

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

EMANUELLE FERREIRA THOMAZINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS TERMOCRÔMICOS  
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA  
2015

EMANUELLE FERREIRA THOMAZINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS TERMOCRÔMICOS  
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

Projeto de trabalho de conclusão de curso  
apresentado à disciplina TCC2 do curso de  
Engenharia de Materiais da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Florian  
Coorientador: Prof. Dr. Marco A. T. da Silva

LONDRINA

2015



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia de Materiais



## TERMO DE APROVAÇÃO

### Síntese e caracterização de óxidos termocrômicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Por

**Emanuelle Ferreira Thomazini**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 16 de Novembro de 2015 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

---

(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Lucas Freitas Berti  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Marcio Florian  
(UTFPR)  
Orientador

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. De Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo em minha vida, incluindo essa oportunidade que me trouxe experiências únicas.

Sou extremamente grata aos meus pais, Mario e Aparecida, por tudo que fizeram por mim, por todo apoio, conselhos, incentivo e alguns sacrifícios. A minha irmã Grazielle por me ajudar nos momentos tensos durante essa etapa.

Obrigada a todos meus amigos, que fizeram desses anos muitos melhores do que eu podia imaginar. Por todas as ajudas, por todas as madrugadas de estudos, por todos os risos de desespero e por todo apoio que me deram.

Ao Prof. Dr. Marco A. T. da Silva pela orientação nos trabalhos dos últimos anos, por me encaminhar pra área de pesquisas, pela confiança depositada e em especial pela orientação neste trabalho. Sou grata também a todos profissionais que compartilharam conhecimento no decorrer do curso.

A todo corpo discente de Engenharia de Materiais da UTFPR-LD, sempre dispostos a ajudar e ensinar. Em especial ao Prof. Dr. Marcio Florian, por aceitar desenvolver este trabalho, pela orientação, paciência, dicas, ajudas e indicações.

## RESUMO

THOMAZINI, E. F., 2015. 41 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso. Síntese e caracterização de óxidos termocrômicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

O termocromismo é um efeito presente em diversos materiais, como os óxidos de vanádio (V), tungstênio e titânio, os quais apresentam em determinada temperatura uma transição isolante-metal e assim alteram suas propriedades com mudança de fase. Neste trabalho foi estudado a viabilidade destes óxidos na fabricação de dispositivos optoeletrônicos contendo as propriedades de termocromismo. Os óxidos foram sintetizados via úmida e depositados em vidros com e sem ITO (óxido de índio dopado com estanho) por *spin-coating* e caracterizados por difração de raios X, transmitância e medida de resistividade superficial pelo método de quatro pontas. As caracterizações indicaram a formação dos filmes esperados, porém finos. Também possibilitaram avaliar as diferenças entre as configurações estudadas e como o termocromismo ocorre entre eles. As amostras contendo  $V_2O_5$  apresentaram maior eficiência que as amostras de  $WO_3$ , porém não o suficiente para confecção de dispositivos optoeletrônicos.

**Palavras-chave:** Termocromismo. Óxidos de metais de transição. Dispositivos.

## ABSTRACT

THOMAZINI, E. F., 2015. 41 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso. Synthesis and characterization of thermochromic oxides for application in optoelectronics devices. – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

The thermochromism effect is present in various materials such as oxides of vanadium (V), tungsten and titanium, which have in a certain temperature a metal-insulator transition and thus change its properties with phase change. This study investigated the feasibility of these oxides in the manufacture of optoelectronic devices containing the properties of thermochromism. The oxides were synthesized by wet route and deposited in glasses with and without ITO (indium oxide doped with tin) by spin-coating and characterized by X-ray diffraction, transmittance and the surface resistivity measured by the four points probe. The characterizations indicated the formation of the expected film, but thin film. Also was possible to evaluate the differences between the studied configurations and as the thermochromism occurs between them. Samples containing  $V_2O_5$  showed greater efficiency that samples of  $WO_3$ , but not enough for making optoelectronic devices.

**Key-words:** Thermochromism. Transition metal oxides. Devices.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura e mecanismo de janelas termocrômicas. Fonte – Adaptado de ZONGTAO, GAO, & CHEN (2011).....	9
Figura 2 - Efeito termocrômico em janela.....	9
Figura 3 - Estrutura monoclinica do trióxido de tungstênio .....	13
Figura 4 - Estrutura ortorrômbica do trióxido de tungstênio .....	13
Figura 5 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio .....	14
Figura 6 - Estrutura ortorrômbica do pentóxido de vanádio .....	15
Figura 7 - Distâncias entre as ligações V-O no $V_2O_5$ .....	15
Figura 8 - Esquema da técnica de deposição spin-coating.....	17
Figura 9 - Representação esquemática do ensaio de quatro pontas .....	18
Figura 10 - Difração de Raios X para óxido de vanádio em temperatura ambiente ..	19
Figura 11 - Difração de Raios X para óxido de vanádio em 285 °C .....	20
Figura 12 - Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de vanádio e titânio em temperatura ambiente.....	20
Figura 13 - Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de vanádio e titânio em 285 °C.....	21
Figura 14 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de vanádio em temperatura ambiente.....	21
Figura 15 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de vanádio em 285 °C.....	22
Figura 16 – Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de vanádio e óxido de titânio em temperatura ambiente.....	23
Figura 17 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de vanádio e óxido de titânio em 285 °C.....	23
Figura 18 – Difração de Raios X para amostra com camada de óxido de tungstênio em temperatura ambiente .....	24
Figura 19 – Difração de Raios X para amostra com camada de óxido de tungstênio em 350 °C .....	25
Figura 20 – Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de tungstênio e titânio em temperatura ambiente.....	25

