

BIANCA MONTANARI

Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea a base de  $\text{WO}_3$ .  
Propriedades e aplicações.

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Araraquara  
2005

## **BIANCA MONTANARI**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 27 de junho de 2005

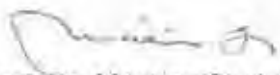
## **BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Younes Messaddeq (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Maria Aparecida Zaghetto Bertochi  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Máximo Siu Li  
Instituto de Física – USP, São Carlos

**DADOS CURRICULARES**  
**BIANCA MONTANARI**

**1. DADOS PESSOAIS**

- 1.1 Nascimento: 08/04/1980
- 1.2 Nacionalidade: Brasileira
- 1.3 Naturalidade: Araraquara/SP
- 1.4 Estado Civil: Solteira
- 1.5 Filiação: Anivaldo Montanari e Jane Aparecida Coco Montanari
- 1.6 Profissão: Estudante
- 1.7 Endereço: Av. Dr. Leite de Moraes, 200 - Vila Xavier - Araraquara/SP - CEP 14810-120 - Brasil.

**2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

- 2.1 Mestre em Química, programa de pós-graduação em Química, área de concentração: Química de Materiais, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.
- 2.2 Bacharel em Química, curso de Química com atribuições tecnológicas, concluído em 25 de janeiro de 2003, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

**3. ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICOS**

- 3.1 POIRIER, G.; MONTANARI, B.; MESSADDEQ, Y. Memória no vidro. **Pesquisa Fapesp**, n. 112, p.64-67, 2005.
- 3.2 MONTANARI, B.; MARTINES, M. A. U.; VAST, P.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Influência do pH na estabilidade dos coacervatos de prata como precursores vítreos. **Eclet. Quím.**, v. 27, n. esp., p. 305-314, 2003.

**4. TRABALHOS APRESENTADOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

- 4.1 "Thermochromic properties of thin films prepared from tungstate glass matrix" no "XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry", período de 8 a 11 de setembro de 2004, São Carlos, SP.

- 4.2 “Physical and thermochromic properties of WO<sub>3</sub> based thin films” no “Brazilian MRS Meeting 2004 – III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais”, período de 10 a 13 de outubro de 2004, Foz do Iguaçu, PR.
- 4.3 “Effect of Gram’s Salt Solution and temperature on Chrysotile Asbestos Fiber” no “First International Symposium on Non-Cristaline Solids in Brazil - Fifth Brazilian Symposium on Glass and Related Materials”, no período de 19 a 22 de agosto de 2001, Foz do Iguaçu, PR.
- 4.4 “Estudo do Domínio de Estabilidade de Coacervatos de Prata como Precursores Vítreos” no XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, no período de 21 a 26 de outubro de 2001, em Bauru, S.P. (**Premiação de melhor trabalho**)
- 4.5 “Influência do pH na Estabilidade dos Coacervatos de Prata como Precursores Vítreos” no XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química e XXXI Semana da Química, no período de 21 a 26 de outubro de 2001, em Araraquara, SP. (**Trabalho publicado na Eclética Química**)
- 4.6 “Nova Rota de Preparação de Vidros Fosfatos Contendo Partículas de Prata” no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT – no período de 9 a 13 de novembro de 2002, em Natal, RN.

## 5 PRÊMIOS E MENÇÃO HONROSA

- 5.1 Premiação de melhor trabalho apresentado no XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, no período de 21 a 26 de outubro de 2001, em Bauru, S.P, intitulado “Estudo do Domínio de Estabilidade de Coacervatos de Prata como Precursores Vítreos”.
- 5.2 Diploma de Honra ao Mérito de Melhor Aluno do Curso de Química Tecnológica, no período de 1999 a 2002, concedido pelo Conselho Regional de Química – IV Região e pela Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara – Instituto de Química.

Aos meus pais, Jane e Anivaldo, pelo constante apoio,  
incentivo, força, dedicação e amor incondicionais.

À minha irmã Beatriz, pela força e compreensão nos  
momentos difíceis.

Ao meu noivo Tiago, pelo amor, carinho, compreensão,  
paciência, dedicação, sempre presente em minha  
vida...

**Amo muito vocês!**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por sempre iluminar meu caminho...

Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq, pela orientação,  
força, compreensão, amizade e por sempre acreditar em  
mim.

Ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, pelo apoio,  
pela atenção, colaboração e amizade.

Ao Grupo de Materiais Fotônicos, ao Gael pela  
orientação e amizade. À Anne, Dani e Cíntia, pela  
compreensão, ajuda, força e amizade. À Sandra, pelo  
apoio, colaboração e amizade.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, pela disponibilização do  
seu laboratório para realização deste trabalho, pela  
amizade, força e atenção incondicional.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi por  
participar  
da banca examinadora deste trabalho e pela  
colaboração.

À Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues, pela  
amizade, atenção e colaboração.

Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, pelas medidas

de

espectroscopia de espalhamento Raman.

À Célia, Patrícia e Sandra, da Seção de Pós-

Graduação,

pela dedicação e paciência.

Às funcionárias da Biblioteca, Bel, Cátia,  
Cidinha, Valéria, Fran e Rita  
pela ajuda e pelo carinho, sempre prontas para  
nos atender.

À Marli e Rose, do Posto FAPESP, pelo carinho,  
pela ajuda e paciência.

A todos que de alguma forma contribuíram para a  
realização deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

## RESUMO

Filmes finos de óxido de tungstênio apresentam várias propriedades ópticas interessantes. As propriedades eletrocromicas, fotocromicas e termocromicas são conhecidas como uma mudança de cor pela ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética e calor, respectivamente e têm sido amplamente estudadas. Muitos sistemas foram investigados e suas propriedades são largamente influenciadas por muitos parâmetros experimentais. Este comportamento é devido à facilidade dos átomos de tungstênio adotar vários estados de oxidação. Amostras vítreas foram preparadas nos sistemas ternário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{BaF}_2 - \text{WO}_3$  e binário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{WO}_3$ . Esses vidros apresentam grande estabilidade térmica frente à cristalização. Amostras contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$  (acima de 40% em mol) foram usadas como precursores na preparação dos filmes finos. Os filmes foram depositados pela técnica de evaporação por canhão de elétrons. Substratos de vidro borossilicato foram utilizados devido a melhor aderência. Os filmes foram caracterizados pela difração de raios X, perfilometria, espectroscopia de dispersão de raios X (EDX), espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível, espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de absorção de raios X (XANES), m-lines e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Filmes finos estáveis contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$  foram obtidos e parâmetros experimentais foram estabelecidos. Propriedades termocromicas foram estudadas em função do tempo e da temperatura. A umidade atmosférica foi o parâmetro fundamental no estudo do termocromismo. Propriedades ópticas e estruturais foram estudadas em função da concentração de  $\text{WO}_3$ . Tratamentos térmicos controlados foram realizados nos filmes e somente a fase  $\text{WO}_3$  pode ser cristalizada a partir de filmes contendo altas concentrações de tungstênio.

Palavras-chave: filmes finos, óxido de tungstênio, vidros e termocromismo.

## ABSTRACT

Tungsten oxide thin films present several interesting optical properties. Electrochromic, photochromic and thermochromic properties are known as a colour change by the action of an electric field, electromagnetic radiation and heat respectively and have been widely studied. Many systems were investigated and their properties are largely influenced by many experimental parameters. This behavior is due to the facility of tungsten atoms to adopt various oxidation states. Vitreous samples were prepared in the  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{BaF}_2 - \text{WO}_3$  ternary and  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{WO}_3$  binary systems. These glasses present high thermal stability against crystallization. Samples containing high concentrations of  $\text{WO}_3$  (above 40% molar) have been used as target to prepare thin films. Such films were deposited by electron beam evaporation method. Borosilicate glasses substrates were used due to better adherence. The films were characterized by X-ray diffraction, profilometry, X-ray dispersion spectroscopy (XDS), UV-visible transmittance, infrared reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray absorption near edge structure (XANES), m-lines and Scanning Electronic Microscopy (SEM). Stable thin films containing high concentration of  $\text{WO}_3$  were obtained and experimental parameters were established. Thermochromic properties were studied in function of time and temperature. Humidity of the atmosphere was a fundamental parameter in the study of the thermochromism. Optical and structural properties were studied in function of concentration  $\text{WO}_3$ . Controlled thermal treatments were accomplished in the films and only the phase  $\text{WO}_3$  was crystallized starting from films containing high tungsten concentrations.

Keywords: thin films, tungsten oxide, glasses and thermochromism.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Estrutura cristalina do óxido de tungstênio $\text{WO}_3$ .                                                             | 18 |
| Figura 2: Esquema geral da evaporadora.                                                                                           | 31 |
| Figura 3: Foto da base da evaporadora e da campânula.                                                                             | 32 |
| Figura 4: Montagem experimental da análise de m-lines.                                                                            | 42 |
| Figura 5: Espectro característico da análise m-lines.                                                                             | 43 |
| Figura 6: Fotos dos vidros preparados que apresentam diferentes colorações (32).                                                  | 48 |
| Figura 7: Difrátogramas de raios X das amostras obtidas no sistema ternário e binário bem como o padrão $\text{WO}_3$ em pó.      | 49 |
| Figura 8: Curvas de DSC das amostras NBW40, NBW50, NBW60 e NW60.                                                                  | 50 |
| Figura 9: Difrátograma de raios X do composto $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ sintetizado.                                           | 53 |
| Figura 10: Difrátograma de raios X do composto $\text{WO}_2$ sintetizado.                                                         | 53 |
| Figura 11: Espectros eletrônicos de absorção na região UV-Vis-IV dos padrões sintetizados.                                        | 54 |
| Figura 12: Foto da superfície do substrato (A) e (B) aumento de 50x (microscopia óptica).                                         | 55 |
| Figura 13: Fotos do filme NBW40 preparado que começou a sofrer modificações na coloração em relação ao tempo após sua preparação. | 57 |
| Figura 14: Esquema geral do mecanismo de mudança de coloração dos filmes de óxido de tungstênio.                                  | 58 |
| Figura 15: Fotos de trincas na superfície do filme (A) e (B) com aumento de 50x (microscopia óptica).                             | 59 |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16: Fotos dos filmes preparados pertencentes ao Grupo B.                                                                                              | 61 |
| Figura 17: Imagem topográfica do filme NBW40a.                                                                                                               | 63 |
| Figura 18: Imagem topográfica do filme NBW60b.                                                                                                               | 64 |
| Figura 19: Difrátogramas de raios X dos filmes preparados.                                                                                                   | 65 |
| Figura 20: Espectros vibracionais na região de 1500 a 400cm <sup>-1</sup> dos filmes preparados e do padrão WO <sub>3</sub> em pó.                           | 66 |
| Figura 21: Espectros vibracionais na região 4000 a 400cm <sup>-1</sup> do filme NBW50a em função da umidade relativa do ar e do tempo de absorção.           | 68 |
| Figura 22: Espectros vibracionais na região de 1500 a 400cm <sup>-1</sup> do filme NBW50b.                                                                   | 69 |
| Figura 23: Espectros vibracionais na região de 1500 a 400cm <sup>-1</sup> do filme NW60b.                                                                    | 70 |
| Figura 24: Deconvolução do espectro vibracional do filme NW60b azul da região entre 970-680cm <sup>-1</sup> .                                                | 71 |
| Figura 25: Deconvolução do espectro vibracional do filme NW60b incolor da região entre 970-680cm <sup>-1</sup> .                                             | 71 |
| Figura 26: Espectros de espalhamento Raman na região entre 1300 e 150 cm <sup>-1</sup> , com excitação em 632,8 nm, dos filmes preparados e das referências. | 73 |
| Figura 27: Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NBW40a da região entre 850-625cm <sup>-1</sup> .                                          | 75 |
| Figura 28: Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NBW50b da região entre 1050-600cm <sup>-1</sup> .                                         | 76 |
| Figura 29: Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NBW60b da região entre 1300-600cm <sup>-1</sup> .                                         | 76 |
| Figura 30: Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NW60b da região entre 1300-600cm <sup>-1</sup> .                                          | 77 |

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 31: Espectros de XANES na borda $L_1$ dos filmes NBW60b (azul e incolor) e da referência $WO_3$ em pó.                         | 79 |
| Figura 32: Espectros de XANES na borda $L_3$ dos padrões cristalinos.                                                                 | 81 |
| Figura 33: Espectros de XANES na borda $L_3$ dos filmes NBW60b azul e incolor.                                                        | 82 |
| Figura 34: Espectros eletrônicos de absorção do filme NBW50a em função do tempo.                                                      | 83 |
| Figura 35: Espectros eletrônicos de absorção do filme NBW50a em função da umidade do ar.                                              | 84 |
| Figura 36: Espectros eletrônicos de absorção dos filmes do grupo B.                                                                   | 85 |
| Figura 37: Espectros eletrônicos de absorção dos filmes do grupo B e dos padrões sintetizados.                                        | 86 |
| Figura 38: Espectros da borda de reflexão no domínio UV-Vis.                                                                          | 87 |
| Figura 39: Espectros do coeficiente de absorção em função da energia dos filmes do grupo B.                                           | 89 |
| Figura 40: Espectro de m-lines do filme NBW50b incolor em 632,8nm e polarização em TE.                                                | 90 |
| Figura 41: Espectro de m-lines do filme NBW60b incolor em 632,8nm e polarização em TE.                                                | 91 |
| Figura 42: Espectro de m-lines do filme NBW60b incolor em 632,8nm e polarização em TE.                                                | 91 |
| Figura 43: Difratoograma de raios X do filme NBW40 tratado a 500°C.                                                                   | 93 |
| Figura 44: Evolução das fases cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico em forno convencional do filme NBW60b.       | 94 |
| Figura 45: Difratoograma de raios X do filme NBW60b tratado a 550°C por 120 minutos em forno convencional, sem controle de atmosfera. | 95 |

- Figura 46: Evolução das fases cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico em forno de DSC do filme NBW60b. 96
- Figura 47: Difratoograma de raios X do filme NBW60b tratado a 550°C por 120 minutos em forno de DSC, com fluxo de N<sub>2</sub>. 97
- Figura 48: Micrografias da superfície do filme NBW40 após tratamentos térmicos a 500°C (1) e 600°C (2): aumento de 200x (A), 1000x (B) e 10000x (C). 98
- Figura 49: Micrografias da superfície dos filmes NBW60b após tratamentos térmicos a 400°C (1), 450°C (2), 500°C (3) e 550°C (4): aumento de 500x (A), 5000x (B) e 20000x (C). 99
- Figura 50: Micrografias da superfície do filme NBW60b após tratamentos térmicos a 450°C (1), 500°C (2) e 550°C (3) por 1h (fluxo de N<sub>2</sub>): aumento de 500x (A), 5000x (B) e 20000x (C). 100

## **LISTA DE TABELAS**

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Mudanças de fase de WO <sub>3</sub> cristalino em função da temperatura.                                                                     | 19 |
| Tabela 2: Porcentagens molares das amostras vítreas preparadas nos sistemas                                                                            | 27 |
| Tabela 3: Condições de preparação das amostras vítreas.                                                                                                | 28 |
| Tabela 4: Porcentagens atômicas dos elementos presentes nos materiais preparados.                                                                      | 51 |
| Tabela 5: Porcentagens atômicas dos elementos presentes nas amostras preparadas.                                                                       | 52 |
| Tabela 6: Condições utilizadas para o estudo da mudança de cor dos filmes.                                                                             | 57 |
| Tabela 7: Porcentagens atômicas dos elementos presentes nos filmes do Grupo A.                                                                         | 62 |
| Tabela 8: Porcentagens atômicas dos elementos presentes nos filmes do Grupo B.                                                                         | 62 |
| Tabela 9: Valores aproximados de espessuras dos filmes preparados.                                                                                     | 63 |
| Tabela 10: Atribuições das vibrações das ligações apresentadas nos filmes, na região do infravermelho.                                                 | 67 |
| Tabela 11: Atribuições dos picos elementares do filme do grupo B.                                                                                      | 72 |
| Tabela 12: Atribuição dos picos elementares dos filmes estudados.                                                                                      | 77 |
| Tabela 13: Valores de energias de bandgap relacionados aos filmes com diferentes concentrações bem como as porcentagens atômicas de W correspondentes. | 89 |
| Tabela 14: Índices de refração dos filmes incolores para cada comprimento de onda.                                                                     | 92 |
| Tabela 15: Condições de tratamento térmico relacionadas aos filmes estudados.                                                                          | 92 |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                                                       | 18 |
| <b>2 OBJETIVO</b>                                                                                                         | 25 |
| <b>3 METODOLOGIA</b>                                                                                                      | 27 |
| <b>3.1 Preparação de Vidros</b>                                                                                           | 27 |
| <b>3.2 Caracterização dos vidros</b>                                                                                      | 28 |
| 3.2.1 Difração de raios X                                                                                                 | 29 |
| 3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)                                                                         | 29 |
| <b>3.3 Preparação de Filmes</b>                                                                                           | 30 |
| 3.3.1 O Sistema de Evaporação e a Produção de Filmes                                                                      | 31 |
| 3.3.2 Câmara de Evaporação                                                                                                | 32 |
| 3.3.3 Canhão de Elétrons                                                                                                  | 32 |
| 3.3.4 Parâmetros de evaporação                                                                                            | 34 |
| <b>3.4 Limpeza dos substratos</b>                                                                                         | 35 |
| <b>3.5 Tratamento de resíduos</b>                                                                                         | 36 |
| <b>3.6 Caracterização dos filmes</b>                                                                                      | 36 |
| 3.6.1 Perfilometria                                                                                                       | 36 |
| 3.6.2 Difração de raios X                                                                                                 | 37 |
| 3.6.3 Espectroscopia                                                                                                      | 37 |
| 3.6.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho                                                             | 37 |
| 3.6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura                                                                               | 39 |
| 3.6.3.3 Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX)                                                           | 40 |
| 3.6.3.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)                                  | 40 |
| 3.6.3.5 Espectroscopia de linhas escuras ou linhas m (m-lines)                                                            | 41 |
| 3.6.3.6 Espectroscopia de espalhamento Raman                                                                              | 43 |
| 3.6.3.7 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)                                                                      | 44 |
| <b>3.7 Preparação e caracterização de padrões de óxido de tungstênio</b>                                                  | 45 |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                                                                          | 48 |
| <b>4.1 Preparação dos vidros</b>                                                                                          | 48 |
| <b>4.2 Caracterização dos vidros</b>                                                                                      | 49 |
| 4.2.1 Difração de raios X                                                                                                 | 49 |
| 4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)                                                                         | 50 |
| 4.2.3 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)                                                             | 51 |
| <b>4.3 Preparação e caracterização dos padrões de óxido de tungstênio (WO<sub>2</sub> e W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>)</b> | 52 |
| 4.3.1 Difração de raios X                                                                                                 | 52 |
| 4.3.2 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis                                                           | 54 |
| <b>4.4 Preparação de filmes</b>                                                                                           | 55 |
| <b>4.5 Caracterização dos filmes</b>                                                                                      | 61 |
| 4.5.1 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)                                                             | 61 |
| 4.5.2 Perfilometria                                                                                                       | 63 |
| 4.5.3 Difração de raios X                                                                                                 | 64 |

|                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.4 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho           | 65         |
| 4.5.5 Espectroscopia de espalhamento Raman                            | 72         |
| 4.5.6 XANES ( <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> )           | 78         |
| 4.5.6.1 Estudo na borda $L_1$ do tungstênio                           | 78         |
| 4.5.6.2 Estudo na borda $L_3$ do tungstênio                           | 80         |
| 4.5.7 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis       | 82         |
| 4.5.8 Espectroscopia de linhas escuras ou linhas m (m-lines)          | 90         |
| <b>4.6 Tratamentos controlados para formação de fases cristalinas</b> | <b>92</b>  |
| 4.6.1 Difração de raios X                                             | 93         |
| 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura                             | 97         |
| <b>5 CONCLUSÕES</b>                                                   | <b>103</b> |
| <b>6 PERSPECTIVAS</b>                                                 | <b>106</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS</b>                                                  | <b>108</b> |
| <b>8 BIBLIOGRAFIA CONSULTADA</b>                                      | <b>115</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

De modo geral, quando se fala em óxido de tungstênio deve-se levar em conta que existem vários óxidos desse elemento ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{11-x}$ ,  $\text{WO}_2$ , etc.). Existe uma série quase que contínua de óxidos não estequiométricos de fórmula geral  $\text{WO}_{3-x}$ , devido à presença de defeitos na rede cristalina. Esses óxidos podem ser obtidos por redução de trióxido de tungstênio, sob atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  (1). Assim, um melhor controle de componentes de partida é de fundamental importância para explorar as propriedades desejadas desses materiais.

A estrutura cristalina do óxido de tungstênio é composta por cadeias tridimensionais de octaedros  $\text{WO}_6$  ligados pelos vértices e está representada na figura 1. A fórmula química deste óxido é  $\text{WO}_{6/2}$  ou  $\text{WO}_3$ , isto é, cada oxigênio se liga a dois octaedros.

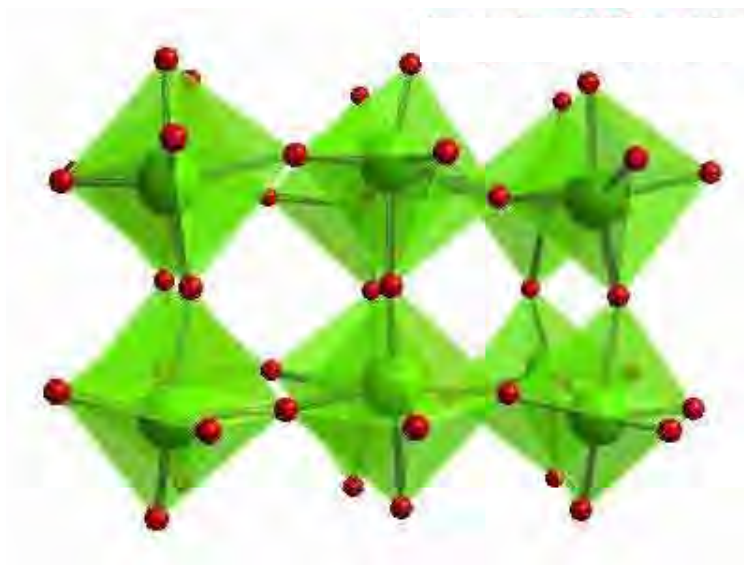


**Figura 1:** Estrutura cristalina do óxido de tungstênio  $\text{WO}_3$ .

O trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) existe em diversas variedades alotrópicas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro  $\text{WO}_6$  e da cadeia tridimensional. Diversos estudos foram feitos e a seqüência das estruturas cristalinas obtidas do trióxido de tungstênio em função da temperatura pode ser visualizada na tabela 1.

**Tabela 1:** Mudanças de fase de  $\text{WO}_3$  cristalino em função da temperatura.

| Temperatura (°C) | Cristal     | Simetria | Referências  |
|------------------|-------------|----------|--------------|
| < 17             | Triclínico  | $C_i$    | (2-5)        |
| 17 – 320         | Monoclínico | $C_{2h}$ | (2, 3, 6, 7) |
| 320 – 720        | Ortorrômico | $D_{2h}$ | (8)          |
| > 720            | Tetragonal  | $D_{4h}$ | (9)          |

Filmes de óxido de tungstênio têm sido estudados intensamente nas últimas décadas devido a suas propriedades ópticas que mudam sob a ação de calor, campo elétrico ou radiação eletromagnética, dando origem aos fenômenos conhecidos respectivamente como termocromismo (10,11), eletrocromismo (12-16) e fotocromismo (15-17).

O princípio desses efeitos baseia-se na possibilidade de mudar o estado de oxidação do elemento tungstênio gerando alteração de cor e conseqüentemente mudança na transmissão.

O óxido de tungstênio é um dos materiais mais estudado por apresentar nos efeitos de fotocromismo, termocromismo e eletrocromismo as maiores variações na absorbância óptica (18). Em 1969, Deb foi o pioneiro no estudo das propriedades fotoelétricas dos filmes finos de tungstênio obtidos por evaporação térmica (19). O efeito fotocromico é promovido nesses óxidos principalmente sob irradiação UV, embora seja observado também sob luz visível (20, 21). Estudos mostraram que a

capacidade de coloração fotocromica de um filme depende fortemente do ambiente químico em que ele é irradiado e das características do óxido, como sua composição, morfologia e cristalinidade. Assim, o efeito tem sido observado sob luz UV em óxidos na forma de pós e filmes irradiados no vácuo (22), no ar (23), em álcoois e aldeídos (24, 25).

