2\gamma_1 + B \cdot \sin 2\gamma_1}{e^{2 \cdot \alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2) \cdot (g_2^2 + h_2^2) \cdot e^{-2 \cdot \alpha_1} + C \cdot \cos 2\gamma_1 + D \cdot \sin 2\gamma_1}$$

onde

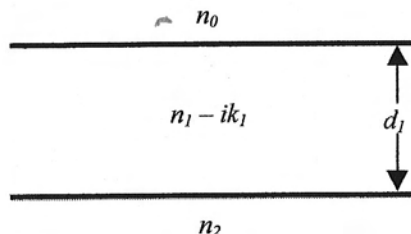
$$A = 2 \cdot (g_1 \cdot g_2 + h_1 \cdot h_2)$$

$$B = 2 \cdot (g_1 \cdot h_2 - g_2 \cdot h_1)$$

$$C = 2 \cdot (g_1 \cdot g_2 - h_1 \cdot h_2)$$

$$D = 2 \cdot (g_1 \cdot h_2 + g_2 \cdot h_1)$$

(ii) *Uma camada absorvedora num substrato transparente.*



**Figura A.2 – Filme absorvedor num substrato transparente.**

Em nossas simulações computacionais foi utilizado o modelo de uma camada absorvedora num substrato transparente (KBr). Para tal substrato, o coeficiente de extinção,  $k_2 = 0$  e pequenas alterações são feitas nos valores de  $g_2$  e  $h_2$ .

Para uma camada desse tipo, a transmitância do filme pode ser usualmente calculada. Além disso, o cálculo dessa quantidade serve como uma conferência aritmética da quantidade de  $\mathbf{R} + \mathbf{T}$ , que não pode exceder o valor unitário. Em outras palavras, a absorvância do material pode ser obtida através da relação

$$A = 1 - R - T$$

Assim sendo, a transmitância do filme é calculada através de

$$T_1 = n_2 \cdot \frac{\left[ (1 + g_1)^2 + h_1^2 \right] \cdot \left[ (1 + g_2)^2 + h_2^2 \right]}{e^{2 \cdot \alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2) \cdot (g_2^2 + h_2^2) \cdot e^{-2 \cdot \alpha_1} + C \cdot \cos 2\gamma_1 + D \cdot \sin 2\gamma_1}$$

Algumas vezes é interessante saber a refletância do filme no lado do substrato, quando o filme é depositado num substrato transparente. Isto é obtido das equações descritas na *seção (i)* onde  $k_2$  é assumido igual a zero, o índice do substrato sendo  $n_0$  e  $n_2$  usado para o índice do ar.

A refletância do filme geralmente é diferente nos dois lados, quando as regiões possuem índices de refração diferentes. A transmitância é a mesma para ambas as direções de propagação da luz.

#### REFERÊNCIA

- [1] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths Sci. Publ., London, 1955.