Figura 21 - Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de tungstênio e titânio em 350 °C.....	26
Figura 22 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de tungstênio em temperatura ambiente.....	27
Figura 23 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de tungstênio em 350 °C.....	27
Figura 24 – Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de tungstênio e óxido de titânio em temperatura ambiente.....	28
Figura 25 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de tungstênio e óxido de titânio em 350 °C.....	28
Figura 26 - Espectro Luz Visível.....	29
Figura 27 - Espectro de transmitância (a) Vidro / $V_2O_5$ ; (b) Vidro / $V_2O_5$ / $TiO_2$ ; (c) Vidro / ITO / $V_2O_5$ ; (d) Vidro / ITO / $V_2O_5$ / $TiO_2$ .....	29
Figura 28 - Espectro de transmitância (a) Vidro / $WO_3$ ; (b) Vidro / $WO_3$ / $TiO_2$ ; (c) Vidro / ITO / $WO_3$ ; (d) Vidro / ITO / $WO_3$ / $TiO_2$ .....	31



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais tipos de cromismo.....	8
--	---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Medidas de 4 pontas para as amostras contendo óxido de tungstênio sob vidro .....	33
Tabela 2 - Medidas de 4 pontas para as amostras contendo óxido de tungstênio sob vidro/ITO .....	34
Tabela 3 - Medidas de 4 pontas para as amostras contendo óxido de vanádio.....	34

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
1.1 OBJETIVOS.....	11
1.1.1 Objetivo Geral.....	11
1.1.2 Objetivos Específicos .....	11
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>12</b>
2.1 TERMOCROMISMO.....	12
2.2 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO <sub>3</sub> ) .....	12
2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	13
2.4 PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	14
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>16</b>
3.1 SÍNTESE .....	16
3.2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA.....	17
3.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA .....	18
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA .....	18
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>19</b>
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	19
4.2 TRANSMITÂNCIA .....	29
4.3 MEDIDA DE RESISTÊNCIA DE FOLHA .....	33
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>37</b>
<b>APÊNDICE A – Cronograma</b> .....	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A cor é um fator importante em diversas áreas de conhecimento, desde na área alimentícia e ambiental, até no desenvolvimento de novas tecnologias como telas e visores. Cromismo é o termo designado para o efeito de alteração de cor quando o material recebe um estímulo externo, que pode ser dos mais variados. O Quadro 1 apresenta os principais tipos de cromismo.

**Quadro 1 - Principais tipos de cromismo**

<b>Tipos de cromismo</b>	<b>Estímulo envolvido</b>
Electrocromismo	Diferença de potencial
Termocromismo	Temperatura
Fotocromismo	Radiação luminosa
Gasocromismo	Gases redutor/oxidantes
Piezocromismo	Pressão mecânica
Tribocromismo	Atrito
Vapocromismo	Vapor/Aroma
Solvatocromismo	Polaridade do solvente
Ionocromismo	Espécies iônicas

Fonte – EUGENIO (2013).

Alguns materiais apresentam o efeito termocrômico, no qual material responde a uma variação da temperatura com uma alteração de cor, assim, estes materiais são classificados como materiais inteligentes. A mudança na coloração do material ocorre quando é atingida uma temperatura, denominada temperatura crítica ( $T_c$ ) na qual, geralmente, ocorre uma mudança de fase reversível (EUGENIO, 2013).

Existem muitos materiais com essa característica que podem ser classificados quanto ao tipo de material: óxidos de metais de transição, orgânicos e materiais intercalados. (OLIVEIRA, TORRESI e TORRESI, 1999)

Óxidos de metais de transição vêm sendo amplamente estudados para aplicações em sensores, catalisadores e baterias recarregáveis entre outras, devido ao eletrocromismo (ZOPPI e MORTEAN, 1999).

O termocromismo vem sendo explorado industrialmente nos materiais poliméricos nas mais diversas aplicações e mais recentemente surgiram as “janelas

inteligentes”, com a proposta de reduzir o consumo de energia elétrica, onde sua estrutura e mecanismo são apresentados na Figura 1 e a aplicação na Figura 2.