Por outro lado, o eletrocromismo é a propriedade óptica mais estudada em filmes finos de óxido de tungstênio. Esta propriedade é persistente, mas reversível e a alteração de cor ocorre quando uma voltagem é aplicada, ou alternativamente, uma corrente é passada através do material em estudo (26). O estudo eletrocromico tem sido investigado desde 1966 também por Deb (27). Desde então, vários estudos mostraram a habilidade do  $\text{WO}_3$  em apresentar tal propriedade (28). Assim, diversas aplicações surgiram, como exemplos, sensores de gases, e de umidade, informações eletrônicas em displays, sensores fotoelétricos e outros (29).

Nos filmes finos à base de óxido de tungstênio, vários estudos de eletrocromismo foram abordados. O efeito da água nas propriedades eletrocromicas desses filmes preparados a partir do método de evaporação e sol-gel foi estudado comparando-se estes dois métodos (30).

O termocromismo é uma propriedade muito interessante também apresentada pelos filmes de óxido de tungstênio, mas é pouco explorada. Os estados de oxidação do tungstênio foram estudados em função da influência na coloração provocada pela propriedade termocromica apresentada pelo material estudado (31).

No trabalho de doutorado desenvolvido por Gael Poirier (32, 33), vidros de boa qualidade óptica contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$  foram obtidos. A

potencialidade de uso desses materiais como limitadores ópticos foi verificada (34). Deve-se ressaltar os efeitos fotoinduzidos apresentados por esses vidros, uma vez irradiados usando laser de Ar à 350nm. Tais processos são reversíveis após tratamento térmico ao redor da temperatura de transição vítrea. Essas propriedades nos motivaram a tentar explorar estes na forma de filmes finos contendo alta concentração de nanocristais de  $\text{WO}_3$  para aumentar os efeitos não lineares.

O presente trabalho é voltado para a obtenção de filmes finos a partir de composições vítreas obtidas no sistema  $\text{NaPO}_3 - \text{BaF}_2 - \text{WO}_3$  já desenvolvido por Poirier em sua tese de doutorado (32). Estudos estruturais foram realizados para entender o comportamento do tungstênio na rede vítrea e foi demonstrado que o tungstênio pode coexistir nos vidros em coordenação 4 e 6, ou simplesmente em coordenação 6 dependendo da matriz vítrea e da concentração em  $\text{WO}_3$  (32, 35-37). A presença de cadeias tridimensionais de octaedros  $\text{WO}_6$  formando uma rede vítrea para amostras com altas concentrações de  $\text{WO}_3$  abre a possibilidade do óxido de tungstênio ser um formador vítreo. Isso mostra que  $\text{WO}_3$  de estrutura octaédrica contraria as bem conhecidas regras de Zachariasen na formação vítrea (38).

Os processos de formação de filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais (39):

- 1- crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo (ex. a oxidação e a nitretação térmica do Silício);
- 2- crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

Esse último grupo pode ser dividido em três subgrupos:

- 2.1- deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.
- 2.2- deposição física a partir da fase vapor: neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering* ou *Electron Beam*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.
- 2.3- deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato (*Dip Coating*) ou o substrato é imerso no líquido (*Spin Coating*).

No presente trabalho, os filmes foram preparados por deposição física, utilizando-se a técnica de evaporação por canhão de elétrons (*Electron Beam*). Substratos comuns de borossilicato foram utilizados na deposição dos filmes devido a melhor aderência apresentada.

Os filmes foram preparados a partir de composições contendo mais de 30% em moles de  $\text{WO}_3$ . Tais composições apresentam alta absorção não linear provavelmente devido à presença de clusters de octaedros  $\text{WO}_6$  altamente polarizáveis. Com isso, filmes com alta concentração (mais de 70% em moles) de  $\text{WO}_3$  no sistema  $\text{NaPO}_3$  –

BaF<sub>2</sub> - WO<sub>3</sub> foram preparados. Em seguida, esses filmes foram tratados termicamente com o objetivo de formar nanocristais de WO<sub>3</sub> e assim aumentar as propriedades ópticas não lineares sem espalhamento da luz. Estes filmes foram avaliados principalmente em termos de homogeneidade, estequiometria de WO<sub>3</sub> e o controle de tamanho de nanocristais.

## 2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como foco principal:

- ❖ Preparação de filmes finos com alta concentração de W, a partir da matriz vítrea no sistema ternário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{BaF}_2 - \text{WO}_3$ , bem como o estudo de suas propriedades estruturais e ópticas.

Etapas foram definidas para a realização desse trabalho:

- ❖ Preparação e caracterização de composições vítreas contendo alta concentração de  $\text{WO}_3$  (40, 50, 60, 70 e 80% em mol) no sistema ternário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{BaF}_2 - \text{WO}_3$  e sistema binário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{WO}_3$  com 60% em mol de  $\text{WO}_3$ ;
- ❖ Preparação e caracterização de filmes finos a partir das composições vítreas preparadas;

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Preparação de Vidros

A tabela 2 mostra as composições das amostras vítreas preparadas para posterior obtenção de filmes finos.

**Tabela 2:** Porcentagens molares das amostras vítreas preparadas nos sistemas binários e ternários.

| Amostra | % $(\text{NaPO}_3)_n$ | % $\text{BaF}_2$ | % $\text{WO}_3$ |
|---------|-----------------------|------------------|-----------------|
| NBW40   | 48                    | 12               | 40              |
| NBW50   | 40                    | 10               | 50              |
| NBW60   | 32                    | 8                | 60              |
| NBW70   | 24                    | 6                | 70              |
| NBW80   | 16                    | 4                | 80              |
| NW60    | 40                    | -                | 60              |

Além do sistema ternário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{BaF}_2 - \text{WO}_3$ , preparou-se também amostra vítrea no sistema binário  $(\text{NaPO}_3)_n - \text{WO}_3$ , conforme descrito na tabela 2. Estudos comparativos de qualidade óptica dos filmes preparados a partir dos dois sistemas foram feitos.

A preparação das amostras vítreas foi feita pelo método da fusão em sistema aberto (sem controle de atmosfera) para permitir a oxidação dos elementos reduzidos como  $\text{W}^{4+}$  e  $\text{W}^{5+}$ . As condições experimentais dependem da composição inicial desejada e as mesmas são descritas na tabela 3.

**Tabela 3:** Condições de preparação das amostras vítreas.

| Amostra | Cadinho | Temperatura de fusão (°C) | Tempo de fusão (minutos) |
|---------|---------|---------------------------|--------------------------|
| NBW40   | Platina | 1000                      | 45                       |
| NBW50   | Platina | 1050                      | 60                       |
| NBW60   | Platina | 1100                      | 75                       |
| NBW70   | Alumina | 1500                      | 90                       |
| NBW80   | Alumina | 1600                      | 120                      |
| NW60    | Platina | 1100                      | 75                       |

Para as amostras com temperaturas de fusão abaixo de 1500°C, cadinhos de platina foram utilizados, pois são totalmente inertes, não reagem com o material fundido. Para temperaturas acima de 1500°C, foram usados cadinhos de alumina. Entretanto, dependendo do material fundido, pode ocorrer contaminação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Os componentes de partida foram pesados e posteriormente macerados num almofariz de ágata a fim de se obter um pó homogêneo. Este foi colocado no cadinho apropriado e fundido nas condições descritas na tabela 3. O líquido fundido foi vertido num molde de latão sem aquecimento prévio para que ocorresse choque térmico brusco (resfriamento rápido) no intuito de evitar a cristalização. Não foi necessário realizar o recozimento para minimizar as tensões geradas, pois essas favorecem a obtenção de pedaços bem pequenos destas amostras, necessários para a preparação dos filmes.

### 3.2 Caracterização dos vidros

As amostras vítreas preparadas foram caracterizadas por Difração de Raios X e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

### 3.2.1 Difração de raios X

As amostras obtidas foram submetidas à análise por difração de raios X a fim de verificar o caráter vítreo ou cristalino de cada composição.

O equipamento utilizado foi um difratômetro D5000 Siemens com a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre. As medidas foram realizadas entre  $4^{\circ}$  e  $70^{\circ}$ , gerada a 30mA e 40kV, tempo de integração de 1s e resolução de  $0,05^{\circ}$ .

### 3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica muito utilizada para determinar as temperaturas características de materiais vítreos como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura do início da cristalização ( $T_x$ ), temperatura do máximo de cristalização ( $T_p$ ), temperatura do início da fusão ( $T_f$ ) e temperatura do máximo da fusão ( $T_m$ ).

Esta técnica fornece informações quantitativas e qualitativas sobre variações químicas e físicas envolvendo processos endotérmicos e exotérmicos. O fluxo de calor é registrado em função da temperatura determinando as temperaturas características dos vidros.

Foi utilizado um equipamento DSC TA Instruments modelo 2910. As amostras vítreas preparadas foram maceradas num almofariz de ágata até obtenção de um pó homogêneo e as medidas foram realizadas em atmosfera inerte ( $N_2$ ) entre  $350$  e  $625^{\circ}C$  com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}C/min$ . A massa utilizada de cada amostra foi de 10mg.

### 3.3 Preparação de Filmes

A técnica de preparação de filmes utilizada neste trabalho foi evaporação por canhão de elétrons. O processo é conhecido como *Physical Vapour Deposition* (PVD) onde apenas efeitos físicos estão envolvidos.

A deposição pode ser descrita por três etapas principais:

- 1ª Etapa: criação de uma fase vapor por evaporação ou sublimação do material de partida, sistema sob vácuo;
- 2ª Etapa: transporte das partículas emitidas através da fase gasosa residual da origem para o substrato onde vai ser depositado;
- 3ª Etapa: condensação das espécies formando o filme no substrato e construção de camadas pelos processos de nucleação ou difusão.

O mecanismo de fixação do filme ao substrato do processo descrito anteriormente é denominado de adsorção física. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado nucleação. À medida que mais átomos interagem, os núcleos crescem.

A partir deste processo de evaporação, o feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer tipo de material desde que consiga suprir energia suficiente. Pode-se alcançar taxas de evaporação de até 0,5µm/min. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons é feito por um campo magnético fazendo com que os

elétrons emitidos do filamento atinjam o material a ser evaporado. O sistema de evaporação e produção do filme é descrito em detalhes no item 3.3.1.

Os filmes foram preparados no Laboratório de Óptica do Prof. Dr. Máximo Siu Li no Instituto de Física da USP de São Carlos.

### 3.3.1 O Sistema de Evaporação e a Produção de Filmes

Este sistema de evaporação pode ser dividido em duas partes principais: (I) câmara de evaporação e instrumentação eletrônica para acompanhar o processo de evaporação; e (II) sistema de vácuo.

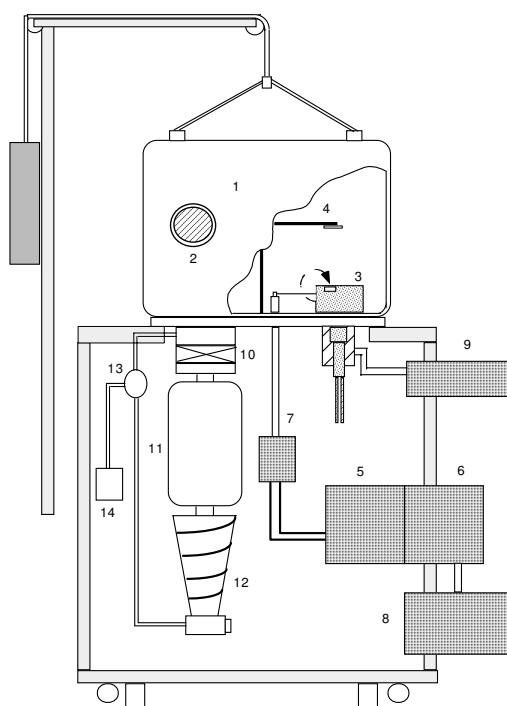


**Figura 2:** Esquema geral da evaporadora. *Câmara de evaporação com vista do canhão de elétrons:* 1- Campânula; 2- Janela de vidro; 3- Canhão de elétrons; 4- Medidor de espessura. *Instrumentação eletrônica para o controle do canhão de elétrons:* 5- Módulo de controle de tensão e corrente; 6- Módulo de controle de varredura do feixe de elétrons; 7- Transformador de corrente; 8- Fonte de alta tensão e módulo de potência; 9- Posicionador de cadinhos. *Sistema de vácuo:* 10- Válvula tipo borboleta; 11- Armadilha de N<sub>2</sub> líquido; 12- Bomba difusora; 13- Válvula de três posições; 14- Bomba mecânica.

### 3.3.2 Câmara de Evaporação

O volume interno da câmara de evaporação é de 130 litros. A campânula foi construída utilizando-se chapa de aço inox 304, com reforços internos e externos para suportar a pressão atmosférica; possui cinco janelas de vidro que permitem o acompanhamento do processo de evaporação. O disco da base da câmara é de aço inox com diâmetro interno de 60 cm e 2,5 cm de espessura.



**Figura 3:** Foto da base da evaporadora e da campânula.

### 3.3.3 Canhão de Elétrons

O canhão de elétrons (telemark – modelo 231) é refrigerado a água (8 litros/min, 15°C) e a emissão de elétrons é feita através de um filamento de tungstênio. A corrente máxima de alimentação do filamento é de 50 A com 12 V e o feixe de elétrons emitido é acelerado na faixa de voltagem de 4 a 10KV, com corrente máxima do feixe de 500 mA, em pressão de  $10^{-6}$  Torr. O canhão de elétrons é

acionado através de um módulo de controle com 6 KW de potência, onde se ajusta a tensão e a corrente do feixe. A posição, amplitude e frequência de varredura do feixe são controlados no módulo local. O feixe emitido é redirecionado para o cadinho realizando um giro de 270°, através da ação de um magneto e guias laterais. A focalização do feixe sobre o cadinho é fortemente dependente do alinhamento do sistema emissor que compreende o filamento e o cátodo.

Para a preparação dos filmes a partir das composições vítreas pré-definidas foram utilizados pedaços de aproximadamente 7mm de diâmetro com massa de aproximadamente 3,0 gramas. Os pedaços foram colocados dentro de um cadinho de tântalo e a voltagem utilizada foi de 6,00 KV. Devido a problemas no medidor de espessuras não foi possível o acompanhamento da taxa de evaporação. Através da variação da corrente aplicada pode-se ter um melhor controle da espessura do filme e também da concentração de tungstênio nos filme obtidos, pois quanto maior a corrente aplicada maior a taxa de evaporação.

Filmes contendo somente  $WO_3$  foram preparados para uma possível análise comparativa. Estes foram obtidos a partir do pó deste óxido em pastilha de aproximadamente 2,0 gramas utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Os filmes foram evaporados primeiramente sobre substratos (tamanho 1,5 x 2,5 cm) de quartzo (amorfo), de borosilicato (lâminas Corning) e de borosilicato B270 marca Schott. Estes substratos foram previamente limpos, e mantidos a temperatura ambiente durante o processo de evaporação. A metodologia utilizada para a limpeza dos substratos é descrita item 3.4.

### 3.3.4 Parâmetros de evaporação

Alguns parâmetros de evaporação foram estabelecidos durante a preparação dos filmes.

Na preparação dos primeiros filmes, os substratos não foram aquecidos durante o processo de evaporação e baixa corrente elétrica (até ~10mA) foi aplicada, proporcionando baixa potência (70 W) do feixe de elétrons e conseqüentemente baixa taxa de evaporação. Logo, filmes com baixa concentração de tungstênio foram obtidos e os resultados são mostrados no item 5.4.

Em seguida, os substratos foram aquecidos a 300°C durante o processo de evaporação utilizando-se um suporte de aquecimento com máscaras de forma redonda. Aplicou-se uma corrente alta (~42mA), proporcionando alta potência (270 W) do feixe de elétrons e conseqüentemente alta taxa de evaporação.

A corrente elétrica aplicada depende da composição do material de partida. Foi aplicada maior corrente elétrica para proporcionar uma maior potência do feixe de elétrons para amostras vítreas contendo maior concentração de WO<sub>3</sub> devido à pressão de vapor deste composto ser baixa em relação aos demais componentes presentes nos vidros como (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, contribuindo para a evaporação do WO<sub>3</sub>.

### 3.4 Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos é um fator muito importante para uma boa aderência do filme ao substrato. Diversos procedimentos foram utilizados e são descritos a seguir.

No início da preparação dos filmes, os substratos de borosilicato (lâminas de microscópio, Corning) foram colocados numa solução sulfocrômica (40) e deixados por 2h. Após este período, os substratos foram lavados várias vezes com água destilada e imersos em água Milli-Q no banho de ultrassom por 1 hora, com troca de água aos 30 minutos. Em seguida, foram armazenados em isopropanol até a utilização para a preparação dos filmes.

Os substratos de quartzo (amorfo) foram limpos no banho de ultrassom imersos em água Milli-Q por 1h, com troca de água aos 30 minutos e em seguida, armazenados em isopropanol.

Posteriormente, fez-se necessária utilização de outro procedimento de limpeza para que filmes com altas concentrações de  $\text{WO}_3$  pudessem apresentar boa aderência. Então, os substratos de borosilicato (lâminas Corning) foram lavados primeiramente com detergente para remoção de gorduras presentes nas lâminas. Em seguida, foram imersos na acetona e deixados no banho de ultrassom por 30 minutos. Logo, foram lavados várias vezes com água Milli-Q e deixados numa solução sulfocrômica (40) por 45 minutos. Enfim, foram lavados com bastante água Milli-Q para remoção de alguns resíduos, secados com  $\text{N}_2(\text{g})$  e colocados ligeiramente na câmara de evaporação para não permitir contaminação pela deposição de partículas contidas no ar.

### 3.5 Tratamento de resíduos

A solução sulfocrômica utilizada para limpeza dos substratos foi tratada devido à presença do agente oxidante dicromato. De acordo com as Normas Gerais de Resíduos Químicos do Instituto de Química de Araraquara, os dicromatos devem ser reduzidos por hipossulfito de sódio, o excesso de hipossulfito deve ser destruído com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , logo em seguida, diluir a 3% e descartar na pia.

### 3.6 Caracterização dos filmes

#### 3.6.1 Perfilometria

Esta técnica permite a determinação da espessura dos filmes obtidos medindo a diferença entre o desvio do perfil de uma superfície a partir de uma linha base (substrato) através do movimento mecânico de uma caneta com ponta de diamante.

As medidas de espessuras foram realizadas utilizando um perfilômetro Taylor Hobson Precision – Form Talysurf Series 2, modelo SV – C525. Este equipamento possui o software TalyMap Expert versão 3.1.8 que possibilita também a medição da rugosidade superficial, permitindo então a produção de imagens topográficas da superfície do filme.

### 3.6.2 Difração de raios X

Os filmes obtidos foram submetidos à análise por difração de raios X a fim de verificar o caráter vítreo ou cristalino para cada composição.

Foi utilizado um difratômetro D5000 Siemens com a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre. As medidas foram realizadas entre  $4^{\circ}$  e  $70^{\circ}$ , gerada a 30mA e 40kV, tempo de integração de 1s e resolução de  $0,05^{\circ}$ .

### 3.6.3 Espectroscopia

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas.

#### 3.6.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo utilizando-se a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). A condição para que ocorra absorção da radiação

infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. Esta frequência é característica de ligações químicas e o comprimento de onda correspondente é determinado pela relação:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\mu/k} \quad (\text{Eq.1})$$

onde  $c$  = velocidade da luz,  $\mu$  = massa reduzida e  $k$  = constante de força de ligação.

Uma ligação pode vibrar de diferentes maneiras. É possível distinguir os modos de estiramento e os modos de deformação das ligações químicas. Dentre eles, modos de vibrações simétricos e assimétricos.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região espectral de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar a superfície de materiais, a topografia, dimensões dos grãos, a homogeneidade e dispersão das partículas.

A imagem formada pelo microscópio eletrônico é originada a partir da varredura feita por um estreito feixe de elétrons na superfície do material analisado. Estes elétrons sofrem vários tipos de interações com os átomos superficiais, dentre as quais estão os processos de espalhamento elástico, responsável pela emissão de elétrons retroespalhados e o espalhamento inelástico, que leva a emissão de elétrons com baixa energia, entre 5 e 50 eV, chamados elétrons secundários.

Os elétrons retroespalhados e secundários são detectados no microscópio eletrônico de varredura para a formação da imagem da espécie analisada.

Os contrastes topográficos observados nas cores preto e branco das imagens surgem devido à dependência do ângulo de incidência entre o feixe e a superfície do material e também da posição do detector. Dependendo desse ângulo, do número e da trajetória dos elétrons retroespalhados e secundários emitidos pela superfície, mais brilhante será a imagem obtida. Isto ocorre em regiões dos contornos de grãos e elevações da superfície.

### 3.6.3.3 Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX)

Quando os átomos de um material são ionizados por uma radiação de alta energia, eles emitem raios X característicos. EDX é um acrônimo que descreve a técnica de espectroscopia de raios X, que está baseada na coleta e dispersão de energia de raios X característicos. Um aparelho de EDX consiste de uma fonte de radiação de alta energia, usualmente elétrons; detector, Si (Li); e um processador de sinal. Os espectrômetros de EDX geralmente estão acoplados abaixo do canhão de elétrons do MEV. Os raios X que entram no detector de Si (Li) são convertidos em sinais que podem ser processados como um histograma de energia de raios X. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. Um mapeamento da distribuição dos elementos pertencentes à amostra pode ser visualizado qualitativamente por varredura de áreas via raios X (mapeamento por pontos).

Para as medidas de (EDX) utilizou-se um microscópio LEO 440 acoplado a um analisador EDX OXFORD com resolução de 133eV. Neste microscópio, em particular, é possível detectar elementos com peso atômico acima do carbono (C).

### 3.6.3.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A absorção molecular na região ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à

passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado.

A absorção seletiva e a transmitância da luz visível e da radiação ultravioleta são a base de uma técnica de identificação de compostos e determinação de suas concentrações nas amostras.

A intensidade de absorção pode ser medida em absorbância, transmitância e refletância. O espectrofotômetro de absorção utilizado foi o UV-Vis-NIR Spectrophotometer 500 Scan, marca Varian. As medidas foram realizadas na região de 2500nm a 175 nm.

#### **3.6.3.5 Espectroscopia de linhas escuras ou linhas m (m-lines)**

Esta técnica permite a determinação dos modos guiados em função do ângulo de incidência da luz laser. O equipamento se baseia no acoplamento via prisma. A medida pode ser feita em três comprimentos de onda distintos (laser de He-Ne em 632,8nm e em 543,5nm e o laser de semiconductor em 1540nm) em polarização TE ou TM. O guia é mantido em contato com a base do prisma com o auxílio de um pistão com pressão regulável. O ângulo de incidência  $\theta_i$  da luz laser com respeito a normal da face do prisma pode ser variado, pois todo o sistema é montado sobre uma plataforma giratória como mostrado na figura 4.

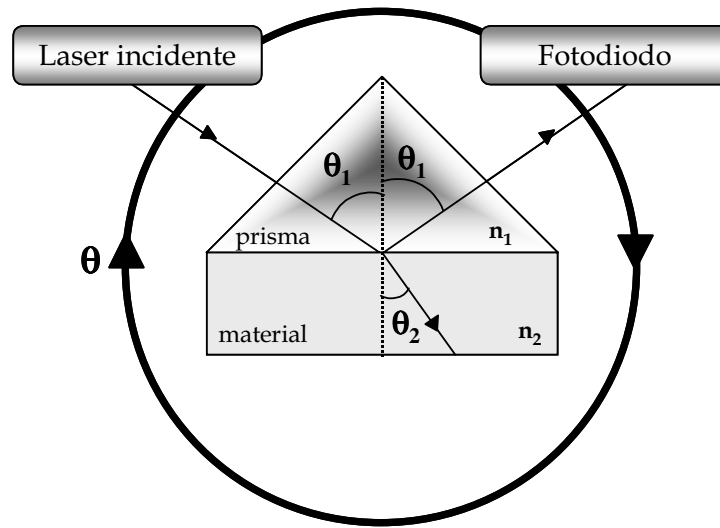


**Figura 4:** Montagem experimental da análise de m-lines.

A partir desta técnica pode-se determinar o índice de refração efetivo e a espessura de filmes.