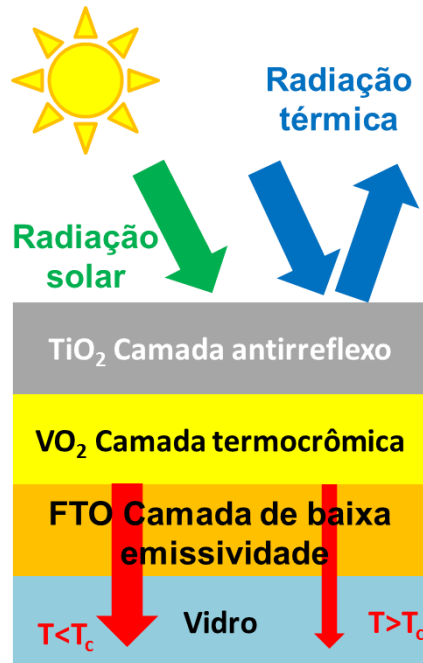


Figura 1 - Estrutura e mecanismo de janelas termocrômicas  
Fonte – Adaptado de ZONGTAO, GAO, & CHEN (2011).



Figura 2 - Efeito termocrômico em janela  
Fonte – ZONGTAO, GAO, & CHEN (2011).

Neste trabalho foi investigado como ocorre o termocrismo nos óxidos de tungstênio, titânio e vanádio, cuja motivação é explorar essa alteração de propriedades para construção de dispositivos optoeletrônicos que respondam em uma faixa de temperatura.

O trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) apresenta estrutura triclinica de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $17\text{ }^\circ\text{C}$ , monoclinica em temperatura ambiente até  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , ortorrômbica ente  $330\text{ }^\circ\text{C}$  e

740 °C, e tetragonal em temperaturas superiores. Em sua fase monoclínica, o material apresenta cor amarela, quando aquecido acima da temperatura de transição da fase monoclínica para ortorrômbica (330 °C) sua cor torna-se laranja escuro (Guidechem). Este óxido foi um dos primeiros materiais no qual se observou o cromismo devido ao seu contraste ser maior que dos demais materiais (OLIVEIRA, TORRESI e TORRESI, 1999).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos materiais mais utilizados em dispositivos por apresentar translucidez quando é depositado na forma de filme fino, também apresenta diversas fases que se modificam em função da temperatura e pressão, as de maior ocorrência são anatase até 800 °C, na qual o material apresenta coloração escura (preto, marrom avermelhado, marrom amarelado, azul escuro, cinza) (BALTAR, SAMPAIO e ANDRADE, 2005) e rutilo até 1855 °C, cuja coloração é avermelhada, ambas fases pertencem ao sistema tetragonal. Também existe a fase brookita deste óxido que apresenta sistema ortorrômbico, porém é metaestável e de difícil síntese (SILVA, 2012).

O pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) tem como temperatura crítica aproximadamente 257 °C, (KANG, KIM, *et al.*, 2011), este material, diferente dos demais, mantém sua estrutura ortorrômbica durante toda faixa de temperatura (NOGUEIRA, 2010), porém a transição isolante-metal faz com que sua coloração varie de amarelo para laranja (CEZAR, 2010).

Este trabalho seguiu o cronograma encontrado no Apêndice A.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de óxidos que apresentam termo e eletrocromismo para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Este trabalho visa:

- Sintetizar óxidos metálicos via úmida;
- Caracterizar opticamente por transmissão para comprovar o termocromismo;
- Caracterizar eletricamente pelo método de quatro pontas para comprovar a transição isolante metal dos materiais;
- Estudar a viabilidade no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos;
- Analisar a influência no termocromismo do  $\text{TiO}_2$  depositado sobre os demais óxidos.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Muitas pesquisas são feitas sobre óxidos metálicos e seus efeitos eletrocromáticos, porém há pouco desenvolvimento desses materiais explorando suas propriedades termocrômicas, que podem ter aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos em contato com uma faixa de temperatura, no caso deste trabalho os óxidos apresentam o efeito entre 250 °C e 350 °C.

Assim, este trabalho justifica-se por melhor compreensão do efeito termocrômico nos óxidos de tungstênio, titânio e vanádio, a fim de explorá-los para fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 TERMOCROMISMO

O primeiro registro de investigação sobre o termocromismo foi em 1871, realizada por Houston que examinou certos sólidos sobre cobre e aqueceu-os com bico de Bunsen observando a mudança reversível na cor. Jesse, em 1962, iniciou os estudos do efeito em materiais orgânicos (JESSE, 1962) e seis anos mais tarde publicou seu trabalho sobre os materiais que não possuíam o efeito reversível. (JESSE, 1968). Apesar de Jesse ser considerado o primeiro a fazer estudos relevantes, existem artigos que o precedem, como Miller e White em 1957 que notaram termocromismo em oxicloreto de vanádio ( $\text{VOCl}_3$ ) (MILLER e WHITE, 1957). Aharoni e colaboradores analisaram o tempo de resposta de filmes de salicideno-anilina a variações bruscas de temperatura (AHARONI, DITKOVSKY, *et al.*, 1963). Bereman e Brubaker investigaram o efeito para complexos de vanádio constatando que todos possuíam coloração amarelada antes do aquecimento (BEREMAN e BRUBAKER JR, 1969).