A lei envolvida neste experimento é a lei de Snell. Esta define que a razão entre o seno do ângulo de incidência ( $\theta_1$ ) e o seno do ângulo de refração ( $\theta_2$ ) é constante e igual ao índice de refração relativo  $n_{21}$ , para um dado comprimento de onda. Logo,

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2, \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $n_1$  é o índice de refração do prisma,  $\theta_1$  é o ângulo da luz laser incidente no prisma,  $n_2$  é o índice de refração do material estudado e  $\theta_2$  é o ângulo da luz laser incidente no material estudado.

Para que ocorra o fenômeno da refração,  $\theta_1$  deve ser igual ou maior que o ângulo limite ( $\theta_L$ ).

Os espectros característicos de análises m-lines são determinados pela intensidade de reflexão medida pelo fotodiodo em função do ângulo do laser incidente no prisma ( $\theta_1$ ).

A figura 5 representa o espectro característico de uma análise m-lines.

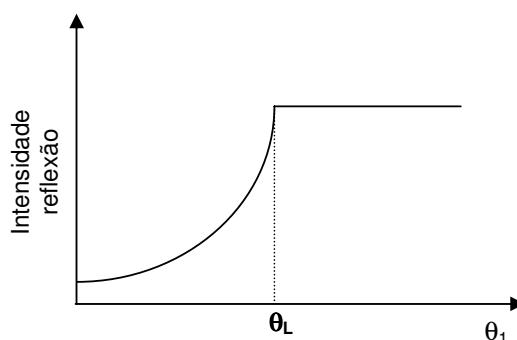


**Figura 5:** Espectro característico da análise m-lines.

### 3.6.3.6 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta técnica é muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares. A radiação pode interagir em nível molecular com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento inelástico de uma radiação monocromática (fótons) pela matéria é chamado de Raman. No espalhamento inelástico de luz, a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia.

No espalhamento Raman, uma radiação geralmente no visível ou no ultravioleta interage com a matéria e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre a frequência da luz espalhada e a frequência da luz incidente ( $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1$ ). Contudo, o que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares.

Neste trabalho, as medidas de micro-Raman foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Carlos junto ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta. O equipamento utilizado foi um Renishaw RM 2000 microprobe. A fonte de excitação foi o laser de He/Ne (632,8nm) com potência nominal de ~0,35mW. As medidas foram registradas na região entre 1500-150cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de ~2,0cm<sup>-1</sup>.

### 3.6.3.7 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

XANES é uma técnica de espectroscopia de absorção de raios X onde a interação dos fótons de raios X, que possuem energia próxima à energia de ligação dos elétrons dos níveis mais internos, provoca transições destes elétrons para estados ligados ao átomo do metal, originando um espectro característico chamado de XANES na vizinhança da borda de absorção do elemento analisado. O espectro próximo à borda de absorção dos metais de transição fornece informações sobre sua valência e simetria. O espectro de absorção representa a variação do coeficiente de absorção de raios X,  $\mu$ , em função da energia do fóton incidente, E.

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica seletiva. Diferentes bordas de absorção são utilizadas:

- ❖ K: emissão de elétron do orbital 1s (número quântico  $l = 0$ )
- ❖ L<sub>1</sub>: emissão de elétron do orbital 2s (número quântico  $l = 0$ )
- ❖ L<sub>2</sub>: emissão de elétron do orbital 2p<sub>1/2</sub> (número quântico  $l = \pm 1,0$ )
- ❖ L<sub>3</sub>: emissão de elétron do orbital 2p<sub>3/2</sub> (número quântico  $l = \pm 1,0$ )

No caso do elemento tungstênio, as bordas L<sub>1</sub> e L<sub>3</sub> são estudadas.

As medidas de XANES foram realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) em Campinas. Os espectros foram obtidos em função da detecção de elétrons e estudos foram realizados nas bordas L<sub>1</sub> (12100 eV) e L<sub>3</sub> (10207 eV) do tungstênio. O monocromador utilizado foi o monocristal de Si (111) e a calibração do monocromador foi feita utilizando uma referência, neste caso o tungstênio metálico.

### 3.7 Preparação e caracterização de padrões de óxido de tungstênio

Na literatura, não são reportados padrões de óxido com elétrons deficientes (W<sup>5+</sup> e W<sup>4+</sup>) para identificação das bandas presentes no espectro de absorção eletrônica na região do UV-Vis. Com isso, padrões foram sintetizados e caracterizados para um estudo mais detalhado em comparação com os filmes estudados.

A metodologia utilizada na preparação desses padrões foi a reação de redução do pó WO<sub>3</sub> em sistema aquecido em diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de gás H<sub>2</sub>.

Esses padrões foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X para a identificação da fase obtida e a espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Preparação dos vidros

Os vidros preparados apresentam diferentes colorações devido aos diferentes estados de oxidação que o tungstênio pode apresentar (32). De acordo com a figura 6 é possível observar uma mudança de cor com o aumento da concentração em  $\text{WO}_3$ .

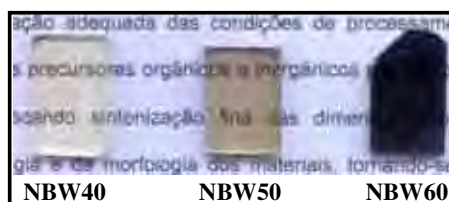


**Figura 6:** Fotos dos vidros preparados que apresentam diferentes colorações (32).

Essa diferença de transparência é atribuída à presença de átomos de tungstênio reduzidos  $\text{W}^{5+}$  e  $\text{W}^{4+}$ , presentes em maior concentração para as amostras mais concentradas em  $\text{WO}_3$ . Este comportamento é atribuído ao fato do tempo de fusão não ser um fator suficiente para promover a oxidação total do sistema, como já foi comprovado durante o trabalho de doutorado de Gael Poirier (32).

Acima de 70% de  $\text{WO}_3$ , não foi possível preparar os vidros devido à alta temperatura de fusão (acima de  $1600^\circ\text{C}$ ). Testes foram realizados nesta temperatura usando cadinho de alumina, mas as amostras produzidas foram contaminadas pelo cadinho e os resultados obtidos a partir da técnica de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) são mostrados no item 4.2.3.

## 4.2 Caracterização dos vidros

### 4.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras vítreas preparadas e do padrão óxido de tungstênio em pó utilizado na preparação das mesmas estão representados na figura 7.

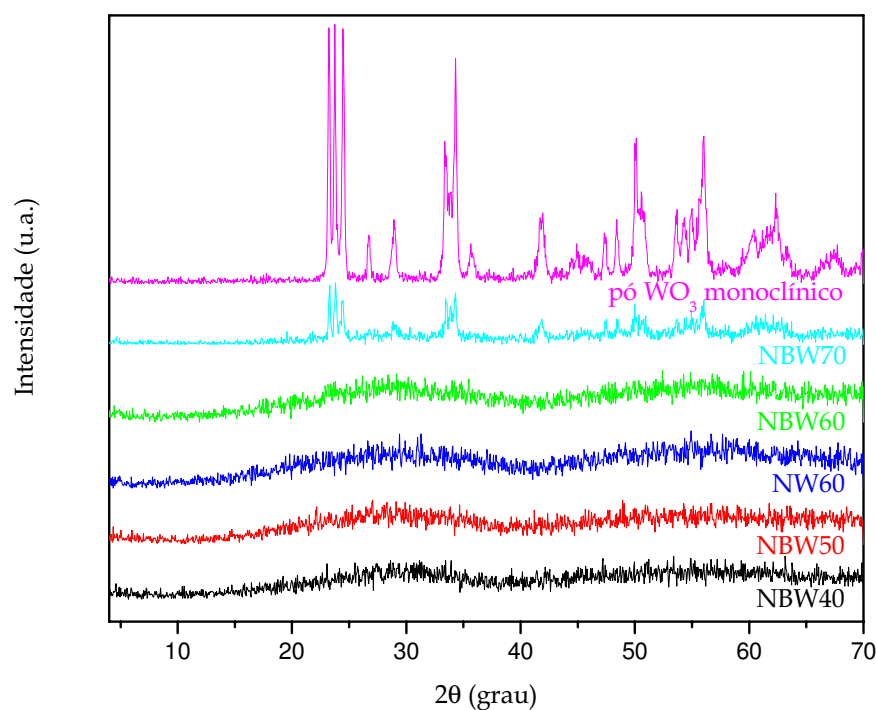


**Figura 7:** Difratogramas de raios X das amostras obtidas no sistema ternário e binário bem como o padrão WO<sub>3</sub> em pó.

O padrão óxido de tungstênio utilizado para a preparação dessas amostras é monoclinico.

Foi observado que a composição NBW70 não forma vidro, ocorre cristalização durante o choque térmico. O difratograma correspondente a essa composição

apresenta uma superposição de picos e halos de difração característicos de vitrocerâmicas. As amostras NBW40, NBW50, NBW60 e NW60 não apresentam picos de difração, mas sim halos de difração característicos de materiais amorfos.

#### 4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC obtidas são apresentadas na figura 8 e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) característica de materiais vítreos é identificada nas amostras NBW40, NBW50, NBW60 e NW60.

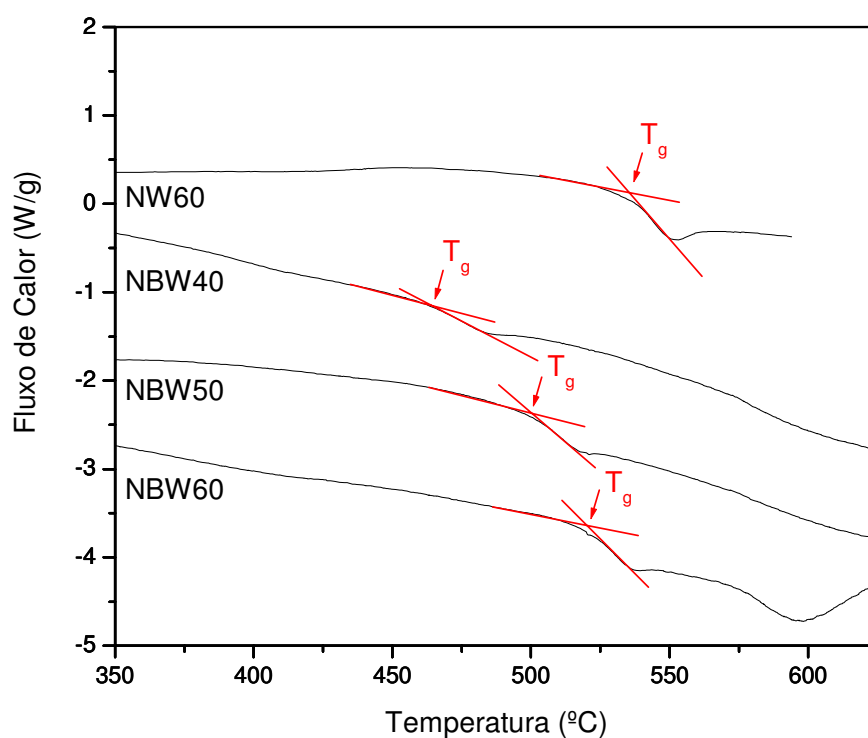


**Figura 8:** Curvas de DSC das amostras NBW40, NBW50, NBW60 e NW60.

Podemos observar um aumento significativo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com o aumento da concentração em  $WO_3$ . Este comportamento é devido

ao fato dos octaedros  $\text{WO}_6$  serem incorporados na rede de tetraedros  $\text{PO}_4$  e promoverem a formação de ligações fortes P-O-W (32). Esta incorporação de  $\text{WO}_6$  também aumenta a conectividade da rede vítrea, fator determinante na evolução da temperatura de transição vítrea.

#### 4.2.3 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

Através desta técnica é possível obter uma análise semiquantitativa das composições referentes a uma determinada área pré-definida da superfície do material em estudo (precursor) para o estudo comparativo em relação aos filmes posteriormente preparados.

A tabela 4 mostra as porcentagens experimentais atômicas dos elementos presentes nos precursores (vidros e vitrocerâmica) preparados.

**Tabela 4:** Porcentagens atômicas dos elementos presentes nos materiais preparados.

| Precursor | % O  | % W  | % P  | % Na | % Ba | % F |
|-----------|------|------|------|------|------|-----|
| NBW40     | 58,8 | 14,5 | 14,3 | 8,11 | 4,39 | -   |
| NBW50     | 61,8 | 18,6 | 9,09 | 7,90 | 2,62 | -   |
| NBW60     | 57,6 | 22,1 | 9,43 | 8,01 | 2,89 | -   |
| NW60      | 54,9 | 25,3 | 11,8 | 6,99 |      |     |
| NBW70     | 59,9 | 24,1 | 6,69 | 7,30 | 2,04 | -   |

De acordo com a tabela 4, nota-se que não foi possível identificar e quantizar o elemento flúor devido ao limite do detector do equipamento ser 1%. Então, o elemento F pode estar ausente nessas amostras ou presente em quantidades menores que 1%. Isso se deve ao fato de a pressão de vapor dos fluoretos ser alta em relação aos outros compostos.

Para amostras acima de 70% de  $\text{WO}_3$  não foi possível obter o precursor desejado devido à contaminação ocorrida do cadinho de alumina utilizado durante fusão a  $1600^\circ\text{C}$  e os resultados das análises são representados na tabela 5.

**Tabela 5:** Porcentagens atômicas dos elementos presentes nas amostras preparadas.

| Precursor | % O  | % W  | % P  | % Na | % Al | % Si |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| NW80      | 62,0 | 15,6 | 2,97 | 2,78 | 12,0 | 4,63 |
| NW90      | 61,0 | 18,3 | 1,38 | 1,27 | 12,8 | 5,22 |

### 4.3 Preparação e caracterização dos padrões de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_2$ e $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ )

A preparação dos padrões de óxido de tungstênio foi necessária para realizar estudo mais detalhado dos centros de absorção ( $\text{W}^{5+}$  e  $\text{W}^{4+}$ ) presentes nesses compostos e comparar com os presentes nos filmes posteriormente preparados. Durante o processo de síntese do composto  $\text{WO}_2$ , o sistema foi aquecido a  $560^\circ\text{C}$  por 60 minutos, e para o composto  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  aqueceu-se a  $535^\circ\text{C}$  por 50 minutos. Observou-se que o composto  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  é muito instável e difícil de sintetizar, pois reduz rapidamente formando o composto  $\text{WO}_2$ . Os compostos sintetizados  $\text{WO}_2$  e  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  apresentam uma coloração marrom e azul, respectivamente.

#### 4.3.1 Difração de raios X

Os compostos preparados foram caracterizados por difração de raios X para a confirmação das fases sintetizadas e podem ser visualizadas nas figuras 9 e 10.

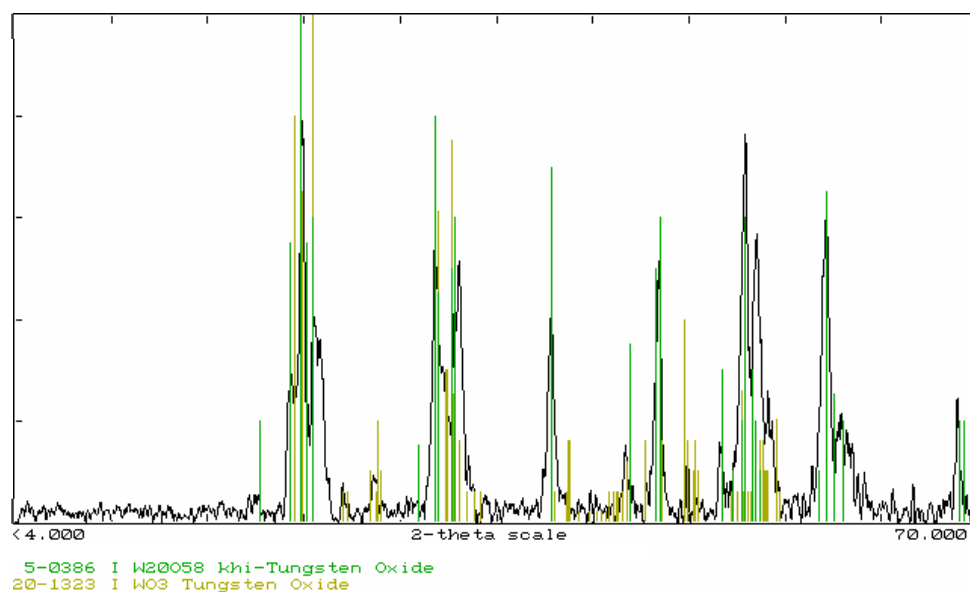


**Figura 9:** Difratoograma de raios X do composto  $W_{20}O_{58}$  sintetizado.

De acordo com a figura 9, pode-se notar que a fase  $WO_3$  também está presente neste composto. Logo o composto  $W_{20}O_{58}$  sintetizado é impuro.

A figura 10 mostra a difração de raios X do composto  $WO_2$  sintetizado.

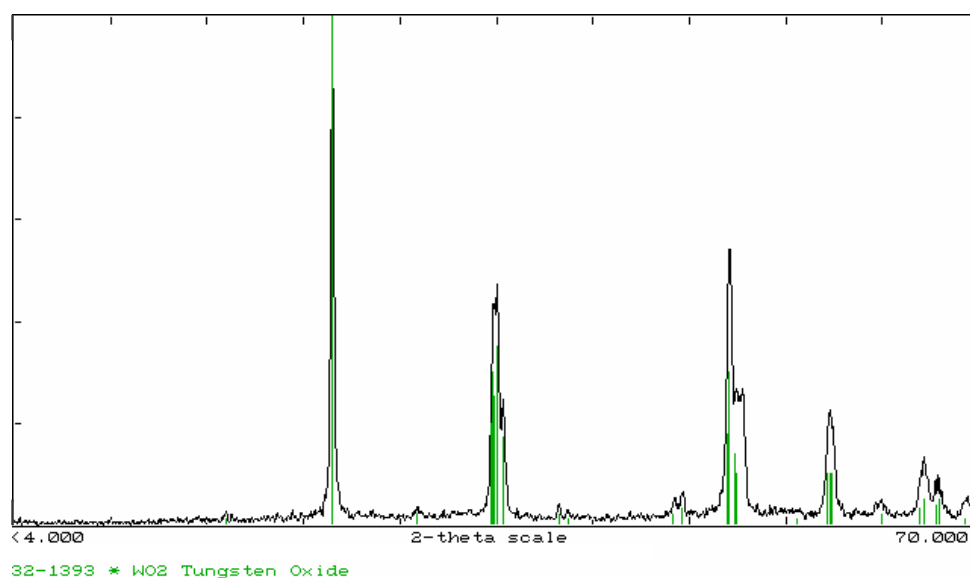


**Figura 10:** Difratoograma de raios X do composto  $WO_2$  sintetizado.

De acordo com a figura 10, é possível identificar somente a fase  $\text{WO}_2$ , verificando a fácil formação deste composto e a alta pureza do mesmo.

#### 4.3.2 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

Os padrões foram caracterizados pela espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis para um possível estudo mais detalhado dos centros de absorção  $\text{W}^{5+}$  e  $\text{W}^{4+}$  podendo identificar as bandas características localizadas na região de estudo.

A figura 11 mostra os espectros eletrônicos de absorção dos padrões sintetizados.

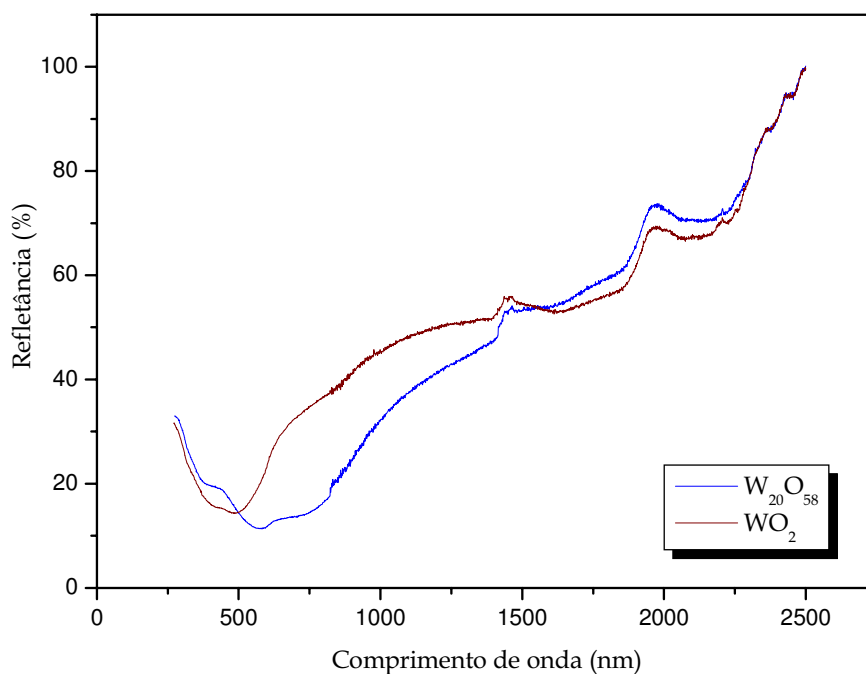


**Figura 11:** Espectros eletrônicos de absorção na região UV-Vis-IV dos padrões sintetizados.

A partir da figura 11, as diferenças entre os dois compostos  $W_{20}O_{58}$  e  $WO_2$  podem ser mostradas. Do ponto de vista qualitativo, espera-se obter quatro bandas referentes às transições ( $t_{2g} \rightarrow e_g$ ) do nível  $d^1$  do composto  $W_{20}O_{58}$ .

#### 4.4 Preparação de filmes

Para a deposição dos filmes através da evaporação por canhão de elétrons, testes foram realizados variando a corrente e a potência do canhão de elétrons, pois quanto maior a corrente aplicada, maior é a potência do canhão de elétrons e, portanto maior a taxa de evaporação. Durante a preparação de filmes muitas dificuldades relacionadas à não aderência aos substratos foram encontradas. A figura 12(A) mostra a foto da superfície do filme e 12(B) os pedaços de filmes que se descolaram da superfície. Com isso, o tipo de substrato utilizado na deposição, sua limpeza e seu pré-aquecimento durante a deposição foram analisados.

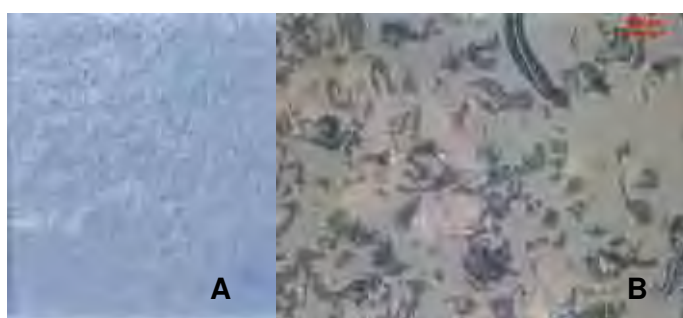


**Figura 12:** Foto da superfície do substrato (A) e (B) aumento de 50x (microscopia óptica).

Testes foram feitos com substratos de quartzo amorfo e de borosilicato B270 marca Schott e observou-se que os filmes também não apresentaram boa aderência.

Então, fez-se necessária utilização de um outro procedimento de limpeza dos substratos. Os substratos estavam sendo limpos primeiramente com detergente para a retirada de gorduras, lavagem com bastante água destilada e posteriormente secagem com papel para limpeza de lentes com acetona e deixados armazenados em álcool isopropílico. Testes foram feitos com solução sulfocrômica, agente oxidante, para melhor limpeza dos substratos. A partir do procedimento de limpeza descrito no item 3.4, utilizando a solução sulfocrômica foi possível preparar filmes com boa aderência e uniformidade cujos resultados são mostrados posteriormente.

Devido a problemas no medidor de espessuras não foi possível acompanhar a taxa de evaporação, conseqüentemente a espessura do mesmo, aumentando a dificuldade de otimização do procedimento experimental. Contudo, o medidor de espessuras da evaporadora não é muito confiável, não tem precisão devido à distância existente entre o detector de espessuras e os substratos onde serão depositados os filmes. Mas, esse detector fornece uma idéia da taxa de evaporação, um parâmetro que poderia ser acompanhado.