Atualmente, os estudos feitos sobre termocromismo consistem basicamente na confecção de janelas inteligente para diminuir o gasto com energia elétrica com ambientação de espaços, por exemplo, o gasto com ar-condicionado (BA, BAH, *et al.*, 2014).

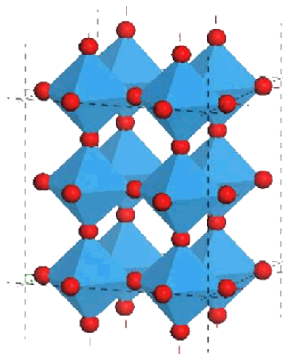
### 2.2 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO ( $\text{WO}_3$ )

O metal de transição tungstênio (W) recebe esse nome devido ao minério que hoje é conhecido como Scheelita, mas antigamente era conhecido como *tung sten* que significa rocha pesada (GRRNWOOD e EARNSHOW, 1997). Esse material apresenta variação do estado de oxidação de +6 a +2, e quando em contato com o oxigênio em condições normais ocorre a formação do trióxido de tungstênio (BOLSONI, 2011).

Em temperatura ambiente tem-se o  $\text{WO}_3$  na forma monoclinica, como apresentada na Figura 3, na qual os átomos do metal estão rodeados por seis átomos de oxigênio formando octaedros unidos pelos vértices. De forma geral, sistemas monoclinicos possuem como parâmetros  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta \neq 90^\circ$ . Os



átomos de oxigênio são representados por esferas vermelhas e em azul tem-se a representação do octaedro, no qual o átomo de tungstênio está no centro.



**Figura 3 - Estrutura monoclinica do trióxido de tungstênio**

**Fonte - Department of Materials Science and Metallurgy of the University of Cambridge.**

Com a elevação da temperatura para 330 °C, a estrutura se rearranja na forma ortorrômbica (Figura 4) na qual os parâmetros são  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ , ou seja, há apenas uma variação em um dos ângulos em relação à estrutura anterior.



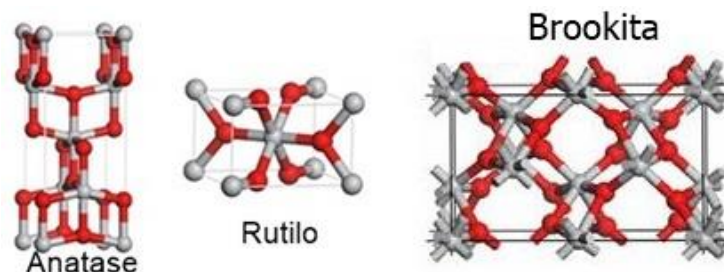
**Figura 4 - Estrutura ortorrômbica do trióxido de tungstênio**

**Fonte – Adaptado de MARQUES, et al. (2015).**

### 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

Titânio é um metal de transição leve e muito utilizado em ligas metálicas devido à sua excelente resistência à corrosão. Seu nome foi dado por Martin Heinrich Klaproth e vem do latim *titans* que segundo a mitologia grega significa filho de Gaia, Terra (PEIXOTO, 2006). Na presença de oxigênio, o metal se liga a dois oxigênios formando o TiO<sub>2</sub>. Este material já é largamente empregado em recobrimentos devido sua característica auto-limpante. E quando empregado em conjunto com os demais óxidos pode ampliar a transmitância combinado ao efeito antirreflexo ou até mesmo variar a coloração (LI, JI, *et al.*, 2013).

Como citado anteriormente, o  $\text{TiO}_2$  em aproximadamente  $800\text{ }^\circ\text{C}$  transforma a fase anatase em rutilo, e em condições especiais a Brookita, cujas estruturas são apresentadas na Figura 5.



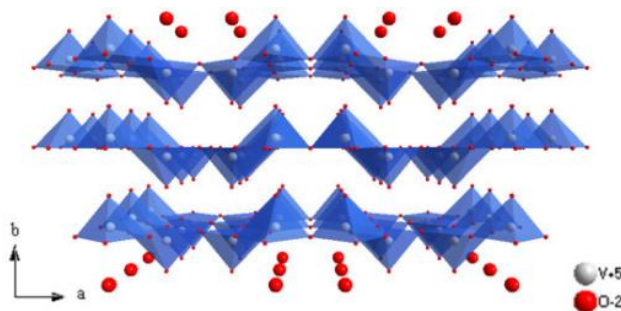
**Figura 5 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio**  
 Fonte – Adaptado de IMGBUDDY.

No sistema tetragonal tem-se que  $a=b \neq c$  e  $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$ , sendo que  $a=b=4,594$  e  $c= 2,959$  para o rutilo e  $a=b= 3,785$  e  $c= 9,514$  para anatase. Quando organizado na forma de anatase os átomos de titânio ficam mais distantes, enquanto que a distância entre Ti e O é menor, além de que nesta fase cada octaedro está em contato com outros 8 octaedros, já na forma rutilo os octaedros estão em contato com outros 10 octaedros (D'ALESIO, 2013).