Um aspecto importante a ser relatado, ocorrido logo após a retirada dos filmes da câmara de evaporação é a mudança de cor dos filmes. Estes quando retirados da evaporadora apresentam uma coloração cinza claro transparente e após alguns minutos começam a escurecer (cinza escuro) e após algumas horas ficam totalmente azuis. A figura 13 mostra as colorações apresentadas pelos filmes no momento em que estes são retirados da evaporadora e após algum tempo evaporados.



**Figura 13:** Fotos do filme NBW40 preparado que começou a sofrer modificações na coloração em relação ao tempo após sua preparação.

Para determinar o fator responsável por esta variação de cor, vários sistemas foram preparados. Os filmes foram colocados em sistemas em função da presença ou ausência de luz, de oxigênio e de umidade, assim que foram retirados da evaporadora. As lâminas B e C foram colocadas em sistema fechado com sílica gel, livre de umidade e as lâminas A e D em sistema fechado sem sílica gel. As condições utilizadas para cada amostra de filme são descritas na tabela 6.

**Tabela 6:** Condições utilizadas para o estudo da mudança de cor dos filmes.

| Filme NBW50 | Luz      | Oxigênio | Umidade  | Sistema | Cor            |
|-------------|----------|----------|----------|---------|----------------|
| Lâmina A    | Ausência | Presença | Presença | Fechado | Azul bem claro |
| Lâmina B    | Ausência | Presença | Ausência | Fechado | Não mudou      |
| Lâmina C    | Presença | Presença | Ausência | Fechado | Não mudou      |
| Lâmina D    | Presença | Presença | Presença | Fechado | Azul bem claro |
| Lâmina E    | Presença | Presença | Presença | Aberto  | Azul           |

Com os resultados apresentados na tabela 6, pode-se determinar que o principal responsável pela mudança de cor é a umidade do ar, pois as lâminas B e C não apresentaram mudanças na coloração em função da luz, mas sim com a presença de umidade, mesmo sendo de menor intensidade como foram apresentados os

resultados das lâminas A e D. A coloração azul bem claro apresentada pelos filmes relacionados às laminas A e D está relacionada à pequena quantidade de umidade contida no sistema fechado sem sílica gel. A umidade presente nesse sistema não foi suficiente para mudar a cor para o azul intenso, ocorrendo pequena variação de cor. Em relação à lâmina E, observou a mudança de cor para o azul, pois com o sistema aberto há quantidade suficiente para esta mudança de cor.

Deste modo, é possível através de estudos preliminares supor o mecanismo de mudança de cor através do esquema geral representado na figura 14:

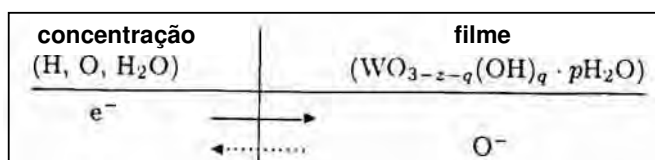


**Figura 14:** Esquema geral do mecanismo de mudança de coloração dos filmes de óxido de tungstênio.

Logo, sugere-se que o filme de óxido de tungstênio preparado possui um compósito complexo de  $WO_{3-z-q}(OH)_q \cdot pH_2O$ , onde as variáveis  $z$ ,  $q$  e  $p$  são determinadas pelas condições de preparação e de tratamento do filme (41).

De acordo com o esquema geral, durante o processo de coloração um elétron,  $e^-$ , é inserido no filme e um íon oxigênio é difundido na superfície do filme. Tal fato já foi verificado anteriormente através da técnica RBS (Rutherford Back Scattering) (41). Mas, neste caso, a água apresenta um papel fundamental, podendo levar a uma mudança na composição. Assim, é de extrema importância acompanhar a mudança ou não do modo vibracional da banda OH através da espectroscopia vibracional na região do IV.

Com isso, os filmes preparados foram armazenados em sistemas fechados com sílica gel para poderem ser caracterizados antes e depois da mudança de cor, possibilitando o estudo mais detalhado do mecanismo dessa mudança visual.

Entretanto, foi possível constatar através da técnica de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX) que esses filmes apresentam baixa concentração de  $\text{WO}_3$ . Com isso, fez-se necessária realização de outros testes para otimização dos parâmetros de preparação de filmes contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$ , conforme o objetivo principal deste trabalho.

Logo, diferentes procedimentos de limpeza dos substratos foram testados novamente e aumentou-se a taxa de evaporação para que o óxido de tungstênio também evaporasse, visto que sua pressão de vapor é baixa em relação aos demais componentes presentes no precursor. Mas, trincas surgiram na superfície do filme (Figura 15) provavelmente, devido à alta intensidade de tensões geradas na superfície do substrato pela alta potência do canhão de elétrons aplicada durante a deposição do filme.

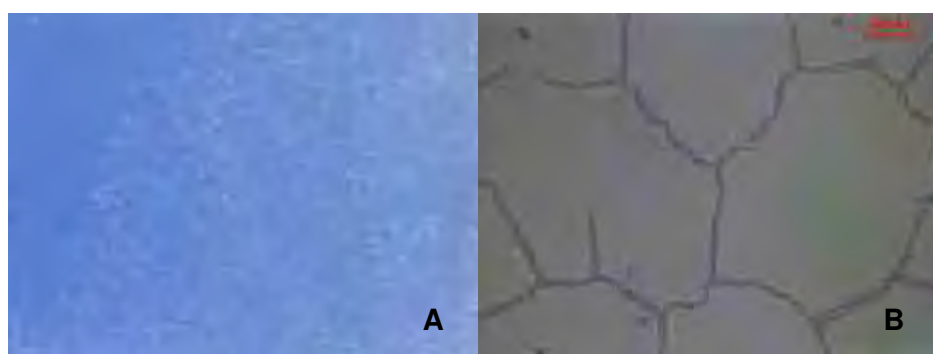


**Figura 15:** Fotos de trincas na superfície do filme (A) e (B) com aumento de 50x (microscopia óptica).

A partir dos resultados apresentados anteriormente, o substrato foi aquecido a 300°C durante a evaporação para minimizar as tensões na superfície do substrato e outro procedimento de limpeza desses substratos foi determinado. O procedimento de limpeza dos substratos e os parâmetros de preparação mais adequados na obtenção de filmes homogêneos, contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$  e com boa aderência foram definidos: primeiramente, os substratos de borosilicato (lâminas Corning) foram lavados com detergente para remoção de possíveis sujeiras como gorduras presentes nas lâminas. Em seguida, foram imersos na acetona e deixados no banho de ultrassom por 30 minutos. Logo, foram lavados várias vezes com água Milli-Q e colocados numa solução sulfocrômica (40) e deixados por 45 minutos. Posteriormente, foram lavados novamente com bastante água Milli-Q para remoção de possíveis resíduos e logo em seguida, os substratos foram secos com  $\text{N}_2(\text{g})$  e colocados rapidamente na campânula para o início do vácuo, aquecimento dos substratos ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) e início da evaporação.

Esses filmes quando retirados da evaporadora apresentam uma coloração azul devido à alta concentração de tungstênio presente.

Portanto, dois grupos de filmes foram preparados: **Grupo A** - filmes com baixas concentrações de  $\text{WO}_3$  e **Grupo B** - filmes com altas concentrações de  $\text{WO}_3$ . Os resultados são apresentados no item 4.5.1.

A figura 16 mostra a fotografia dos filmes preparados contendo alta concentração de  $\text{WO}_3$ .

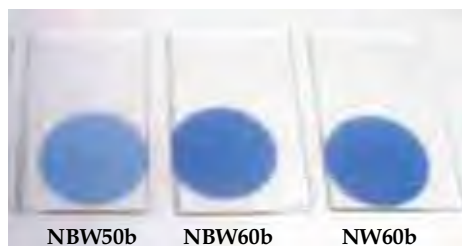


**Figura 16:** Fotos dos filmes preparados pertencentes ao Grupo B.

Esses filmes são mais estáveis que os filmes pertencentes ao grupo A, pois não absorvem água facilmente.

Tratamentos térmicos foram realizados no intuito de verificar a mudança de coloração desses filmes. Utilizou-se forno convencional com atmosfera controlada ( $N_2$ ) e sem controle de atmosfera (sistema aberto). As taxas de aquecimento e de resfriamento utilizadas foi de  $1^\circ C/min$  para que não houvesse choque térmico, impedindo a formação de trincas nos filmes. Verificou-se que a mudança de coloração ocorreu somente em sistema aberto devido à presença do oxigênio. Os filmes ficaram incolores a  $370^\circ C$  aproximadamente, dependendo da concentração de W presente nos filmes.

#### 4.5 Caracterização dos filmes

##### 4.5.1 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

As porcentagens experimentais atômicas dos elementos presentes nos filmes pertencentes ao Grupo A são apresentadas na tabela 7.

**Tabela 7:** Porcentagens atômicas dos elementos presentes nos filmes do Grupo A.

| Filmes | % O  | % W  | % P  | % Na | % Ba | % F | %W (precursor) |
|--------|------|------|------|------|------|-----|----------------|
| NBW40  | 58,3 | 9,70 | 17,1 | 14,7 | -    | -   | 14,5           |
| NBW50* | -    | -    | -    | -    | -    | -   | 18,6           |
| NBW60  | 70,4 | 10,9 | 10,6 | 8,11 | -    | -   | 22,1           |
| NW60   | 70,2 | 11,8 | 10,1 | 7,93 | x    | x   | 25,3           |

\* não foi possível realizar análise de EDX nesta amostra devido ao filme que se desprende do substrato quando é submetido ao vácuo durante a deposição de carbono, processo que antecede a análise.

De acordo com a tabela acima, os filmes preparados apresentaram concentrações baixas de tungstênio.

A tabela 8 mostra as porcentagens experimentais atômicas dos elementos presentes nos filmes pertencentes ao Grupo B.

**Tabela 8:** Porcentagens atômicas dos elementos presentes nos filmes do Grupo B.

| Filmes | % O  | % W  | % P  | % Na | % Ba | % F | %W (precursor) |
|--------|------|------|------|------|------|-----|----------------|
| NBW50  | 59,6 | 17,7 | 14,7 | 8,00 | -    | -   | 18,6           |
| NBW60  | 57,1 | 21,6 | 12,0 | 6,90 | 2,41 | -   | 22,1           |
| NW60   | 59,7 | 24,5 | 10,4 | 5,67 | x    | x   | 25,3           |
| NBW70  | 63,2 | 24,8 | 6,37 | 5,63 | -    | -   | 24,1           |

De acordo com os resultados apresentados na tabela 8, filmes com altas concentrações de tungstênio foram obtidos.

Pode-se observar também que as porcentagens atômicas dos elementos identificados foram mantidas em relação aos compostos precursores preparados levando em consideração que o erro do equipamento é de 10%.

#### 4.5.2 Perfilometria

Os valores de espessuras dos filmes obtidos são apresentados na tabela 9:

**Tabela 9:** Valores aproximados de espessuras dos filmes preparados.

| Grupo A | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | Grupo B | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------|-----------------------------|---------|-----------------------------|
| NBW40   | 3,3                         | -       | -                           |
| NBW50a  | 2,1                         | NBW50b  | 1,6                         |
| NBW60a  | 1,8                         | NBW60b  | 1,2                         |
| NW60a   | 0,5*                        | NW60b   | 2,4                         |
| -       | -                           | NBW70   | 2,4                         |

\* não foi possível a preparação desse filme mais espesso devido à dificuldade na aderência.

Imagens topográficas dos filmes dos Grupos A e B foram obtidas no intuito de observar a uniformidade da deposição do filme por todo o substrato. A figura 17 mostra a superfície do filme NBW40a.

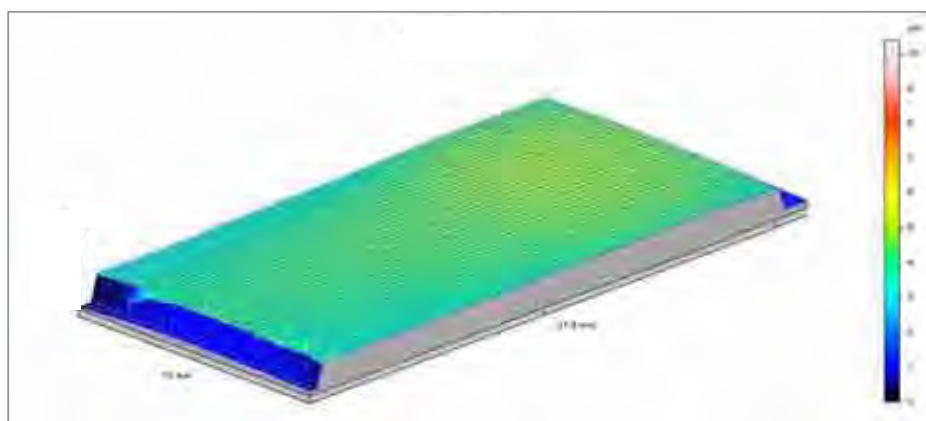


**Figura 17:** Imagem topográfica do filme NBW40a.

A figura 18 mostra a superfície do filme NBW60b.

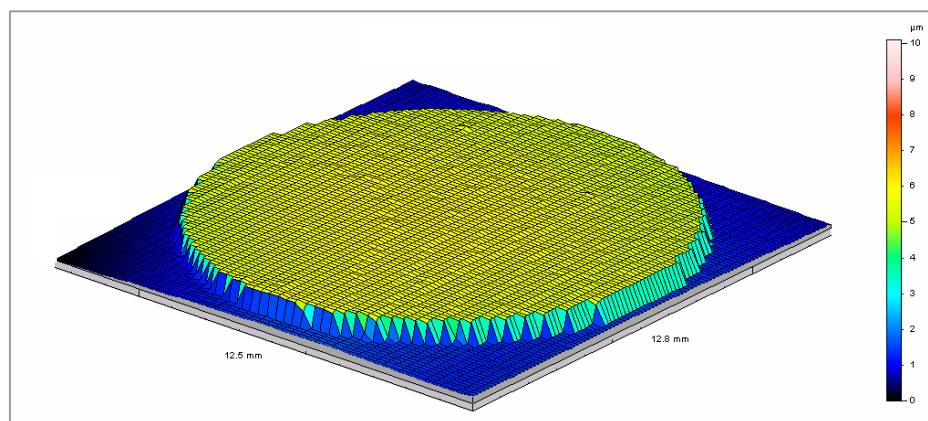


**Figura 18:** Imagem topográfica do filme NBW60b.

De acordo com as figuras 17 e 18, é possível observar uma uniformidade em relação à superfície e altura do filme depositado.

#### 4.5.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos filmes preparados (grupo A e grupo B) estão apresentados na figura 19.

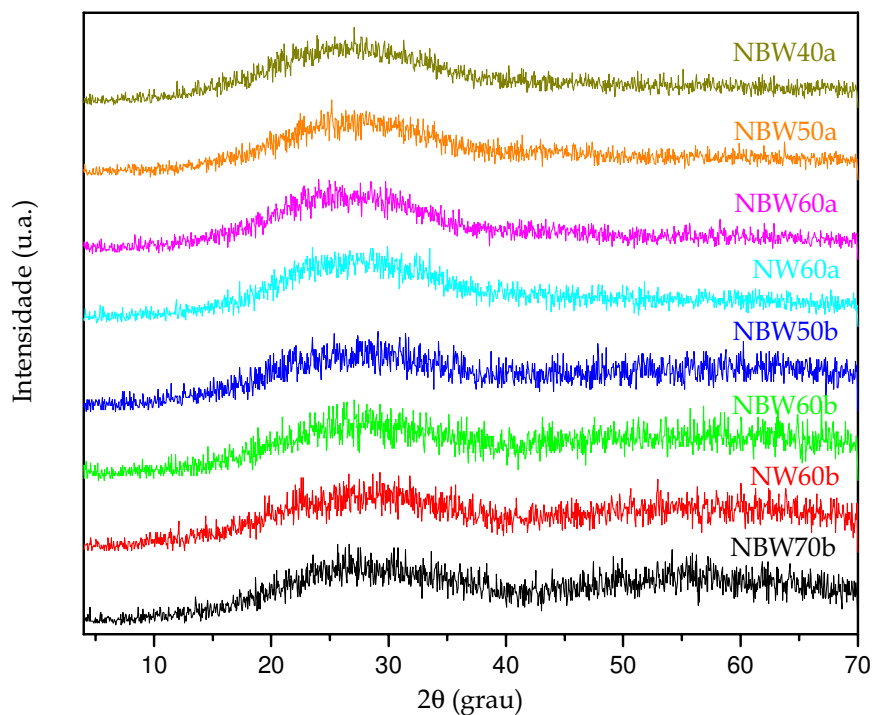


**Figura 19:** Difratogramas de raios X dos filmes preparados.

De acordo com a figura acima, halos de difração característicos de materiais amorfos são visualizados, indicando que os filmes são amorfos aos raios X.

#### 4.5.4 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os modos vibracionais dos filmes na região espectral de  $1500$  à  $400\text{cm}^{-1}$  foram determinados. Os espectros por refletância são reunidos na figura 20.

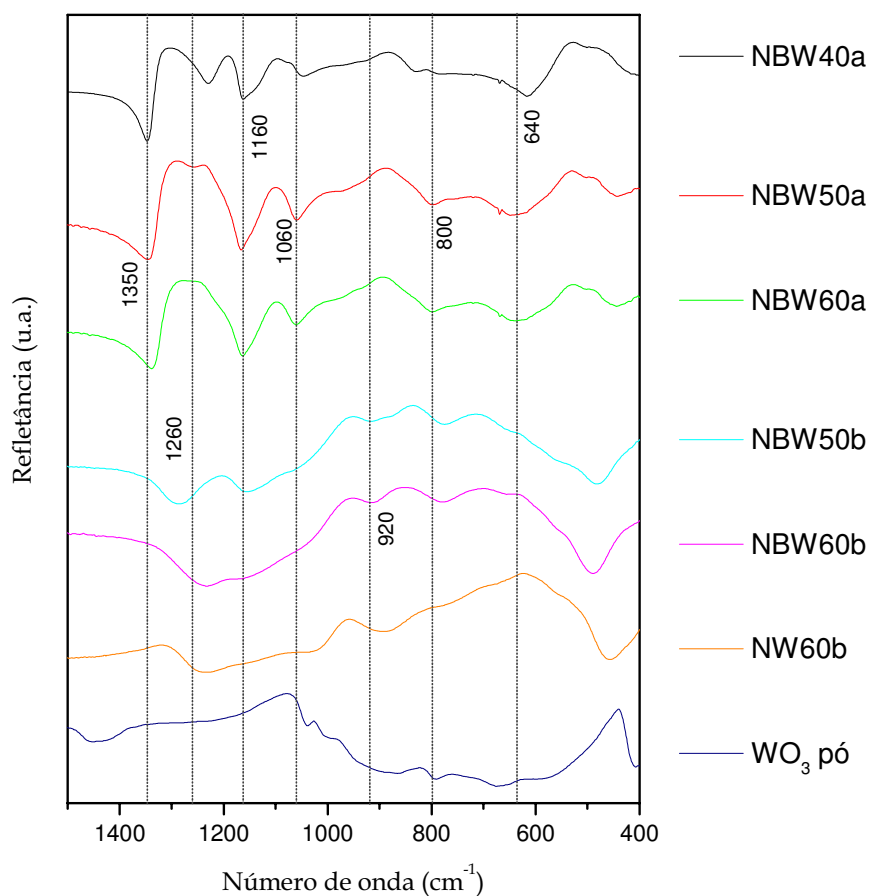


**Figura 20:** Espectros vibracionais na região de 1500 a 400 $\text{cm}^{-1}$  dos filmes preparados e do padrão  $\text{WO}_3$  em pó.

A partir dos espectros, nota-se que a incorporação de  $\text{WO}_3$  nos filmes conduz à obtenção de bandas bastante largas. Qualitativamente, para os filmes com maior concentração de  $\text{WO}_3$  observa-se diminuição das bandas referentes aos modos vibracionais dos fosfatos.

As atribuições dos modos vibracionais das ligações na região do infravermelho referentes às amostras de filme são apresentadas na tabela 10.

**Tabela 10:** Atribuições das vibrações das ligações apresentadas nos filmes, na região do infravermelho.

| Atribuições                                | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Referências |
|--------------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| $\nu_s$ P-O-P                              | 640                                | (42)        |
| $\nu_s$ W-O-W                              | 715                                | (42,30)     |
| $\nu_{as}$ W-O-W                           | 800                                | (32)        |
| $\nu_s$ W-O <sub>t</sub>                   | 810                                | (32)        |
| $\nu_{as}$ W-O <sub>t</sub>                | 920                                | (32)        |
| $\nu_s$ P-O <sub>t</sub> (Q <sup>1</sup> ) | 1010                               | (42)        |
| $\nu_s$ P-O <sub>t</sub> (Q <sup>2</sup> ) | 1160                               | (42,30)     |
| $\nu_{as}$ P-O (Q <sup>2</sup> )           | 1260 e 1350                        | (42)        |

Para as atribuições das bandas, os espectros foram comparados ao padrão, WO<sub>3</sub> em pó. O estudo da evolução estrutural dos filmes através do espectro de absorção na região do infravermelho foi complicado pela largura das bandas obtidas. Mostra-se somente a evolução da incorporação de WO<sub>3</sub>, onde as cadeias de fosfato são quebradas. É importante salientar a presença da banda a 920 cm<sup>-1</sup>, muito fraca para os filmes do Grupo A e mais intensas para os filmes do Grupo B. Esta banda pode ser atribuída à presença de octaedros WO<sub>6</sub>. Por outro lado, os espectros de compostos K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e Rb<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> que são tetraedros distorcidos (43) apresentam uma banda na mesma região. Com isso, fez-se necessária realização de estudos complementares utilizando-se a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman que são apresentados no item 4.5.5.

Um breve estudo em relação à facilidade de absorção de água do filme NBW50a pertencente ao Grupo A e a mudança de coloração do mesmo foi realizado simultaneamente e pode ser visto pelo espectro de absorção vibracional na região do IV (figura 21) e pelo espectro de absorção eletrônica na região do UV-Vis (figura 34 no item 4.5.7) que foram construídos em função da umidade relativa do ar. A figura

21 apresenta o espectro de absorção vibracional do filme NBW50a em relação à umidade relativa do ar.

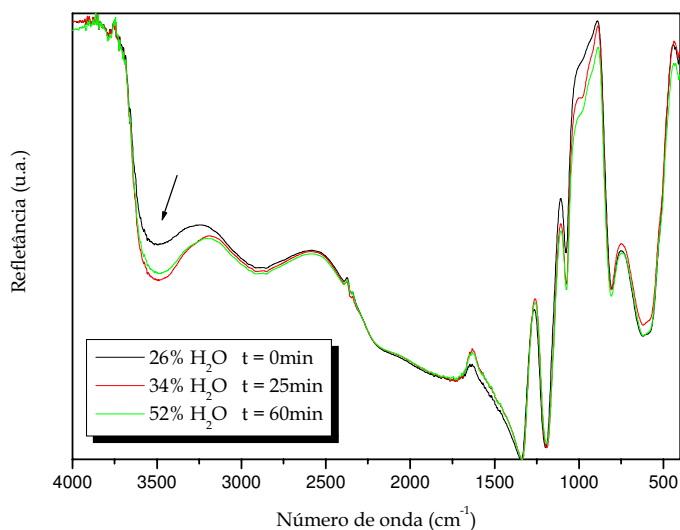


**Figura 21:** Espectros vibracionais na região 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$  do filme NBW50a em função da umidade relativa do ar e do tempo de absorção.

De acordo com a figura 21 é possível visualizar um aumento da intensidade da banda em 3500  $\text{cm}^{-1}$  referente ao  $\text{OH}^-$  em relação ao aumento da umidade relativa do ar, comprovando a facilidade deste filme em absorver água. É possível observar também através do espectro de absorção em relação a 52%  $\text{H}_2\text{O}$  a ocorrência da saturação, também observada no filme que visualmente liquefez.

Este estudo complementa e confirma o mecanismo proposto (Figura 15) de mudança de cor dos filmes quando absorvem água e essa mudança de cor é reversível quando é feito tratamento térmico a 150°C por 1h. O filme fica incolor devido à evaporação da água nessa temperatura de tratamento.

Neste caso, a água apresenta um papel fundamental, podendo levar a uma mudança na composição.

Um estudo estrutural foi realizado nos filmes do grupo B (maior concentração de W) utilizando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intuito de observar possíveis mudanças após o tratamento térmico (a 370°C por 2h) realizado nesses contribuindo para a mudança de coloração de azul para incolor. As figuras 22 e 23 apresentam os espectros vibracionais dos filmes NBW60b e NW60b, respectivamente.

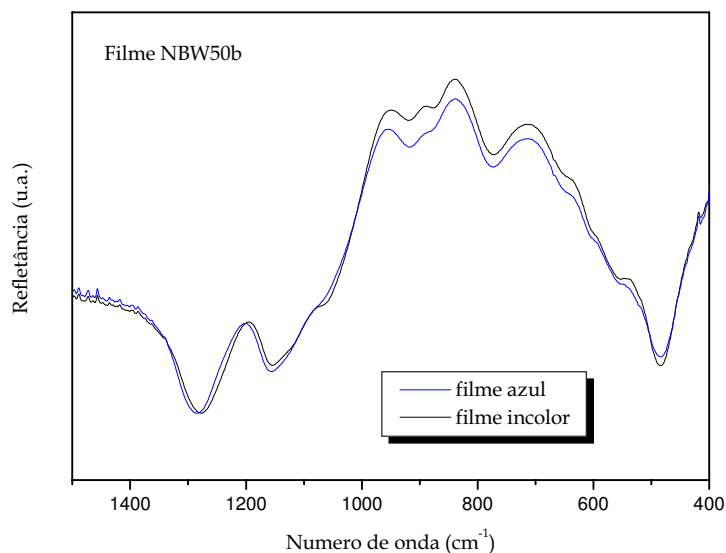


**Figura 22:** Espectros vibracionais na região de 1500 a 400cm<sup>-1</sup> do filme NBW50b.

De acordo com a figura 22, foi possível notar que não ocorreram mudanças significativas na estrutura do filme preparado a partir de um sistema ternário após o tratamento térmico realizado no intuito de promover a oxidação dos elementos reduzidos presentes, como W<sup>5+</sup>.

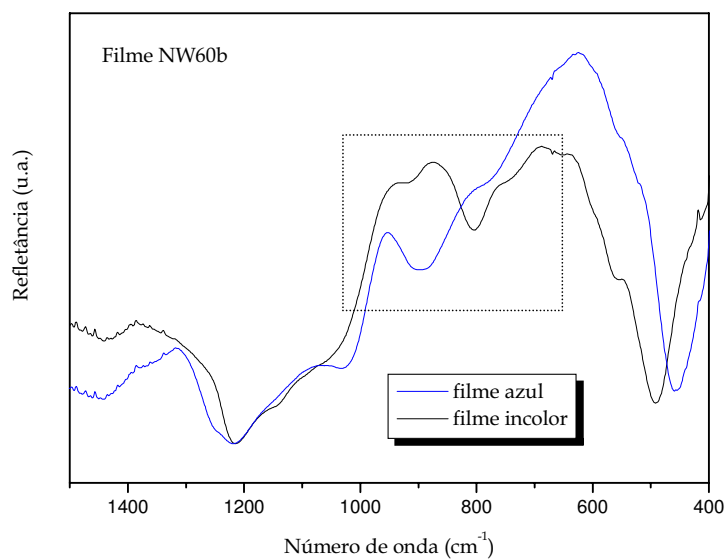


**Figura 23:** Espectros vibracionais na região de 1500 a 400cm<sup>-1</sup> do filme NW60b.

Com relação à figura 23, sugere-se que na região em destaque ocorreram mudanças estruturais significativas a partir do tratamento térmico realizado nas mesmas condições do filme relatado anteriormente. Esse foi preparado a partir do sistema binário e apresenta maior concentração de tungstênio em relação aos outros filmes preparados.

Uma deconvolução foi feita entre 970 e 680cm<sup>-1</sup> para cada curva analisada e são apresentadas nas figuras 24 e 25.

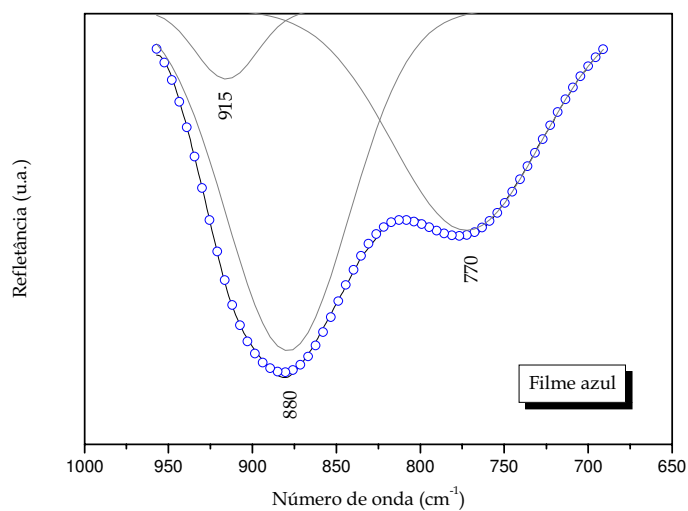


**Figura 24:** Deconvolução do espectro vibracional do filme NW60b azul da região entre 970-680 $\text{cm}^{-1}$ .

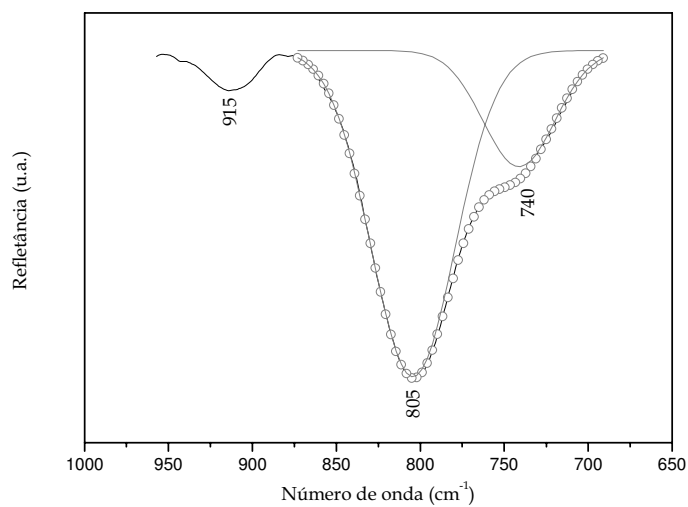


**Figura 25:** Deconvolução do espectro vibracional do filme NW60b incolor da região entre 970-680 $\text{cm}^{-1}$ .

As posições e atribuições dos picos elementares determinadas pela deconvolução estão relacionadas na tabela 11.

**Tabela 11:** Atribuições dos picos elementares do filme do grupo B.

| NW60b azul          | NW60b incolor       | Atribuições                      |
|---------------------|---------------------|----------------------------------|
| -                   | 740cm <sup>-1</sup> | v <sub>s</sub> P-O-P             |
| 770cm <sup>-1</sup> | -                   | v <sub>s</sub> W-O-W             |
| -                   | 800cm <sup>-1</sup> | v <sub>as</sub> W-O-W            |
| 880cm <sup>-1</sup> | -                   | v <sub>s</sub> P-O-W             |
| 915cm <sup>-1</sup> | 915cm <sup>-1</sup> | v <sub>as</sub> W-O <sub>t</sub> |

Logo, foi possível verificar que após o tratamento térmico realizado (filme incolor), a possível formação de ligações W-O-W (banda em 800 cm<sup>-1</sup>) contribuindo intensamente para a obtenção de núcleos WO<sub>3</sub>.

#### 4.5.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A figura 26 mostra os espectros de Raman dos filmes do grupo B e das referências como o polifosfato de sódio ((NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>), o trióxido de tungstênio monoclínico (WO<sub>3</sub>) e o tungstato de sódio (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>).

O polifosfato de sódio é constituído de cadeias lineares de tetraedros (PO<sub>4</sub><sup>-</sup>). As bandas largas apresentadas no espectro indicam que o composto é amorfo. Na figura 26, são observadas duas bandas intensas centradas à 680cm<sup>-1</sup> e 1160cm<sup>-1</sup> e três com menor intensidade centradas à 330cm<sup>-1</sup>, 1010cm<sup>-1</sup> e 1270cm<sup>-1</sup>. As duas bandas intensas em 680cm<sup>-1</sup> e 1160cm<sup>-1</sup> são atribuídas à vibração de estiramento simétrico das ligações P-O terminais dos tetraedros Q<sup>2</sup> (44). As bandas menos intensas observadas à 1010cm<sup>-1</sup> e 1270cm<sup>-1</sup> são referentes à vibração de estiramento simétrico das ligações P-O terminais dos tetraedros Q<sup>1</sup> (45) e à vibração de estiramento assimétrico das ligações P-O dos tetraedros Q<sup>2</sup>, respectivamente. A banda de baixa

intensidade a  $330\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de deformação dos tetraedros  $\text{PO}_4$  (45).

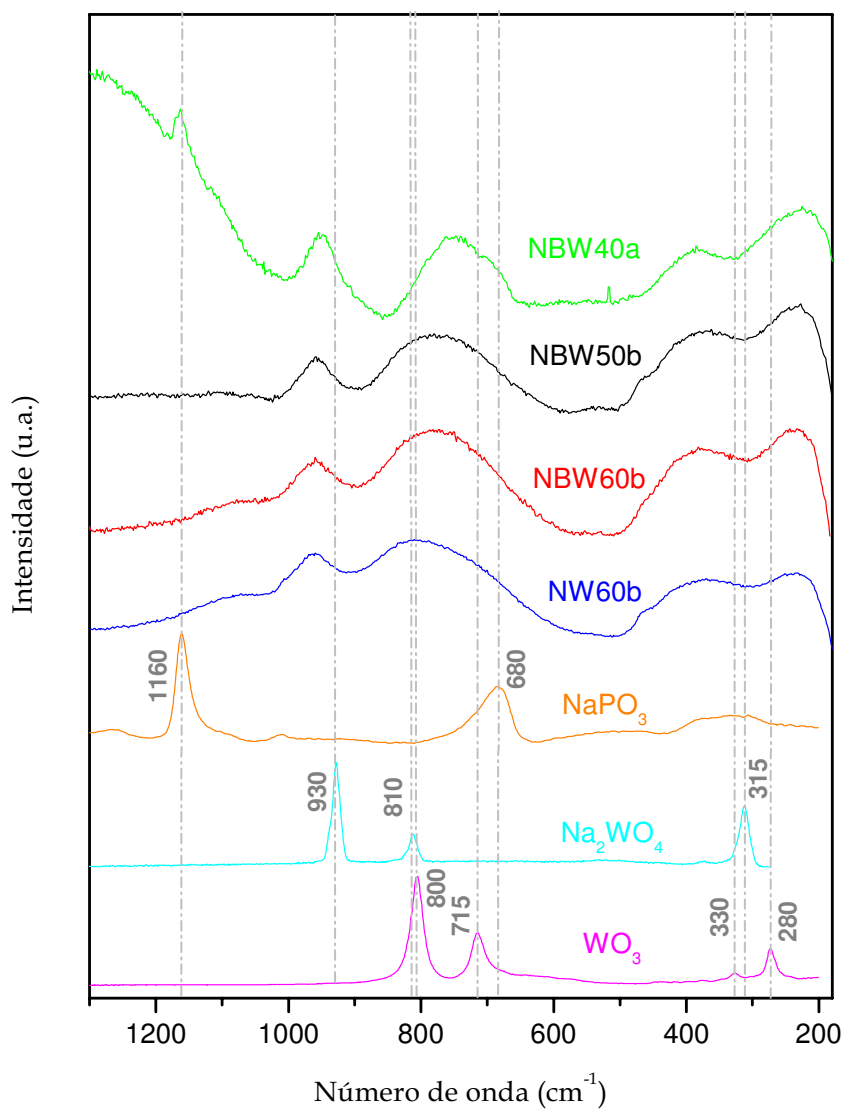


**Figura 26:** Espectros de espalhamento Raman na região entre  $1300$  e  $150\text{ cm}^{-1}$ , com excitação em  $632,8\text{ nm}$ , dos filmes preparados e das referências.

De acordo com o espectro Raman apresentado na figura 26, é possível observar que o óxido de tungstênio monoclinico apresenta duas bandas centradas a  $800\text{cm}^{-1}$  e  $715\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricos e

simétricos das ligações W-O-W, respectivamente. As bandas de menor intensidade centradas à  $330\text{cm}^{-1}$  e  $280\text{cm}^{-1}$  são características dos modos de deformação dos octaedros  $\text{WO}_6$  (36). A fase cristalina é caracterizada por uma estrutura em que todos os octaedros  $\text{WO}_6$  são unidos por ligações tridimensionais, não possuindo ligações terminais W-O. Pode-se notar que a razão de intensidade entre as bandas em  $330$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  é menos pronunciada que aquela relacionada ao composto cristalino  $\text{WO}_3$ . Trabalhos anteriores (46) em vidros da mesma composição evidenciam a presença destas bandas com a mesma intensidade. Entretanto, nos filmes esse comportamento sugere que os octaedros são menos distorcidos.

O tungstato de sódio é constituído de íons  $\text{WO}_4^{2-}$  estabilizados pelos íons  $\text{Na}^+$ . O átomo de tungstênio está localizado em um sítio tetraédrico e fazendo duas ligações duplas ( $\text{W}=\text{O}$ ) e duas simples ( $\text{W}-\text{O}^-$ ) terminais. Conforme figura 26, o espectro Raman do tungstato de sódio apresenta duas bandas centradas à  $810\text{cm}^{-1}$  e  $930\text{cm}^{-1}$ . Muitos autores atribuem essas bandas às vibrações de estiramento  $\text{W}=\text{O}$  dos tetraedros  $\text{WO}_4$ , baseando-se na presença dessas bandas em referências cristalinas como  $\text{M}_n\text{WO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca} \dots$ ) e na ausência dessas bandas no óxido de tungstênio monoclinico.

Porém, as medidas de espalhamento Raman para o composto  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  parecem invalidar essa proposição (46). Este composto é constituído de tetraedros  $\text{LiO}_4$  e octaedros  $\text{WO}_6$  muito distorcidos. Os octaedros compartilham as extremidades e formam cadeias aniônicas  $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$ . Os tetraedros  $\text{LiO}_4$  se conectam aos octaedros  $\text{WO}_4$  pelos vértices. Então, estes octaedros possuem ligações  $\text{W}=\text{O}$  e  $\text{W}-\text{O}^-$  (terminais). O espectro Raman deste composto apresenta realmente as bandas

centradas em  $810$  e  $720\text{cm}^{-1}$ , características de ligações W-O-W. Mas apresenta também a banda em  $930\text{cm}^{-1}$  observada pelos compostos tetraédricos.

As bandas em  $930\text{cm}^{-1}$  e em  $810\text{cm}^{-1}$  observadas no espectro de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricos e simétricos das ligações W=O e W-O<sup>-</sup> terminais, respectivamente (37, 46). É impossível diferenciar as ligações W=O das ligações W-O<sup>-</sup> terminais devido ao efeito de ressonância entre essas ligações. Sekiya et al. (37) afirma que a posição das bandas é independente do número de coordenação do  $\text{W}^{6+}$  e não permite identificar o ambiente que o tungstênio está.

De acordo com a figura 26, os espectros Raman dos filmes apresentam bandas muito largas compostas por picos elementares diferentes. Uma deconvolução foi feita entre  $1300$  e  $600\text{cm}^{-1}$  para cada amostra analisada e é apresentada nas figuras 27 à 30.

Os picos elementares são representados por cinza e a curva reconstruída destes picos elementares está destacada em vermelho.

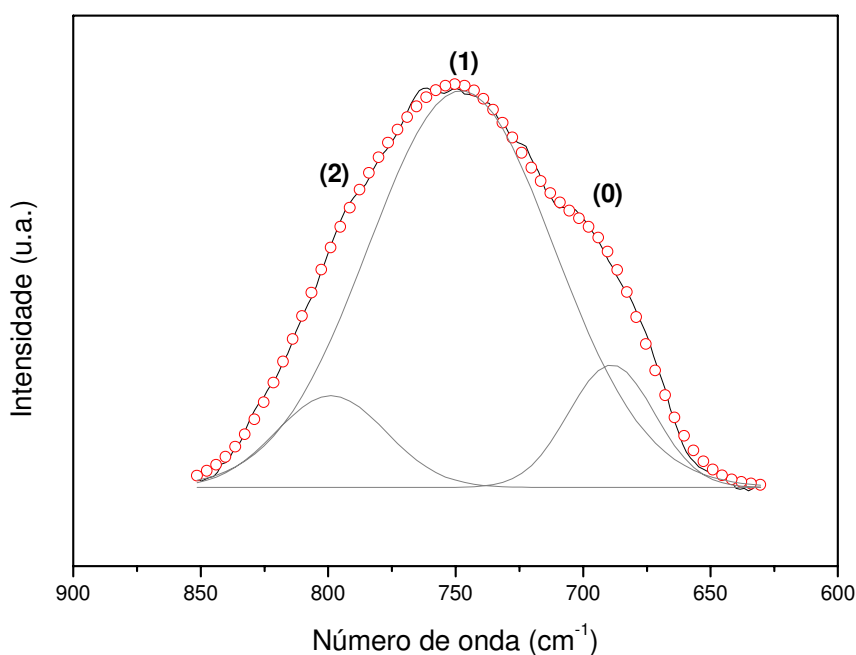


**Figura 27:** Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NBW40a da região entre  $850$ - $625\text{cm}^{-1}$ .

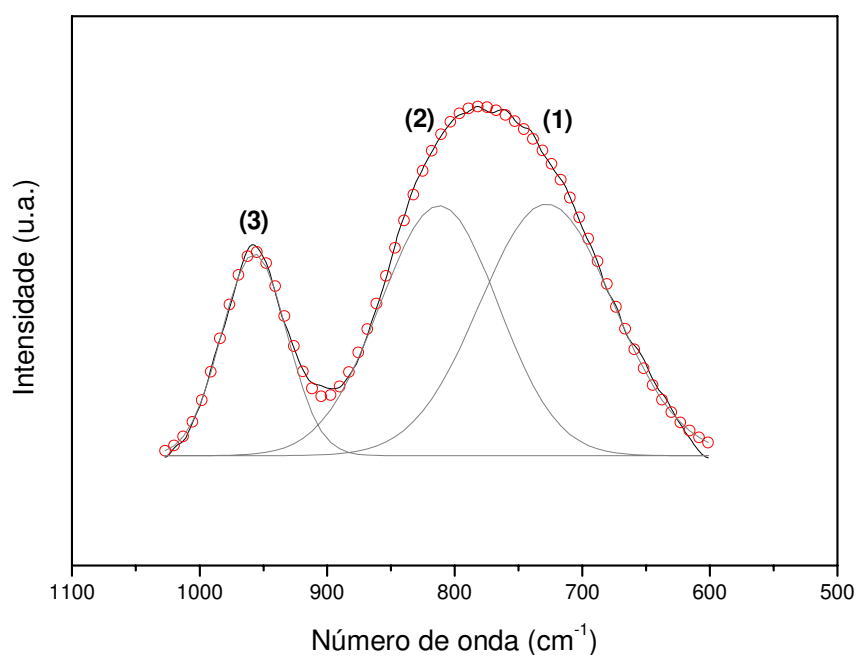


**Figura 28:** Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NBW50b da região entre 1050-600cm<sup>-1</sup>.

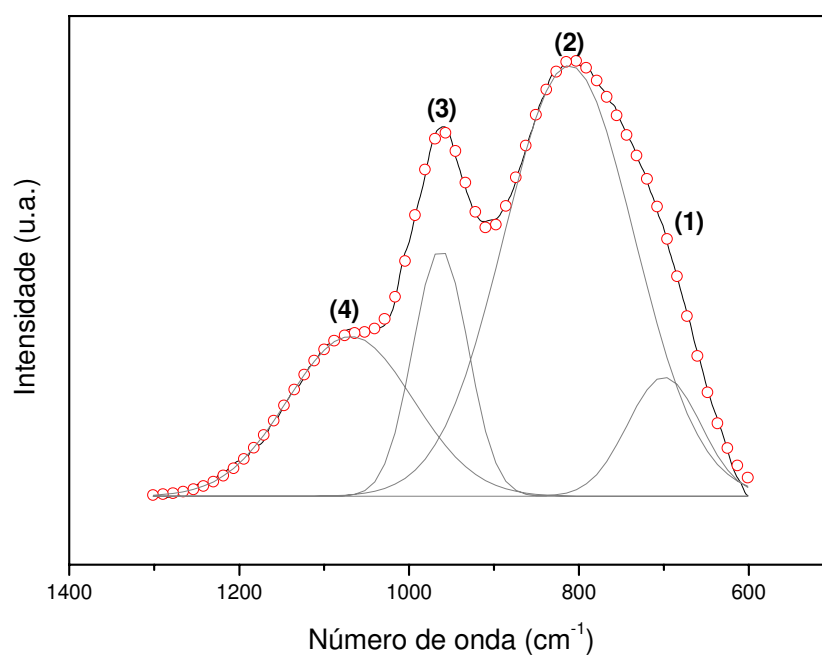


**Figura 29:** Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NBW60b da região entre 1300-600cm<sup>-1</sup>.

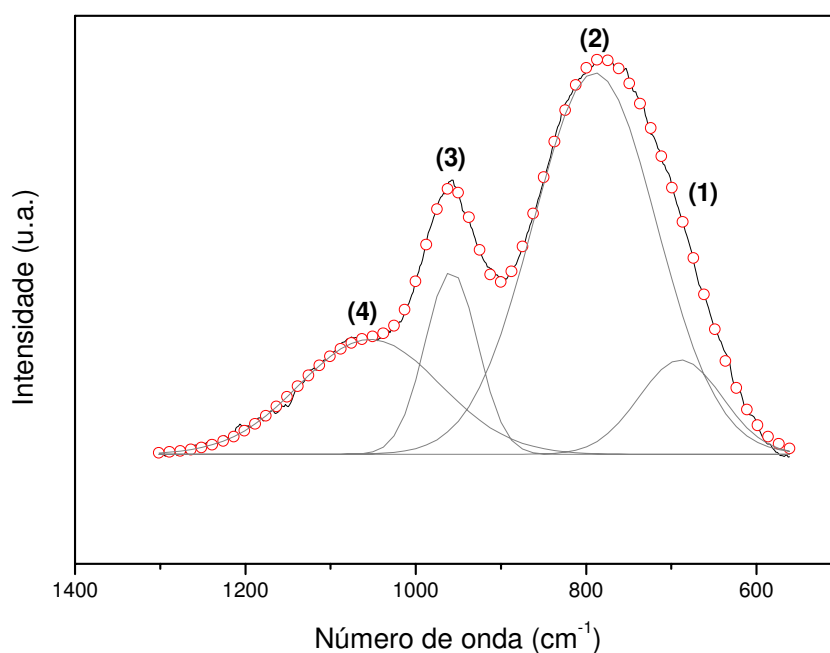


**Figura 30:** Deconvolução do espectro de espalhamento Raman do filme NW60b da região entre 1300-600 $\text{cm}^{-1}$ .

As posições e atribuições dos picos elementares determinadas pela deconvolução estão relacionadas na tabela 12.

**Tabela 12:** Atribuição dos picos elementares dos filmes estudados.

| Banda | NBW40a                    | NBW50b               | NBW60b                | NW60b                 | Atribuições              |
|-------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| (0)   | 680 $\text{cm}^{-1}$      | -                    | -                     | -                     | P-O-P (32)               |
| (1)   | 750 $\text{cm}^{-1}$      | 730 $\text{cm}^{-1}$ | 700 $\text{cm}^{-1}$  | 700 $\text{cm}^{-1}$  | P-O-W (32, 46)           |
| (2)   | 800 $\text{cm}^{-1}$      | 790 $\text{cm}^{-1}$ | 810 $\text{cm}^{-1}$  | 810 $\text{cm}^{-1}$  | W-O-W (32, 46)           |
| (3)   | 950 $\text{cm}^{-1}$ (*)  | 950 $\text{cm}^{-1}$ | 960 $\text{cm}^{-1}$  | 960 $\text{cm}^{-1}$  | W-O terminal (32, 46)    |
| (4)   | -                         | -                    | 1060 $\text{cm}^{-1}$ | 1070 $\text{cm}^{-1}$ | piro- $\text{PO}_4$ (48) |
| (5)   | 1160 $\text{cm}^{-1}$ (*) | -                    | -                     | -                     | meta- $\text{PO}_4$ (48) |

(\*) estes picos estão apresentados na figura 26.