#### 2.4 PENTÓXIDO DE VANÁDIO ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )

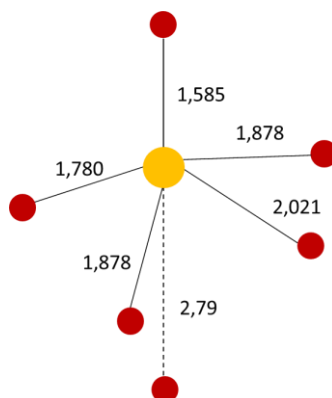
Vanádio é um metal de transição pertencente ao grupo 5 da tabela periódica e foi descoberto em 1801 por André Manuel Rio, porém foi reconhecido como elemento apenas em 1831, quando foi nomeado vanádio devido à grande gama de cores que seus compostos possuíam, fazendo referência à deusa mitológica escandinava *Vandis* (BOLSONI, 2011). A mudança na coloração dos compostos é devido ao vanádio possuir vários estados de oxidação, assim, na presença de oxigênio é possível a formação de  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_9$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sendo o último o mais estável. Para cada óxido, há uma temperatura de cromismo correspondente, sendo  $68^\circ\text{C}$  para o dióxido, o qual mais se aproxima da temperatura ambiente e por isso vem sendo estudado para confecção de janelas inteligentes (EUGENIO, 2013). O óxido de vanádio (V) é que apresenta maior  $T_c$  entre os demais óxidos de vanádio, porém é o mais fácil de ser sintetizado por não precisar de condições específicas para calcinação, como pressão e atmosfera.

A estrutura lamelar ortorrômbica do  $V_2O_5$ , apresentada na Figura 6, unida ao grande potencial *redox* do metal (CEZAR, 2010) permite que ele seja amplamente empregado em dispositivos eletrocromáticos e microbaterias (FERREIRA, 1998).



**Figura 6 - Estrutura ortorrômbica do pentóxido de vanádio**  
Fonte - OPEN I.

Os átomos de vanádio são representados por esferas cinzas e os átomos de oxigênio por esferas vermelhas. Os octaedros são formados por um átomo de vanádio e seis de oxigênio, sendo que cinco destas ligações possuem distância de 1,59-2,02 Å, e o sexto oxigênio está ligado a 2,79 Å, esta orientação é visualizada na Figura 7, na qual os oxigênios são representados por esferas vermelhas e o átomo de vanádio por esfera amarela, sendo que a ligação de maior comprimento é a que une os planos de octaedros (FERREIRA, 1998).



**Figura 7 - Distâncias entre as ligações V-O no  $V_2O_5$**   
Fonte – Adaptado de FERREIRA (1998).

Assim, a célula unitária do óxido de vanádio (V) possui parâmetros de rede  $a=11,510$ ,  $b = 3,563$  Å, e  $c = 4,369$  Å (BEKE, 2011).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE

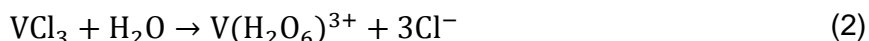
Vidros com e sem camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho) foram utilizados como substratos e foram lavados em ultrassom, primeiramente por acetona durante dezesseis minutos e posteriormente por mais dezesseis minutos em béquer contendo álcool metílico. Os substratos que não foram utilizados imediatamente após a lavagem foram armazenados em béqueres ainda com álcool metílico.

Doze amostras foram feitas para o óxido de tungstênio, sendo seis em vidro e seis em vidro com a camada de ITO. Para a preparação de filme de óxido de tungstênio foi preparada uma solução contendo 1 grama de tungstato de cálcio e 20 mL de ácido clorídrico, ocorrendo a Reação (1).

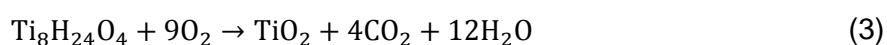


A solução foi mantida sob agitação durante todo o processo de deposição. Para cada substrato foi depositado 100  $\mu\text{L}$  da solução, imediatamente após o preparo da mesma. A deposição foi feita por *spin-coating*, cujo esquema é apresentado na Figura 8, sendo utilizada a rotação de 7300 rpm por um minuto e 8000 rpm por mais um minuto. As amostras foram levadas ao forno para conversão à 300 °C por duas horas, sendo a rampa de aquecimento de 10 °C / min.

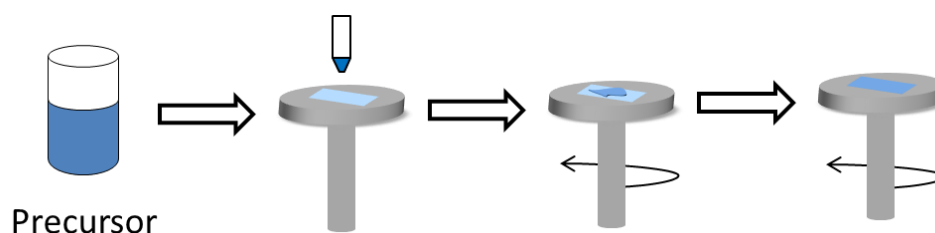
Doze amostras foram preparadas com filme de pentóxido de vanádio, seis sobre vidro e seis sobre vidro com ITO. Para a formação dos filmes partiu-se de uma solução contendo 1 grama de tricloreto de vanádio, 10 mL de água destilada e 0,05 grama de gelatina em pó sem sabor, esta foi adicionada para dar certa viscosidade na solução, o que foi necessário para que ocorresse a fixação no substrato. A reação é apresentada na Reação (2) A solução foi preparada sob agitação e aquecimento de aproximadamente 40 °C. A deposição de 100  $\mu\text{L}$  da solução em cada amostra, também por *spin-coating*, foi realizada com rotação de 6000 rpm por um minuto, seguida de 8000 rotações por minuto por 45 segundos. A conversão foi feita em forno com rampa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 150 °C por uma hora.



Uma terceira solução foi preparada com 15 mL de álcool isopropílico, 0,6 mL de isopropóxido de titânio e 25  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico. 70  $\mu\text{L}$  desta solução foi depositada nas amostras que já continham camadas de outros óxidos, tanto nos substratos com ITO quanto sem ITO. A deposição feita por *spin-coating* tinha como parâmetro 3000 rpm (BOLSONI, 2011) durante um minuto. As amostras foram novamente levadas ao forno com rampa de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  à 200  $^\circ\text{C}$  por um hora. A reação é apresentada como Reação (3).



Para determinação das velocidades de deposição dos filmes de pentóxido de vanádio e trióxido de tungstênio foram testadas diversas rotações até se obter melhor espalhamento dos filmes. O equipamento para deposição dos filmes foi o spinner VTC-100 A da MTI Corporation.



**Figura 8 - Esquema da técnica de deposição spin-coating**  
**Fonte – Adaptado de NASSAR & CIUFFI (2003).**

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

As medidas de Difração de Raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como técnica de ângulo rasante, 6 graus. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 15 a 80  $^\circ$ , com passo angular de 0,0525  $^\circ$ . O tempo de contagem por ponto foi de 60 s. O procedimento foi repetido duas vezes para cada amostra, sendo uma em temperatura ambiente e outra com aquecimento próximo a temperatura crítica.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

A transmitância das amostras foi medida com variação de temperatura em diferentes intervalos, sendo feita no laboratório de óptica e optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina, pelo equipamento Ocean Optics, modelo USB4000.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

O ensaio elétrico foi realizado pelo método quatro pontas, cujo esquema é apresentado na Figura 9, foi realizado para confirmar a transição isolante-metal. Para isso as amostras foram levadas ao forno e aquecidas em 350 °C, as medidas de resistividade foram feitas através do multímetro digital da Tekironix DMM 5-1/2, disponível no container 04 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

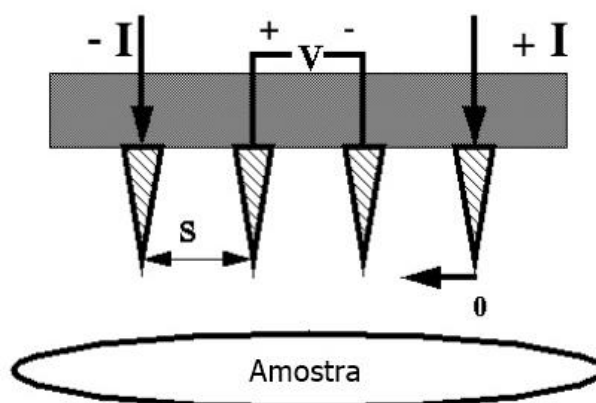


Figura 9 - Representação esquemática do ensaio de quatro pontas  
Fonte - University Of California.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os filmes foram depositados sobre vidro que é um material amorfo, ou seja, não possui estrutura cristalina. Sendo o DRX uma técnica que detecta planos cristalográficos, os espectros obtidos apresentam uma certa quantidade de ruídos, entretanto há a presença de três picos em todos os resultados ( $35,5^\circ$ ,  $38^\circ$  e  $44^\circ$ ), estes são devido a presença de algum material presente na composição do vidro. Uma das dificuldades de realizar DRX para filmes finos é que o equipamento nem sempre detecta o material ali presente, é necessária uma espessura mínima para obtenção de resultados satisfatórios.

Nas Figuras de Figura 10 a Figura 25, são apresentados na parte superior o resultado obtido para o DRX e os picos presentes, já na parte inferior são apresentadas as fichas utilizadas para constatação.

A Figura 10 apresenta o espectro obtido, os picos identificados e as fichas que coincidem com a análise.