A banda em  $950\text{cm}^{-1}$  é observada para todos os filmes e é atribuída às ligações terminais W-O e W=O de tetraedros  $\text{WO}_4$  ou de octaedros  $\text{WO}_6$ . Uma banda em torno de  $810\text{cm}^{-1}$  é identificada e atribuída a ligações W-O-W entre tetraedros  $\text{WO}_4$  ou octaedros  $\text{WO}_6$ . A intensidade dessa banda varia em função da concentração de  $\text{WO}_3$ , quanto maior a concentração de  $\text{WO}_3$ , mais intensa é banda. Estudos complementares utilizando a técnica de XANES será apresentado no item 4.5.6.

#### 4.5.6 XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*)

##### 4.5.6.1 Estudo na borda $L_1$ do tungstênio

A borda  $L_1$  do tungstênio está posicionada a 12100 eV. Os espectros foram obtidos no modo detecção de elétrons entre 12080 e 12180 eV.

A figura 31 representa os espectros de XANES na borda  $L_1$  relacionados aos filmes estudados bem como às referências ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$  e  $\text{WO}_3$ ).

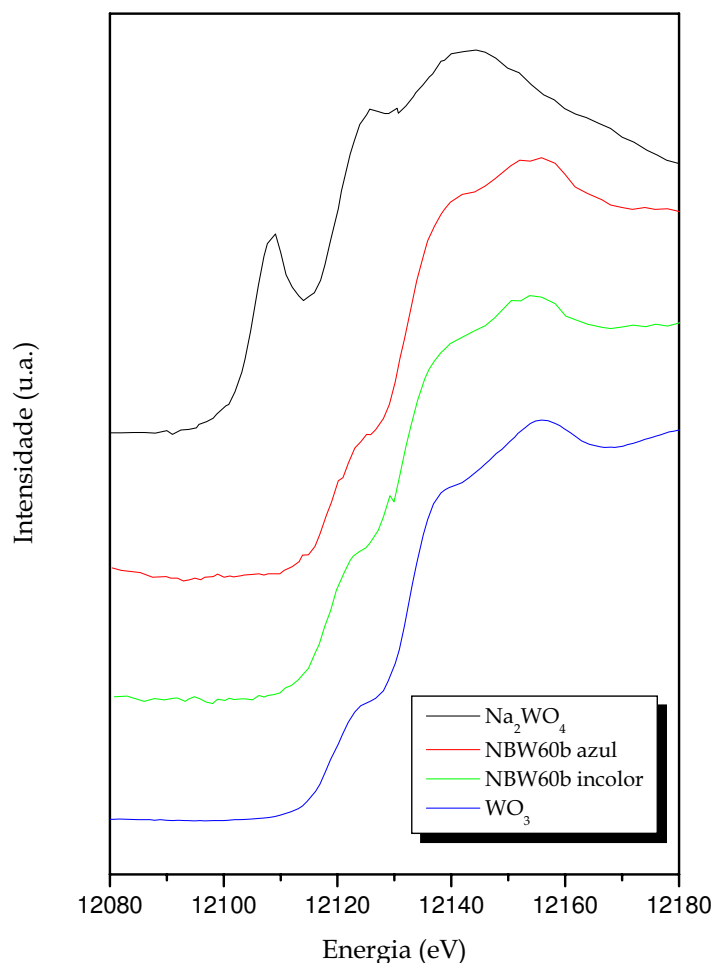


**Figura 31:** Espectros de XANES na borda  $L_1$  dos filmes NBW60b (azul e incolor) e da referência  $\text{WO}_3$  em pó.

De acordo com a figura 31, é possível notar a presença de um pré-pico. A intensidade do pré-pico está relacionada diretamente à simetria do átomo de tungstênio. Na realidade, o pré-pico é devido à transição eletrônica dipolar  $2s(\text{W}) \rightarrow 5d(\text{W}) + 2p(\text{O})$  que é proibida no caso dos octaedros regulares que possuem um centro de inversão, mas permitida no caso dos tetraedros e octaedros distorcidos (49, 50). Esse pré-pico é muito intenso no caso do tungstênio com coordenação 4

( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) e apenas um ombro quando o tungstênio está em sítio octaédrico  $\text{WO}_6$  distorcido ( $\text{WO}_3$ ), como indicado na figura 31.

Uma observação mais detalhada mostra que a intensidade do pré-pico do  $\text{WO}_3$  cristalino é muito similar em relação aos filmes. Com isso, o grau de distorção dos octaedros  $\text{WO}_6$  presentes nos filmes com tratamento térmico (incolor) e sem tratamento (azul) é comparável ao apresentado pelos octaedros presentes no  $\text{WO}_3$  cristalino.

#### 4.5.6.2 Estudo na borda $L_3$ do tungstênio

A borda  $L_3$  do tungstênio está posicionada a 10207 eV. Os espectros foram obtidos no modo detecção de elétrons entre 10180 e 10280 eV.

##### 4.5.6.2.1 Padrões cristalinos

Os espectros dos padrões cristalinos são apresentados na figura 32.

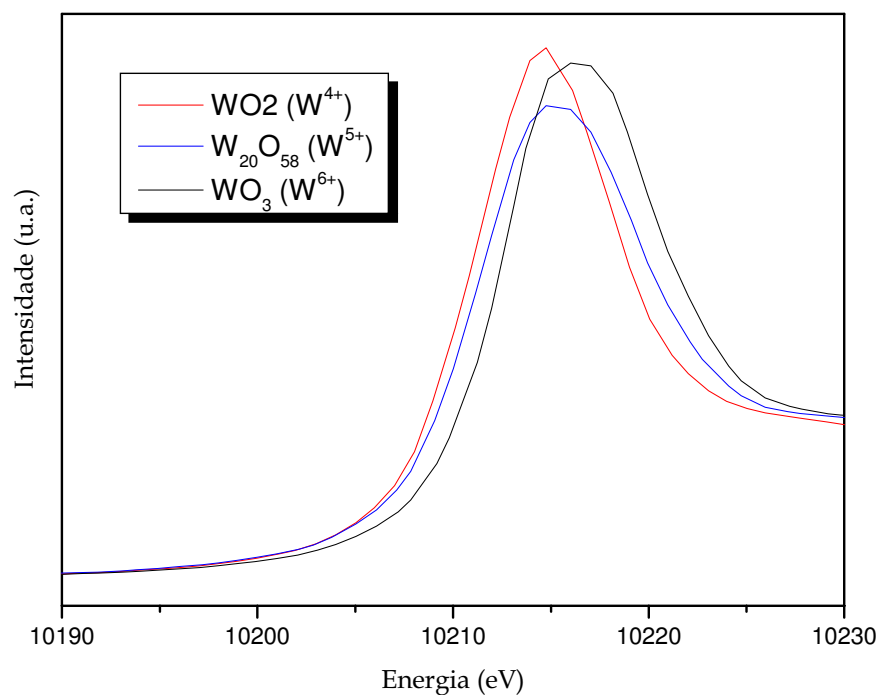


**Figura 32:** Espectros de XANES na borda L<sub>3</sub> dos padrões cristalinos.

A partir dos espectros é possível notar o deslocamento das bordas em relação à mudança do estado de oxidação do tungstênio.

Na figura 33, estão representados os espectros de XANES na borda L<sub>3</sub> relacionados aos filmes estudados com e sem tratamento térmico.

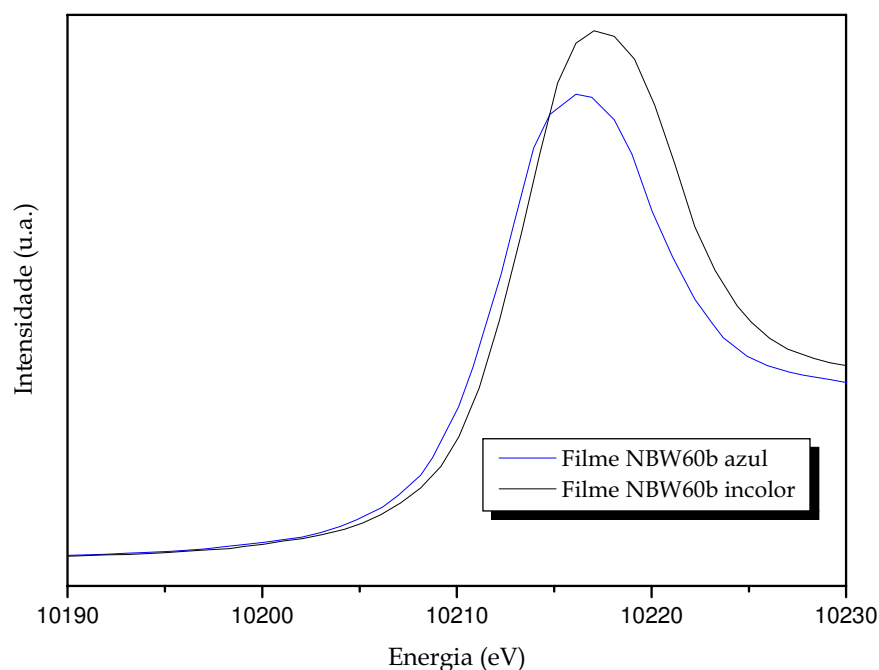


**Figura 33:** Espectros de XANES na borda  $L_3$  dos filmes NBW60b azul e incolor.

De acordo com os espectros acima, pode-se verificar um deslocamento da borda relacionada ao filme incolor para valores maiores de energia. Este deslocamento é devido a uma mudança do estado de oxidação do elemento tungstênio presente no filme incolor em relação ao do filme azul.

#### 4.5.7 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

O estudo na região do UV-Vis permite a identificação de eventuais bandas de absorção devido à presença de metais de transição. Essas absorções são ligadas a transições dos elétrons d. Somente os metais de transição  $d^0$  não apresentam absorção no visível. No caso dos filmes preparados, o  $W^{6+}$  apresenta configuração  $5d^0$ , o  $W^{5+}$  e o  $W^{4+}$  possuem configuração  $5d^1$  e  $5d^2$ , respectivamente.

Um estudo muito interessante é o acompanhamento da mudança de coloração dos filmes em função da absorção óptica relacionada aos centros de absorção.

A figura 34 mostra os espectros de absorção relacionados ao filme NBW50a (grupo A) em que há uma mudança na intensidade das bandas de absorção relacionadas possivelmente aos centros de absorção formados. A curva apresentada em azul está relacionada ao filme visualmente azul devido à absorção de água. Em seguida, realizou-se tratamento térmico a 150°C por 1h e observou-se que o filme tornou-se visualmente incolor. Rapidamente, as medidas de absorção foram realizadas em função do tempo.

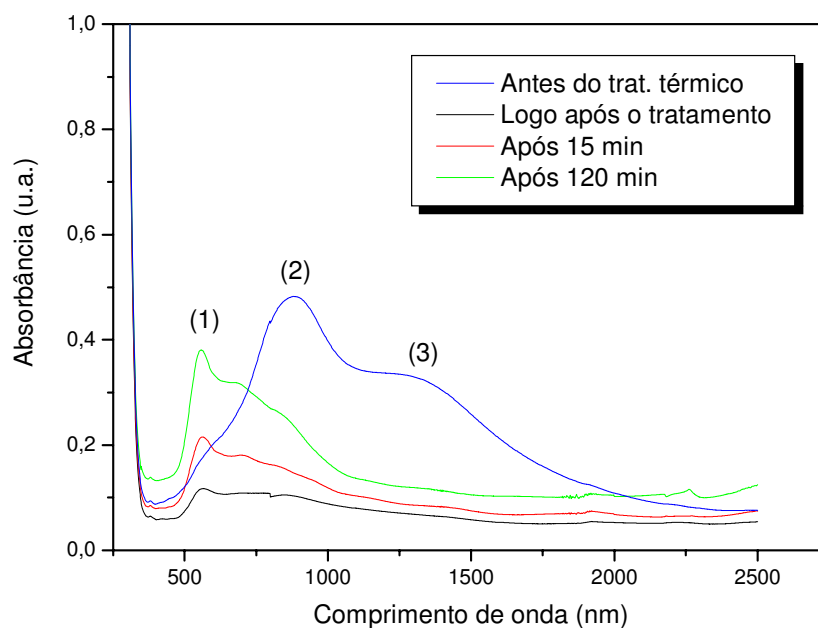


**Figura 34:** Espectros eletrônicos de absorção do filme NBW50a em função do tempo.

Três bandas principais são observadas nas regiões de 550nm (1), 880nm (2) e 1280nm (3). Observa-se que a banda em 880nm é mais intensa para o filme visualmente azul. Provavelmente esta banda está relacionada aos centros de absorção

$W^{5+}$  predominantes devido à coloração azul característica de compostos de  $W^{5+}$ . Após tratamento térmico a intensidade dessas bandas varia e a banda predominante é a (1) em 550nm.

A figura 35 apresenta os espectros de absorbância do filme NBW50a em função da umidade relativa do ar. Estes espectros são semelhantes aos apresentados na figura 34 após tratamento térmico. A medida foi realizada em refletância. Essas medidas foram feitas paralelamente ao estudo feito de espectroscopia de absorção no infravermelho apresentado na figura 21 para o filme NBW50a.

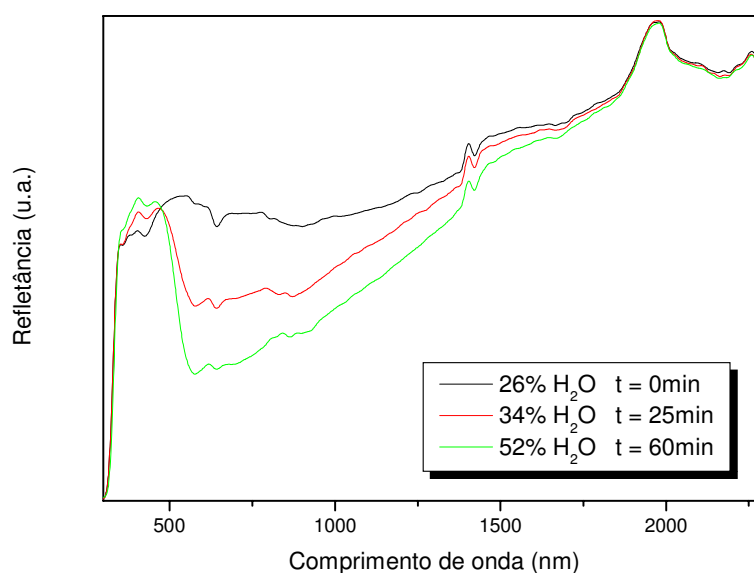


**Figura 35:** Espectros eletrônicos de absorção do filme NBW50a em função da umidade do ar.

As três bandas principais também podem ser visualizadas e estão localizadas na mesma região das bandas identificadas na figura 34. Pode-se observar uma mudança na absorção óptica em função da umidade relativa do ar. Há uma variação da intensidade das bandas quando moléculas de água são absorvidas. Mudança de coloração é observada em função da umidade relativa do ar. Os filmes a 26% de  $H_2O$

eram visualmente transparentes e à medida que mais moléculas de água são absorvidas, os mesmos ficam azuis. Esses resultados podem ser interpretados com a formação de centros de absorção óptica muito conhecido para filmes contendo óxidos de metais de transição. O modelo proposto é a formação de “polarons” na estrutura do óxido, os quais ocorrem quando cátions  $W^{6+}$  são reduzidos para  $W^{5+}$ , deformando localmente o orbital eletrônico (51).

A figura 36 mostra os espectros de absorção dos filmes do grupo B sem tratamento térmico.

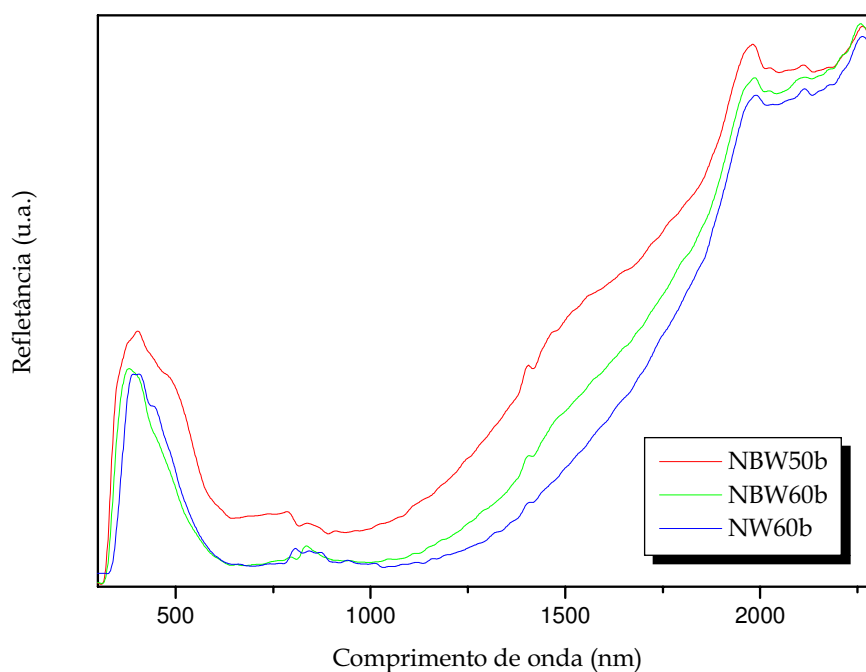


**Figura 36:** Espectros eletrônicos de absorção dos filmes do grupo B.

Essas medidas foram feitas com filmes recentemente preparados. A cor visualmente observada para os filmes NBW50b, NBW60b e NW60b é azul. A

intensidade das bandas está relacionada com a quantidade de centros de coloração apresentada pelas amostras. Observa-se um aumento na intensidade das bandas em função da concentração de tungstênio.

A figura 37 mostra os espectros de absorção eletrônica dos filmes do grupo B e dos padrões sintetizados estão relacionados para um possível estudo detalhado.

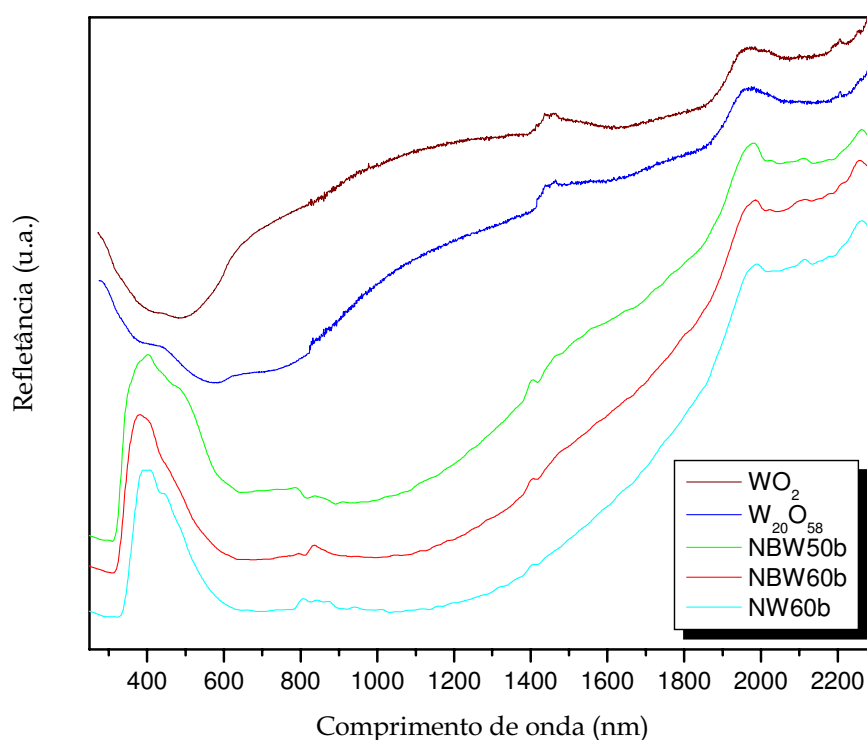


**Figura 37:** Espectros eletrônicos de absorção dos filmes do grupo B e dos padrões sintetizados.

A partir dos espectros relacionados na figura 37 e comparando os filmes com as amostras de referência fica difícil atribuir o tipo de centro de cores nos filmes.

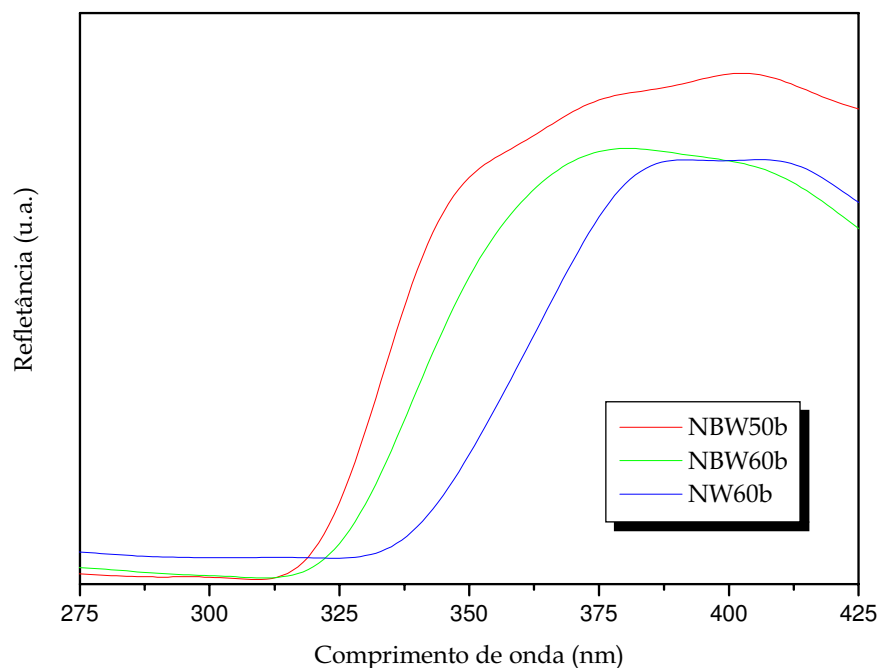


**Figura 38:** Espectros da borda de reflexão no domínio UV-Vis.

A figura 38 apresenta o limite de reflexão em relação às composições dos filmes. A incorporação de  $\text{WO}_3$  tem o efeito de deslocar o limite de reflexão para os comprimentos de onda mais altos, isto é para a região do visível. Por isso, as amostras mais concentradas em  $\text{WO}_3$  são coloridas e têm um aspecto amarelo característico da presença de óxido de tungstênio com grau de oxidação  $6^+$  nos filmes. Esta incorporação tem o efeito de reduzir o valor da energia de bandgap entre as bandas de valência e de condução dos filmes.

Na literatura, alguns autores relatam os possíveis métodos para calcular o bandgap dependendo do tipo de material. Para filmes amorfos de  $\text{WO}_3$ , alguns autores (52) utilizam o método chamado de borda de Urbach, em que a absorção pode ser representada como função logarítmica de acordo com a equação 3, que descreve o bandgap com precisão para  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\alpha \propto \exp [\Gamma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)], \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $\Gamma$  e  $\omega_0$  são constantes.

Sabendo que o coeficiente de absorção é determinado como,

$$\alpha = -\frac{(\log T)}{(2,3 e)}, \text{ considerando } T \cong R \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $e$  é a espessura do filme, e que a energia é definida,

$$E \text{ (eV)} = \frac{1241,25}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (\text{Eq. 5})$$

A energia de bandgap foi determinada através da borda de Urbach determinada para cada filme e apresentada na figura 39, onde o coeficiente de absorção é uma função da energia ( $\hbar\omega$ ).

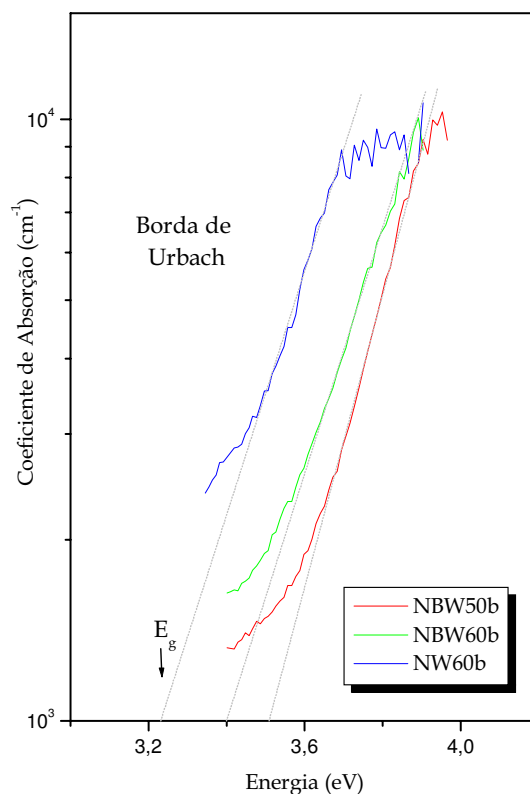


**Figura 39:** Espectros do coeficiente de absorção em função da energia dos filmes do grupo B.

As energias de bandgap determinadas através da figura 39, estão relacionadas na tabela 13.