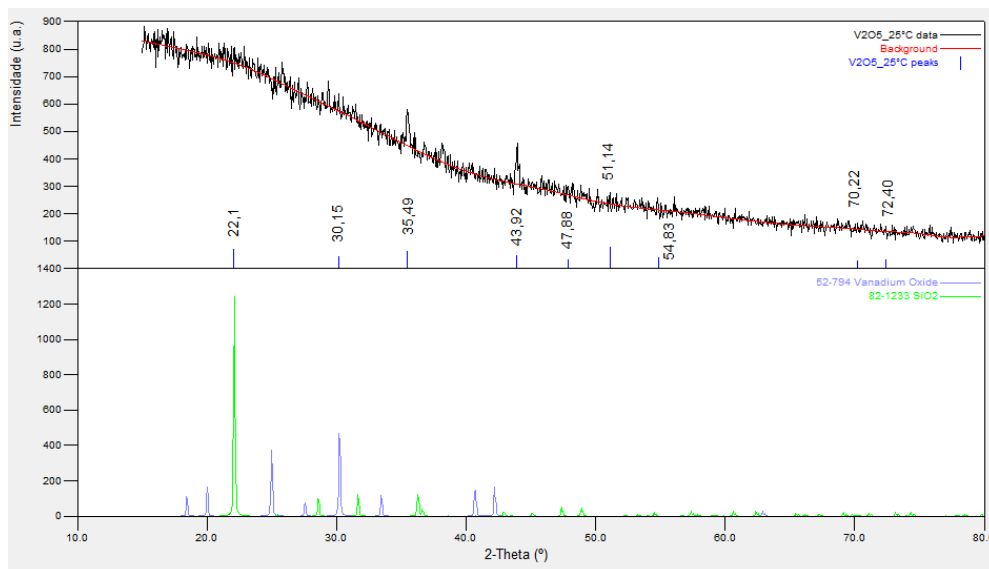
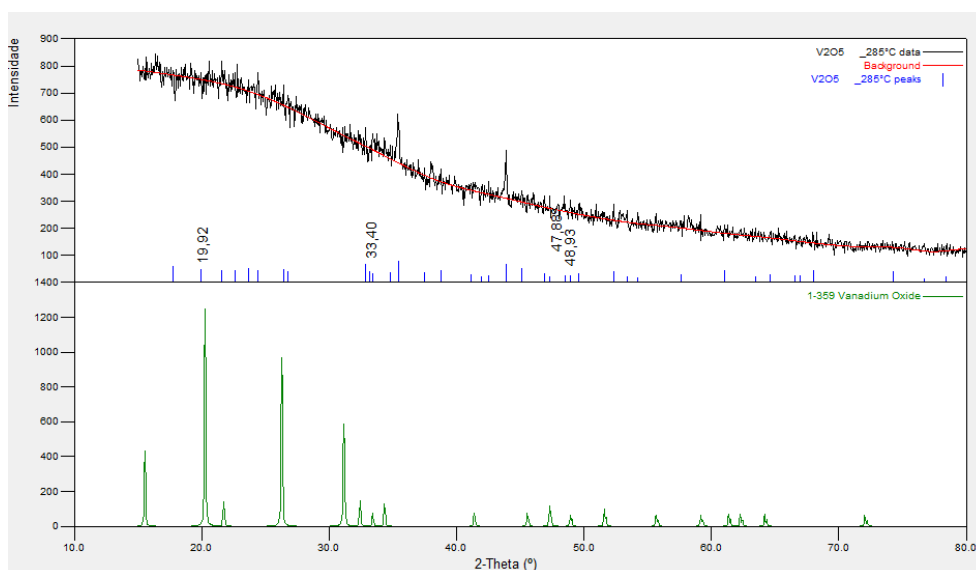


Figura 10 - Difração de Raios X para óxido de vanádio em temperatura ambiente

A presença de  $V_2O_5$  é indicada pela ficha 52 – 794, a qual coincide com o pico em  $30,15^\circ$ .

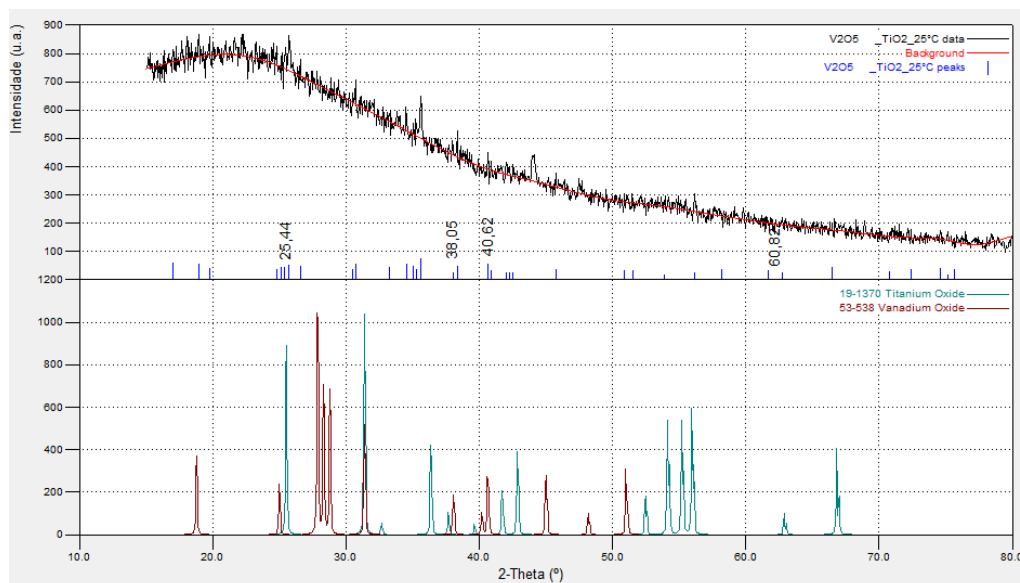
A Figura 11 apresenta o resultado de DRX da mesma amostra, mas aquecida até 285 °C.