**Tabela 13:** Valores de energias de bandgap relacionados aos filmes com diferentes concentrações bem como as porcentagens atômicas de W correspondentes.

| Filmes | $E_g$ (eV) | W (%) | $\lambda$ (nm) |
|--------|------------|-------|----------------|
| NBW50b | 3,51       | 17,7  | 354            |
| NBW60b | 3,37       | 21,55 | 368            |
| NW60b  | 3,24       | 24,55 | 383            |

A energia de bandgap diminui em função do aumento da concentração de  $WO_3$ .

#### 4.5.8 Espectroscopia de linhas escuras ou linhas m (m-lines)

Os modos guiados e os índices de refração foram determinados utilizando o laser de He-Ne nos comprimentos de onda 632,8nm e 543,5nm para os filmes do grupo B. Algumas dificuldades foram encontradas devido ao acoplamento do prisma no filme. Somente as amostras tratadas termicamente (filmes incolores) puderam ser analisadas devido aos filmes azuis absorverem no comprimento de onda determinado.

Os espectros de m-lines das amostras incolores analisadas estão reportados nas figuras a seguir.

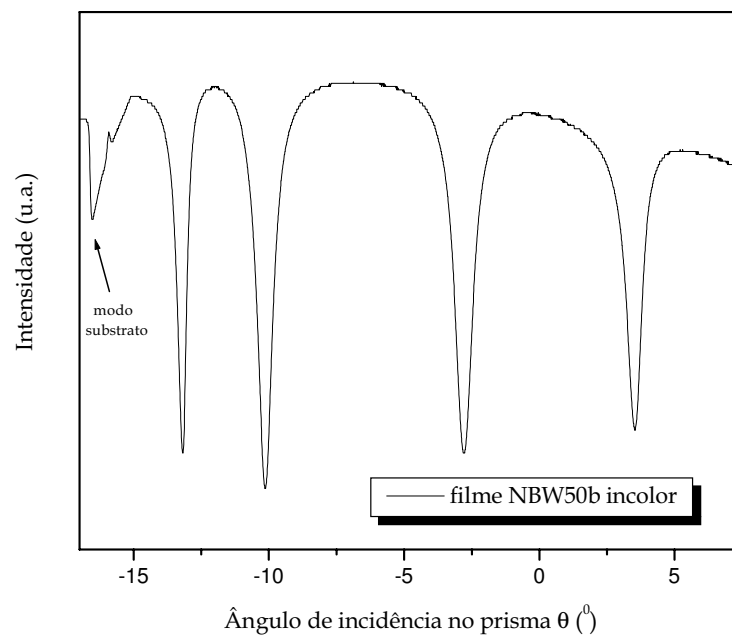


**Figura 40:** Espectro de m-lines do filme NBW50b incolor em 632,8nm e polarização em TE.

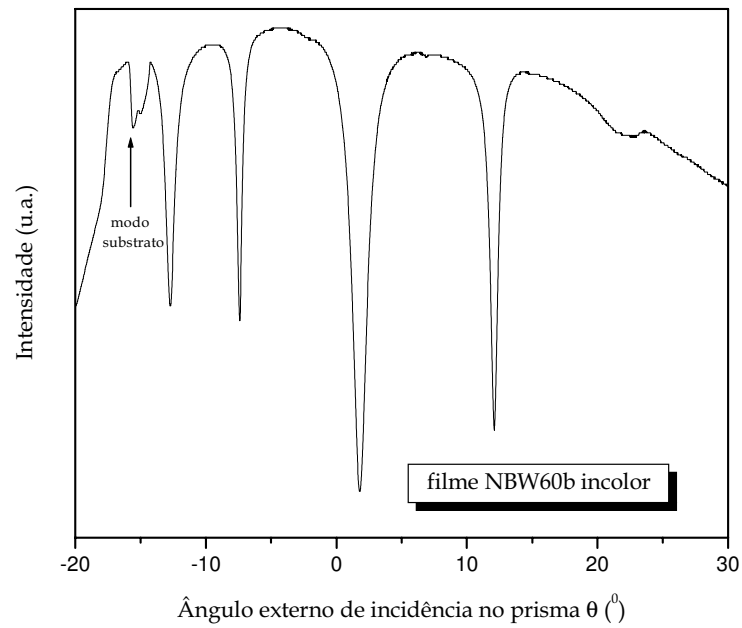


**Figura 41:** Espectro de m-lines do filme NBW60b incolor em 632,8nm e polarização em TE.

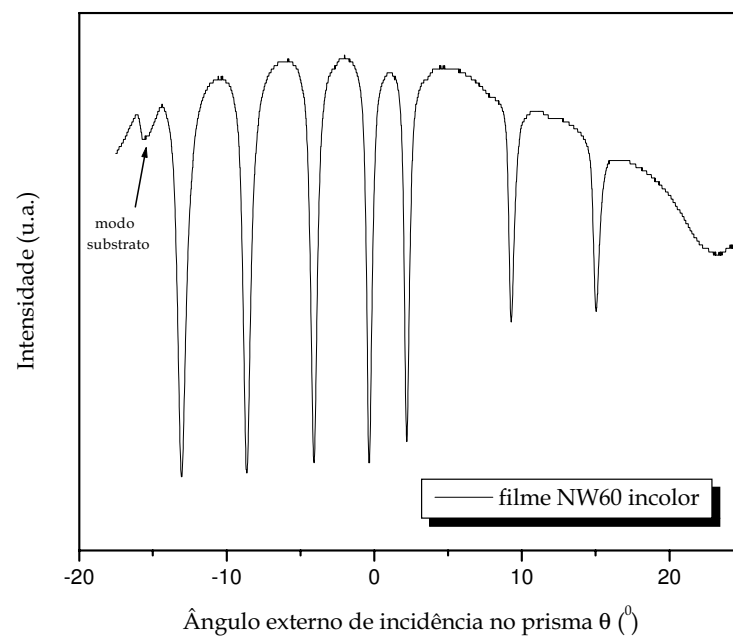


**Figura 42:** Espectro de m-lines do filme NW60b incolor em 632,8nm e polarização em TE.

Os índices de refração determinados em cada comprimento de onda estão relacionados na tabela a seguir:

**Tabela 14:** Índices de refração dos filmes incolores para cada comprimento de onda.

| Filmes incolores | 543,5nm            | 632,8nm            |
|------------------|--------------------|--------------------|
| NBW50b           | $1,7542 \pm 0,001$ | $1,7418 \pm 0,001$ |
| NBW60b           | $1,8577 \pm 0,001$ | $1,8352 \pm 0,001$ |
| NW60b            | $1,7617 \pm 0,001$ | $1,9166 \pm 0,001$ |

#### 4.6 Tratamentos controlados para formação de fases cristalinas

Testes preliminares de tratamentos térmicos controlados foram realizados nos filmes preparados com o intuito de formar nanocristais de  $\text{WO}_3$  para aumentar as propriedades ópticas não lineares nos filmes preparados.

Na tabela 15, as condições de tratamento utilizadas nos filmes estudados são relatadas.

**Tabela 15:** Condições de tratamento térmico relacionadas aos filmes estudados.

| Grupo | Filmes | Forno        | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Atmosfera    |
|-------|--------|--------------|------------------|-------------|--------------|
| A     | NBW40  | Convencional | 500              | 120         | ar           |
|       |        |              | 600              | 90          | ar           |
| B     | NBW60b | Convencional | 400              | 60          | ar           |
|       |        |              | 450              | 60          | ar           |
|       |        |              | 500              | 60          | ar           |
|       |        |              | 550              | 60          | ar           |
|       | NBW60b | DSC          | 450              | 60          | $\text{N}_2$ |
|       |        |              | 500              | 60          | $\text{N}_2$ |
|       |        |              | 550              | 60          | $\text{N}_2$ |

Observou-se que o filme NBW40 tratado a 600°C fundiu devido à formação de aglomerados na superfície do substrato. Micrografias dessas superfícies são apresentadas no item 4.6.2.

#### 4.6.1 Difração de raios X

Análises de difração de raios X foram realizadas nos filmes para a verificação e identificação de fases cristalinas formadas.

A figura 43 mostra o difratograma de raios X do filme NBW40.

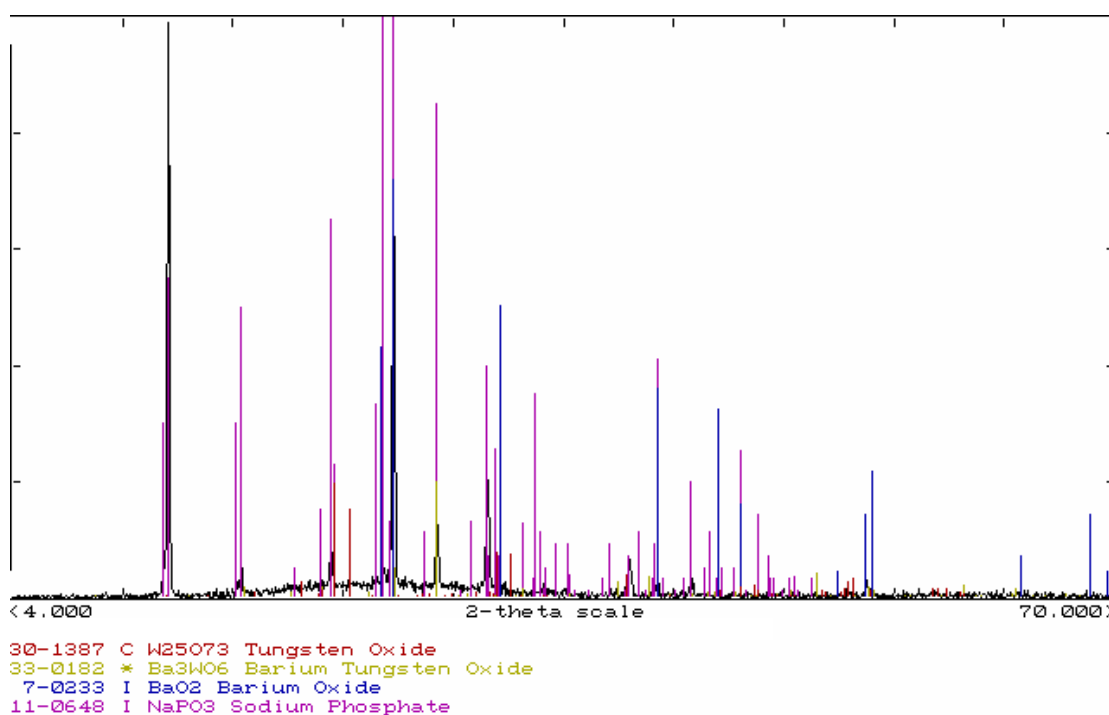


**Figura 43:** Difratograma de raios X do filme NBW40 tratado a 500°C.

De acordo com a figura 43, observou-se que esse filme tratado a 500°C apresenta fases cristalinas devido à presença de picos de difração e possivelmente o halo sobreposto está relacionado ao substrato amorfo utilizado.

Diversas fases cristalinas foram apresentadas, dificultando suas identificações devido a possível sobreposição de picos.

A fase  $\text{WO}_3$  não foi obtida a partir desse filme, pois a concentração de W presente é muito baixa identificada pela técnica de EDX mencionada.

Os filmes NBW60b foram tratados termicamente a diferentes temperaturas e em sistema aberto e fechado.

A figura 44 mostra a evolução da formação das fases cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico realizado em forno convencional sem controle de atmosfera (sistema aberto).

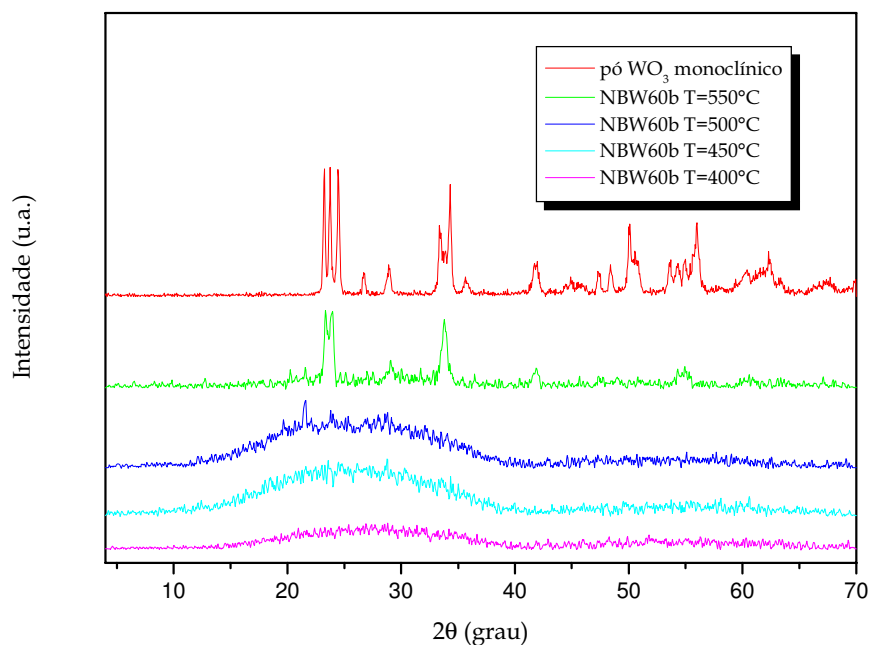


**Figura 44:** Evolução das fases cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico em forno convencional do filme NBW60b.

Observou-se que a 500°C começam a aparecer alguns picos de difração indicando o começo de formação de alguma fase cristalina e em 550°C, há formação de fases cristalinas mais definidas devido à presença marcante de picos de difração. Essas fases foram identificadas e são mostradas na figura 45.

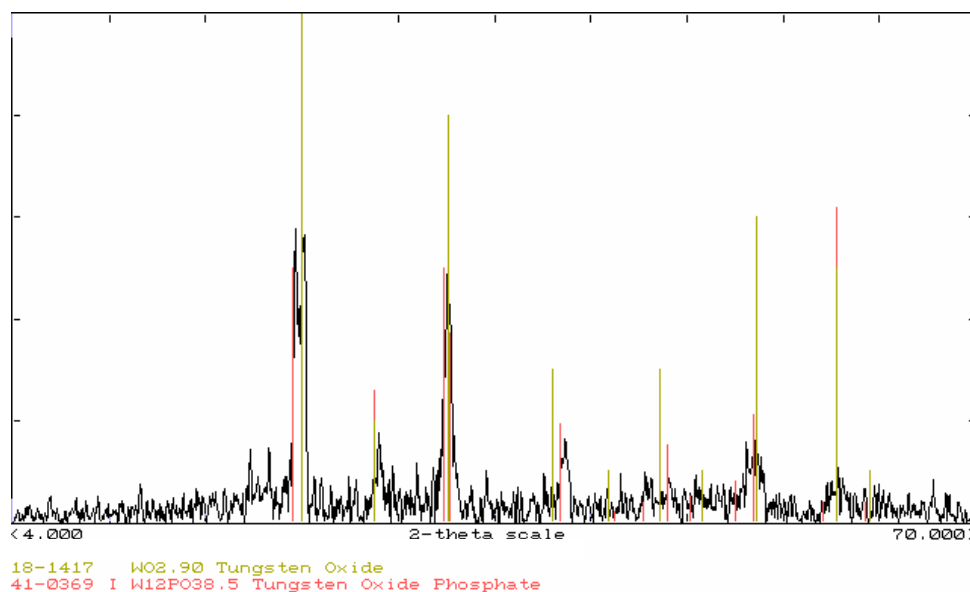


**Figura 45:** Difratoograma de raios X do filme NBW60b tratado a 550°C por 120 minutos em forno convencional, sem controle de atmosfera.

De acordo com a figura 45, é possível identificar a fase cristalina WO<sub>2,9</sub>, que pode ser obtida a partir de filmes contendo alta concentração de tungstênio.

Filmes com a mesma composição NBW60b foram tratados termicamente em forno fechado (DSC) com atmosfera controlada de N<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. A evolução da formação da fase cristalina em função da temperatura de tratamento está representada na figura 46.

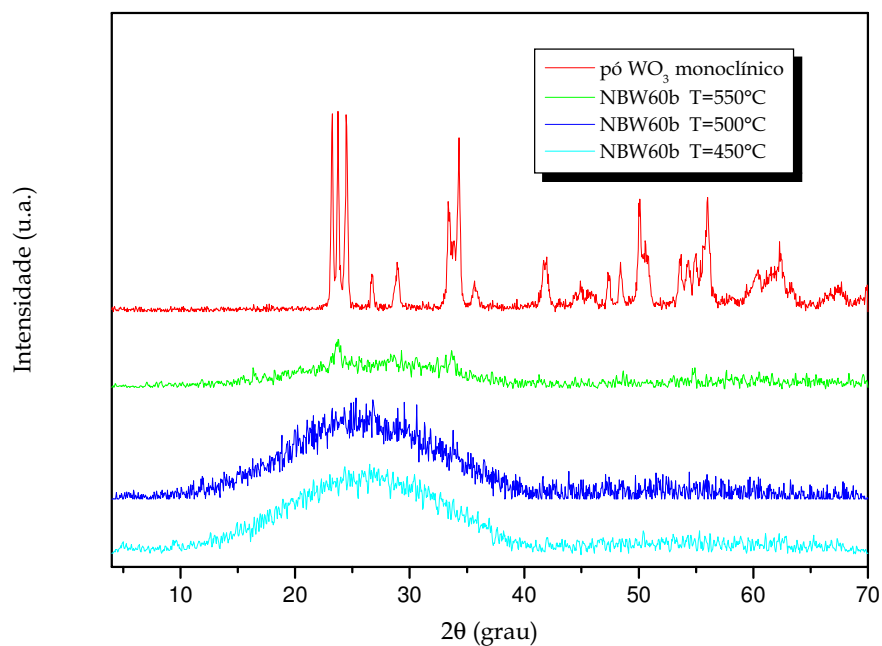


**Figura 46:** Evolução das fases cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico em forno de DSC do filme NBW60b.

Através da figura 46 é possível visualizar que fases cristalinas começam a ser formadas em 550°C, pois picos de difração começam a aparecer nesta temperatura. Mas, há dificuldades para identificação das fases cristalinas que estão em formação, devido à baixa intensidade dos picos de difração presentes. A figura 47 mostra o difratograma de raios X com as possíveis fases cristalinas identificadas.

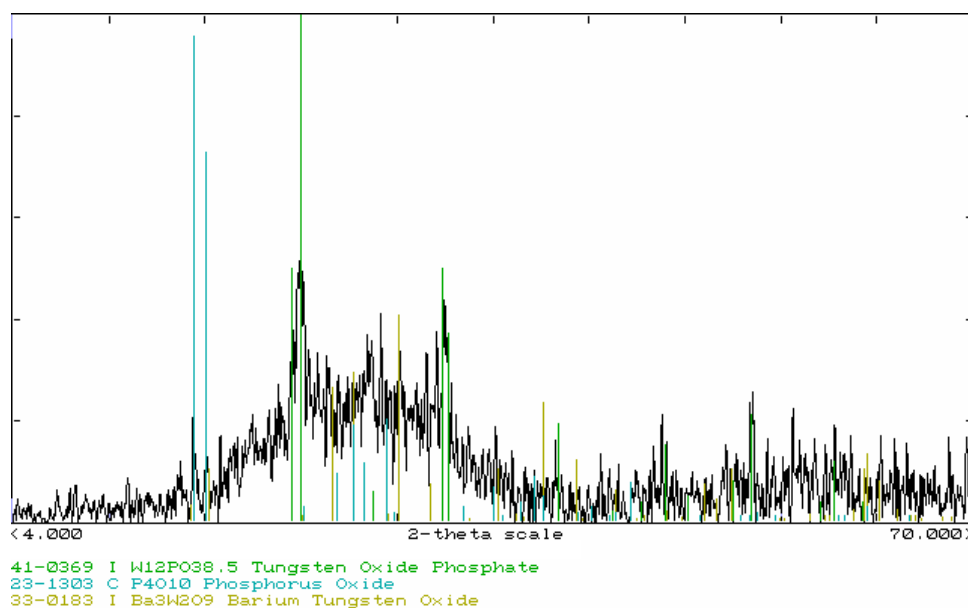


**Figura 47:** Difratoograma de raios X do filme NBW60b tratado a 550°C por 120 minutos em forno de DSC, com fluxo de N<sub>2</sub>.

De acordo com a figura 47, observou-se que várias fases cristalinas foram identificadas e que não houve formação da fase cristalina WO<sub>3</sub>, verificada no filme tratado termicamente em forno aberto com atmosfera não controlada. Com isso, percebeu-se que a atmosfera de ar contribui para a formação da fase cristalina WO<sub>3</sub>, devido à presença do oxigênio. É importante destacar que os filmes preparados com WO<sub>3</sub> são deficientes em íons O, existem vacâncias oriundas da própria preparação dos óxidos em geral.

#### 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura fornece uma imagem altamente magnificada do material que permite visualizar os detalhes da superfície da amostra.

Assim, foi possível identificar as mudanças topográficas ocorridas após os tratamentos térmicos realizados nos filmes para possível cristalização.

A figura 48 mostra a topografia do filme NBW40 após os tratamentos térmicos a 500°C e 600°C.

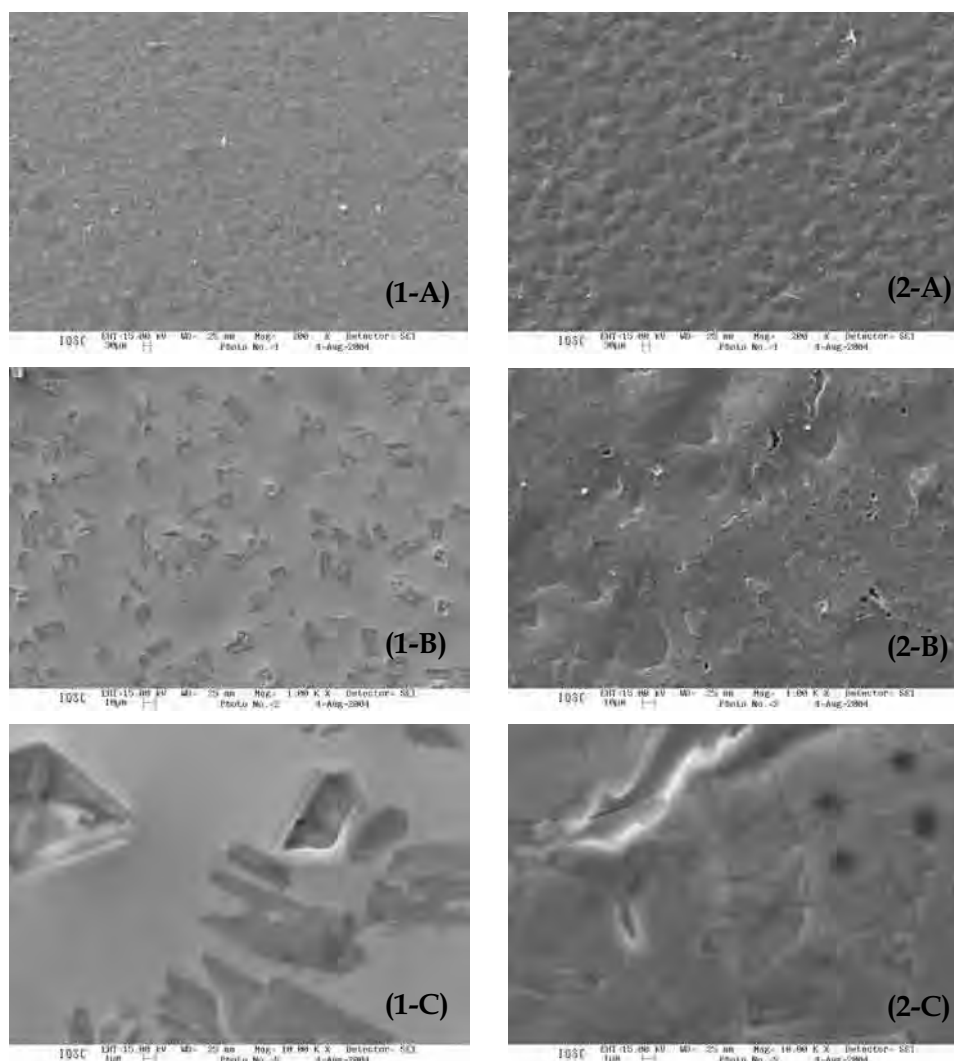


**Figura 48:** Micrografias da superfície do filme NBW40 após tratamentos térmicos a 500°C (1) e 600°C (2): aumento de 200x (A), 1000x (B) e 10000x (C).

Pode-se visualizar através das micrografias apresentadas na figura 48 a presença de cristais com tamanhos maiores que 10µm após tratamento térmico a

500°C. Pode-se notar grandes mudanças na superfície dos filmes tratados. Observou-se que a superfície se tornou rugosa, indicando possivelmente a fusão do filme a 600°C.

A figura 49 mostra as micrografias da superfície dos filmes NBW60b tratados termicamente em forno convencional (sistema aberto) em diferentes temperaturas.

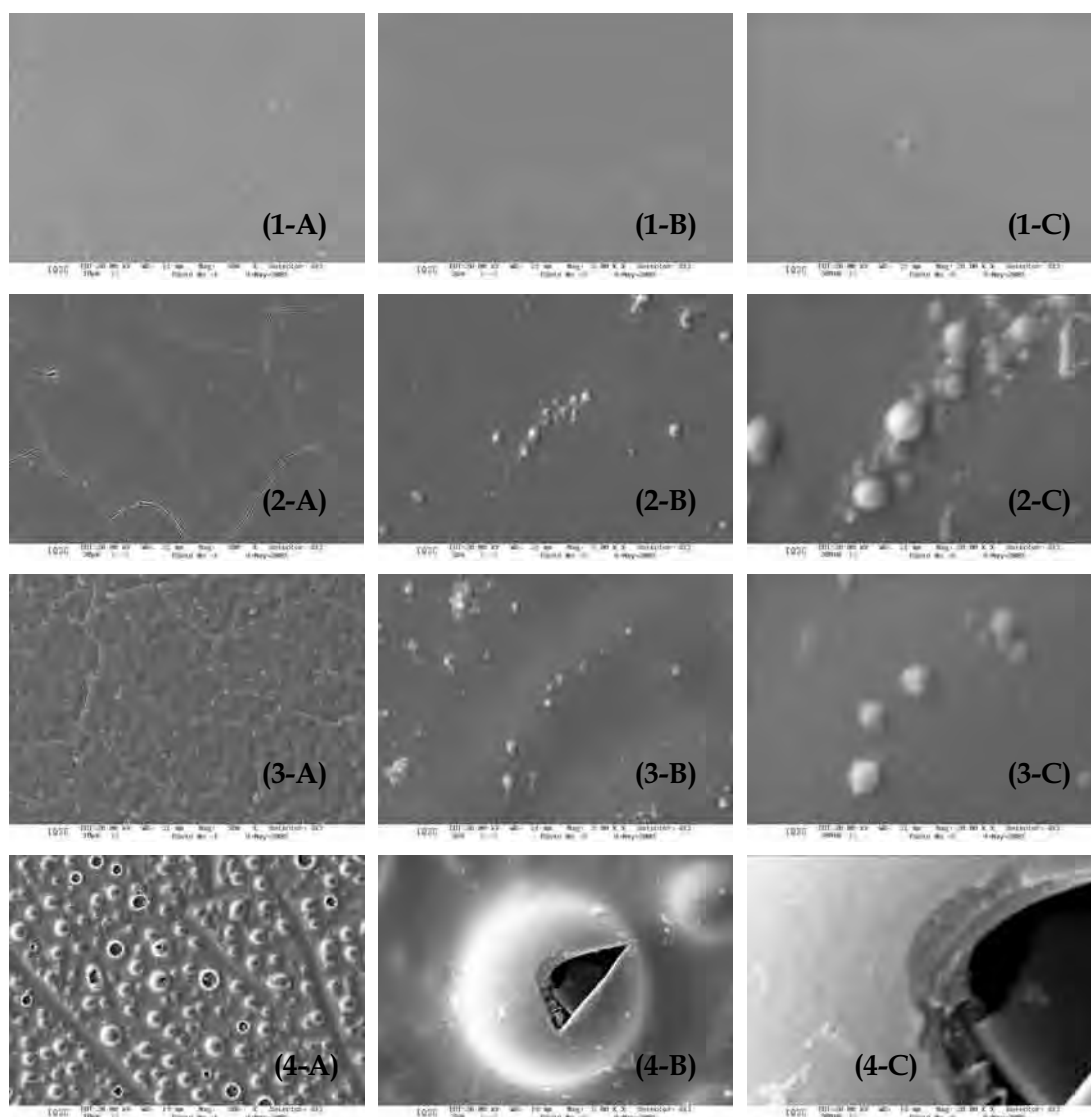


**Figura 49:** Micrografias da superfície dos filmes NBW60b após tratamentos térmicos a 400°C (1), 450°C (2), 500°C (3) e 550°C (4): aumento de 500x (A), 5000x (B) e 20000x (C).



Comparando os tratamentos térmicos realizados a 500 e 550°C, observou-se a presença de quantidades e tamanhos maiores de cristais (até 2µm) nos filmes tratados a 550°C.

A partir das micrografias apresentadas em relação aos tratamentos térmicos, observou-se uma grande influência da atmosfera na superfície desses filmes durante o tratamento térmico, visto que o oxigênio favorece a formação de cristais WO<sub>3</sub>.

## 5 CONCLUSÕES

Filmes contendo baixa concentração de  $\text{WO}_3$  e com boa aderência foram obtidos. Esses são instáveis, sofrem alterações em relação à sua coloração em função das mudanças externas, como exemplo, a umidade do ar. Através de estudos utilizando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível realizar o estudo do mecanismo da mudança de coloração. Tratamentos térmicos realizados nesses filmes proporcionaram a formação de diversas fases cristalinas, dificultando a identificação das mesmas, mas pode-se verificar que em  $600^\circ\text{C}$ , ocorre a fusão dos mesmos.

Filmes estáveis, com boa aderência e contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$  foram preparados. Parâmetros de evaporação e metodologia de limpeza dos substratos foram fatores essenciais na obtenção desses filmes.

Os filmes preparados são amorfos aos raios X e possuem espessura uniforme que contribui para as aplicações em óptica.

Através da espectroscopia de espalhamento Raman foi possível identificar a evolução estrutural de incorporação de  $\text{WO}_3$ , mostrando que com o aumento da concentração de  $\text{WO}_3$  ocorre polimerização de cadeias W-O-W.

A partir da espectroscopia de absorção de raios X (XANES), verificou-se a presença de octaedros distorcidos na estrutura dos filmes contendo altas concentrações de tungstênio.

Filmes incolores contendo altas concentrações de  $\text{WO}_3$  foram obtidos a partir de tratamentos térmicos realizados a  $375^\circ\text{C}$  por 2h em sistema aberto, possibilitando um melhor estudo das suas propriedades ópticas. Logo, esses filmes são termocrômicos.

Através da técnica de espectroscopia de linhas escuras (m-lines), os modos guiados e os índices de refração dos filmes incolores foram determinados, possibilitando aplicações como dispositivos ópticos (guias de onda).

Os tratamentos térmicos controlados dos filmes que contém 60% de  $\text{WO}_3$  apresentam cristais da ordem de  $1,5\mu\text{m}$ . Através da difração de raios X, identificou-se que é possível cristalizar somente a fase de  $\text{WO}_3$ , possibilitando o aumento das propriedades ópticas não lineares.

## 6 PERSPECTIVAS

- ❖ Caracterização óptica para medidas dos efeitos não lineares nos filmes;
- ❖ Desenvolvimento da metodologia para um melhor controle da cristalização homogênea. Emprego de agentes nucleantes, tais como, Ag, Au, TiO<sub>2</sub>;
- ❖ Avaliar o mecanismo de nucleação e crescimento em função do teor de água;
- ❖ Empregar a técnica de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) para quantificar o teor e os estados de oxidação do tungstênio;
- ❖ Realizar o estudo de ressonância magnética nuclear de fósforo e sódio;
- ❖ Realizar o estudo de ressonância paramagnética eletrônica (EPR: Electron Paramagnetic Resonance) do padrão sintetizado W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>.

## 7 REFERÊNCIAS

- 1 PASCAL, P. (Comp.). **Nouveau traité de chimie minérale**. Paris: Masson et Cie, 1959. t. 14.
- 2 TANISAKI, S. On the phase transition of tungsten trioxide below room temperature. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 15, n. 4, p. 566-573, 1960.
- 3 WOODWARD, P. M.; SLEIGHT, A. W.; VOGT, T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 56, n. 10, p. 1305-1315, Oct. 1995.
- 4 SALJE, E. K. H.; REHMANN, S.; POBELL, F.; MORRIS, D.; KNIGHT, K. S.; HERRMANNSDORFER, T.; DOVE, M. T. Crystal structure and paramagnetic behaviour of epsilon-WO<sub>3-x</sub>. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 9, n. 31, p. 6563-6577, Aug. 1997.
- 5 SALJE, E. Structure phase-transitions in system WO<sub>3</sub>-NaWO<sub>3</sub>. **Ferroelectrics**, v. 12, n. 1-4, p. 215-217, 1976.
- 6 LOOPSTRA, B. O.; BOLDRINI, P. Neutron diffraction investigation of WO<sub>3</sub>. **Acta Crystallogr.**, v. 21, n. 1, p. 158-162, July 1966.
- 7 LOOPSTRA, B. O.; RIETVELD, H. M. Further refinement of structure of WO<sub>3</sub>. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.**, v. B25, n. 7, p. 1420-1421, July 1969.
- 8 KEHL, W. L.; HAY, R. G.; WAHL, D. The structure of tetragonal tungsten trioxide. **J. Appl. Phys.**, v. 23, n. 2, p. 212-215, Feb. 1952.
- 9 SALJE, E. The orthorhombic phase of WO<sub>3</sub>. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.**, v. B33, n. 2, p. 574-577, Feb. 1977.

- 10 DURRANI, S. M. A.; KHAWAJA, E. E.; SALIM, M. A.; AL-KUHAILI, M. F.; AL-SHUKRI, A. M. Effect of preparation conditions on the optical and thermochromic properties of thin films of tungsten oxide. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 71, n. 3, p. 313-325, Feb. 2002.
- 11 PADMANABHAN, K. R. Ion beam analysis of electrochromic and thermochromic oxide films. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B**, v. 219-220, p. 942-946, June 2004.
- 12 WANG, X. G.; JANG, Y. S.; YANG, N. H.; WANG, Y. M.; YUAN, L.; PANG, S.J. Structure-property relationships in electrochromic WO<sub>3</sub> films deposited by reactive sputtering. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 63, n. 2, p. 197-205, July 2000.
- 13 GRANQVIST, C. G. Electrochromism and smart window design. **Solid State Ionics**, v. 53-56, p. 479-489, July 1992.
- 14 BATCHELOR, R. A.; BURDIS, M. S.; SIDDLE, J. R. Electrochromism in sputtered WO<sub>3</sub> thin films. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, n. 3, p. 1050-1055, Mar. 1996.
- 15 SCARMINIO, J. Stress in photochromic and electrochromic effects on tungsten oxide film. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 79, n. 3, p. 357-368, Sept. 2003.
- 16 BECHINGER, C.; BURDIS, M. S.; ZHANG, J. G. Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films. **Solid State Commun.**, v. 101, n. 10, p. 753-756, Mar. 1997.
- 17 BECHINGER, C.; EBNER, D.; HERMINGHAUS, S.; LEIDERER, P. The dynamics of the photochromic effect in tungsten trioxide. **Solid State Commun.**, v. 89, n. 3, p. 205-207, Jan. 1994.
- 18 BANGE, K. Colouration of tungsten oxide films: a model for optically active coatings. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 58, n. 1, p. 1-131, May 1999.
- 19 DEB, S. K. A novel electrophotographic system. **Appl. Opt. Suppl.**, v. 3, p. 192-195, 1969.

- 20 BECHINGER, C.; WIRTH, E.; LEIDERER, P. Photochromic coloration of  $\text{WO}_3$  with visible light. **Appl. Phys. Lett.**, v. 68, n. 20, p. 2834-2836, May 1996.
- 21 YANG, Y. A.; CAO, Y. W.; CHEN, P.; LOO, B. H.; YAO, J. N. Visible-light photochromism in electrolytically pretreated  $\text{WO}_3$  thin films. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 59, n. 9, p. 1667-1670, Sept. 1998.
- 22 FLEISCH, T. H.; MAINS, G. J. An XPS study of the UV reduction and photochromism of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$ . **J. Chem. Phys.**, v. 76, n. 2, p. 780-786, 1982.
- 23 YAO, J. N.; LOO, B. H.; FUJISHIMA, A. A study of the photochromic properties of  $\text{MoO}_3$  thin-films. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 94, n. 1, p. 13-17, Jan. 1990.
- 24 GAVRILYUK, A. I. Photochromism in  $\text{WO}_3$  thin films. **Electrochim. Acta**, v. 44, n. 18, p. 3027-3037, May 1999.
- 25 KIKUCHI, E.; IIDA, K.; FUJISHIMA, A.; ITOH, K. Photochromism and photoelectrochemistry of amorphous and polycrystalline  $\text{WO}_3$  films. **J. Electroanal. Chem.**, v. 351, n. 1-2, p. 105-114, June 1993.
- 26 OLIVEIRA, S. C. de; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. de. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.
- 27 DEB, S. K.; CHOPOORIAN, J. A. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. **J. Appl. Phys.**, v. 37, n. 13, p. 4818-4825, Dec. 1966.
- 28 GRANQVIST, C. G. Electrochromics tungsten oxide films: review of progress 1993-1998. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 60, n. 3, p. 201-262, Jan. 2000.
- 29 KIMURA, Y.; KAITO, C. Characteristic crystal growth from amorphous  $\text{WO}_3$  film by vacuum heating. **J. Cryst. Growth**, v. 250, p. 450-457, 2003.

30 LEFTHERIOTIS, G.; PAPAEFTHIMIOU, S.; YIANOULIS, P. The effect of water on the electrochromic properties of WO<sub>3</sub> films prepared by vacuum and chemical methods. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 83, n. 1, p. 115-124, June 2004.

31 LEFTHERIOTIS, G.; PAPAEFTHIMIOU, S.; YIANOULIS, P.; SIOKOU, A. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO<sub>3</sub> films. **Thin Solid Films**, v. 384, p. 298-306, 2001.

32 POIRIER, G. **Nouveaux verres à base d'oxyde de tungstène**. 2003. 68 p. Thèse (Doctorat) – Université de Rennes I, Rennes, 2003.

33 FALCÃO-FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; ACIOLI, L. H.; POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; BOUDEBS, G.; POULAN, M. Nonlinear optical properties of tungstate fluorophosphate glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 96, n. 5, p. 2525-2529, Sept. 2004.

34 PORIER, G.; ARAUJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limitiers. **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 12, p. 10221-10223, June 2002.

35 SHALTOUT, I.; TANG, Y. I.; BRAUNSTEIN, R.; SHAISHA, E. E. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 57, n. 9, p. 1223-1230, Sept. 1996.

36 DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M.; DIMITRIEV, Y. IR-spectral study of the effect of WO<sub>3</sub> on the structure of tellurite glass. **Monatsh. Chem.**, v. 115, n. 8-9, p. 987-991, 1984.

37 SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OGAWA, S. Structural study of WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 176, n. 2-3, p. 105-115, Nov. 1994.

38 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 54, p. 3841-3851, Oct. 1932.

39 GEORGE, J. **Preparation of thin films**. New York: Marcel Dekker, 1992. 374 p.

- 40 MORITA, T. **Manual de soluções, reagentes e solventes:** padronização, preparação, purificação. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. 627 p.
- 41 BACH, H.; KRAUSE, D. **Thin films on glass.** New York: Springer, 1997. 404 p. (Schott series on glass and glass ceramics).
- 42 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.** 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1969. part 2.
- 43 CAILLET, P.; SAMAGNE, P. Étude des monomolybdates et monowolframates alcalins anhydres par spectroscopie infrarouge et raman. **J. Mol. Struct.**, v. 4, n. 2-4, p. 191-201, 1969.
- 44 NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. **J. Chem. Physics**, v.71 n. 7, p. 2739-2747, Oct. 1979.
- 45 STRANFORD, G. T.; CONDRADE, R. A.; CORNILSEN, B.C. The Raman spectrum of  $\alpha$ -zinc pyrophosphate. **J. Molec. Struct.**, v. 73, n. 1, p. 231-234, Apr. 1981.
- 46 POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy. **J. Solid State Chem.**, v. 178, n. 5, p. 1533-1538, May 2005.
- 47 AUGSBURGER, M. S.; PEDREGOSA, J. C. Vibrational investigation of isolated molybdate and tungstate ions with large cations in condensed lattices. **J. Physics Chem. Solids**, v. 56, n. 8, p. 1081-1084, Aug. 1995.
- 48 CHOWDARI, B. V. R.; TAN, K. L.; CHIA, W. T. Raman and X-ray photoelectron spectroscopic studies of lithium phosphotungstate glasses. **Solid State Ionics**, v. 53-56, p. 1172-1178, July 1992.
- 49 BALERNA, A.; BERNIERI, E.; BURATTINI, E.; KUZMIN, A.; LUSIS, A.; PURANS, J.; CIKMACH, P. XANES studies of  $\text{MeO}_3\text{-X}$  (Me = W, Re, Ir) crystalline and amorphous oxides. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A**, v. 308, n. 1-2, p. 240-242, Oct. 1991.

- 50 HORSLEY, J. A.; WACHS, I. E.; BROWN, J. M.; VIA, G. H.; HARDCASTLE, F. D. Structure of surface tungsten-oxide species in the  $\text{WO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  supported oxide system from X-ray absorption near-edge spectroscopy and Raman-spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 91, n. 15, p. 4014-4020, July 1987.
- 51 GALVÃO, J. R.; SCARMINIO, J. Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições. **Quím. Nova**, v. 26, n. 4, p. 488-492, jul. 2003.
- 52 GRANQVIST, C. G. Tungsten oxide films: ultraviolet absorption and semiconductor bandgap. In: \_\_\_\_\_. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam : Elsevier, 1995. cap. 8, p. 139-146.

## 8 BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

AGRAWAL, A.; CRONIN, J. P.; ZHANG, R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 31, p. 9-21, 1993.

ANTONAIA, A.; POLICHETTI, T.; ADDONIZIO, M. L.; APREA, S.; MINARINI, C.; RUBINO, A. Structural and optical characterization of amorphous and crystalline evaporated WO<sub>3</sub> layers. **Thin Solid Films**, v. 354, p. 73-81, 1999.

ANTONAIA, A.; SANTORO, M. C.; FAMELI, G.; POLICHETTI, T. Transport mechanism and IR structural characterization of evaporated amorphous WO<sub>3</sub> films. **Thin Solid Films**, v. 426, p. 281-287, 2003.

BADILESCU, S.; ASHRIT, P. V. Study of sol-gel prepared nanostructured WO<sub>3</sub> thin films and composites for electrochromic applications. **Solid State Ionics**, v. 158, p. 187-197, 2003.

BARRECA, D.; BOZZA, S.; CARTA, G.; ROSSETTO, G.; TONDELLO, E.; ZANELLA, P. Structural and morphological analyses of tungsten oxide nanophasic thin films obtained by MOCVD. **Surf. Sci.**, v. 532-535, p. 439-443, 2003.

CHATTEN, R.; CHADWICK, A. V.; ROUGIER, A.; LINDAN, P. J. D. The oxygen vacancy in crystal phases of WO<sub>3</sub>. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 8, p. 3146-3156, 2005.

GESHEVA, K.; SZEKERES, A.; IVANOVA, T. Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 76, p. 563-576, 2003.

GILLET, M.; LEMIRE, C.; GILLET, E.; AGUIR, K. The role of surface oxygen vacancies upon WO<sub>3</sub> conductivity. **Surf. Sci.**, v. 532-535, p. 519-525, 2003.

GILLET, M.; MASEK, K.; GILLET, E. Structure of tungsten oxide nanoclusters. **Surf. Sci.**, v. 566-568, p. 383-389, 2004.

KANEKO, H.; MIYAKE, K.; TERAMOTO, Y. Preparation and properties of reactively sputtered tungsten oxide films. **J. Appl. Phys.**, v. 53, n. 4, p. 3070-3075, Apr. 1982.

KARAZHANOV, S. Z.; ZHANG, Y.; WANG, L. W.; MASCARENHAS, A.; DEB, S. Resonant defects states and strong lattice relation of oxygen vacancies in WO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 68, p. 233204-1 – 233204-4, 2003.

LEE, S.; CHEONG, H. M.; TRACY, C. E.; MASCARENHAS, A.; BENSON, D. K.; DEB, S. K. Raman spectroscopic studies of electrochromic a-WO<sub>3</sub>. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3111-3115, 1999.

LEGORE, L. J.; LAD, R. J.; MOULZOLF, S. C.; VETELINO, J. F.; FREDERICK, B. G.; KENIK, E. A. Defects and morphology of tungsten trioxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 406, p. 79-86, 2002.

LU, Y. F.; QIU, H. Laser coloration and bleaching of amorphous WO<sub>3</sub> thin film. **J. Appl. Phys.**, v. 88, n. 2, p.1082-1087, July 2000.

MIYAKE, K.; KANEKO, H.; SANO, M.; SUEDOMI, N. Physical and electrochromic properties of the amorphous and crystalline tungsten oxide thick films prepared under reducing atmosphere. **J. Appl. Phys.**, v. 55, n. 7, p. 2747-2751, Apr. 1984.

MONTEIRO, A.; COSTA, M. F.; ALMEIDA, B.; TEIXEIRA, V.; GAGO, J.; ROMAN, E. Structural and optical characterization of WO<sub>3</sub> deposited on glass and ITO. **Vacuum**, v. 64, p. 287-291, 2002.

NANBA, T.; YASUI, I. X-ray diffraction study of microstructure of amorphous tungsten trioxide films prepared by electron beam vacuum evaporation. **J. Solid State Chem.**, v. 83, p. 304-315, 1989.

NIKlasson, G. A.; BERGGREN, L.; LARSSON, A. Electrochromic tungsten oxide: the role of defects. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 84, p. 315-328, 2004.

OZKAN, E.; LEE, S.; TRACY, C. E.; PITTS, J. R.; DEB, S. K. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 79, p. 439-448, 2003.

RAUH, R. D. Electrochromic windows: an overview. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3165-3176, 1999.

SINHA, A.K.; SMITH, T. E.; SHENG, T. T.; AXELROD, N. N. Control of resistivity, microstructure, and stress in electron beam evaporated tungsten films. **J. Vac. Sci. Technol., A**, v. 10, n. 3, p. 436-444, May/June 1973.

SUN, M.; XU, N. Nanocrystalline tungsten oxide thin film: preparation, microstructure, and photochromic behavior. **J. Mater. Res.**, v. 15, n. 4, p. 927-933, Apr. 2000.

TAURINO, A.; CATALANO, M.; RELLA, A.; SICILIANO, P.; WLODARSKI, W. Structural and optical properties of molybdenum-tungsten mixed oxide thin films deposited by sol-gel technique. **J. Appl. Phys.**, v. 93, n. 7, p. 3816-3822, Apr. 2003.

TRITTHART, U.; GEY, W.; GAVRILYUK, A. Nature of the optical absorption band in amorphous  $H_xWO_3$  thin films. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3039-3049, 1999.

WIJS, G. A. de; GROOT, R. A. Structure and electronic properties of amorphous  $WO_3$ . **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 60, n. 24, p. 16463-16474, Dec. 1999.

WONG, H. Y.; ONG, C. W.; KWOK, R. W. M.; WONG, K. W.; WONG, S. P.; CHEUNG, W. Y. Effects of ion beam bombardment on electrochromic tungsten oxide films studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford back-scattering. **Thin Solid Films**, v. 376, p. 131-139, 2000.