**Figura 11 - Difração de Raios X para óxido de vanádio em 285 °C**

A identificação de óxido de vanádio foi feita pela ficha 1-359, a qual coincide com os picos em 19,92°, 33,40°, 47,30° e 48,93°. Segundo a ficha, este material apresenta estrutura ortorrômbica com os parâmetros  $a = 11,48$ ;  $b = 4,36$  e  $c = 3,55$ .

A Figura 12 apresenta o resultado para a amostra com camadas de óxido de vanádio e titânio.

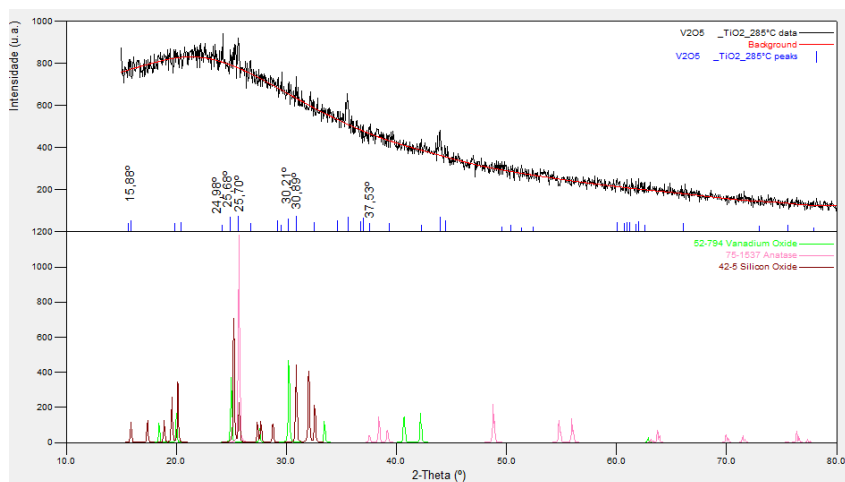


**Figura 12 - Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de vanádio e titânio em temperatura ambiente**



A ficha utilizada para identificar  $\text{TiO}_2$  foi 19 – 1370, sendo que coincidem os picos em  $25,44^\circ$ , e  $60,82^\circ$ , indicando a fase anatase. Outra ficha utilizada para identificação foi a 53 - 538, que consta o pentóxido de vanádio no sistema ortorrômbico, e picos coincidentes em  $38,05^\circ$  e  $40,62^\circ$ .

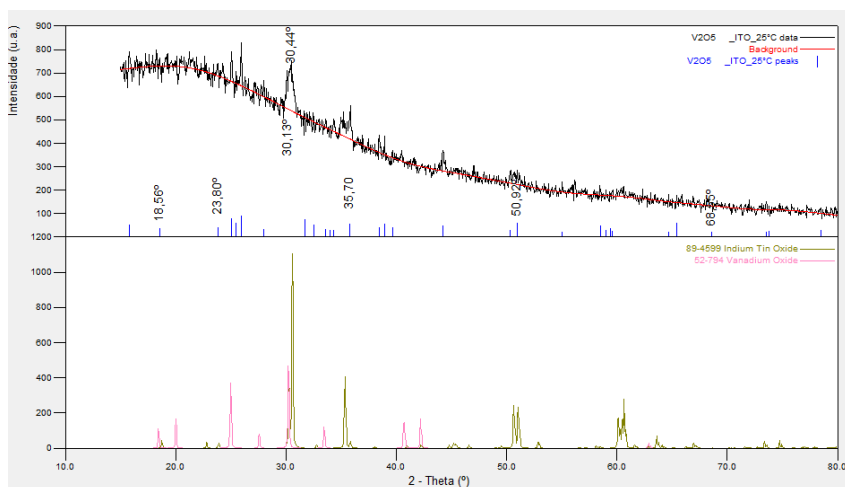
A Figura 13 traz o resultado de DRX para a amostra Vidro –  $\text{V}_2\text{O}_5$  –  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 13 - Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de vanádio e titânio em  $285^\circ\text{C}$**

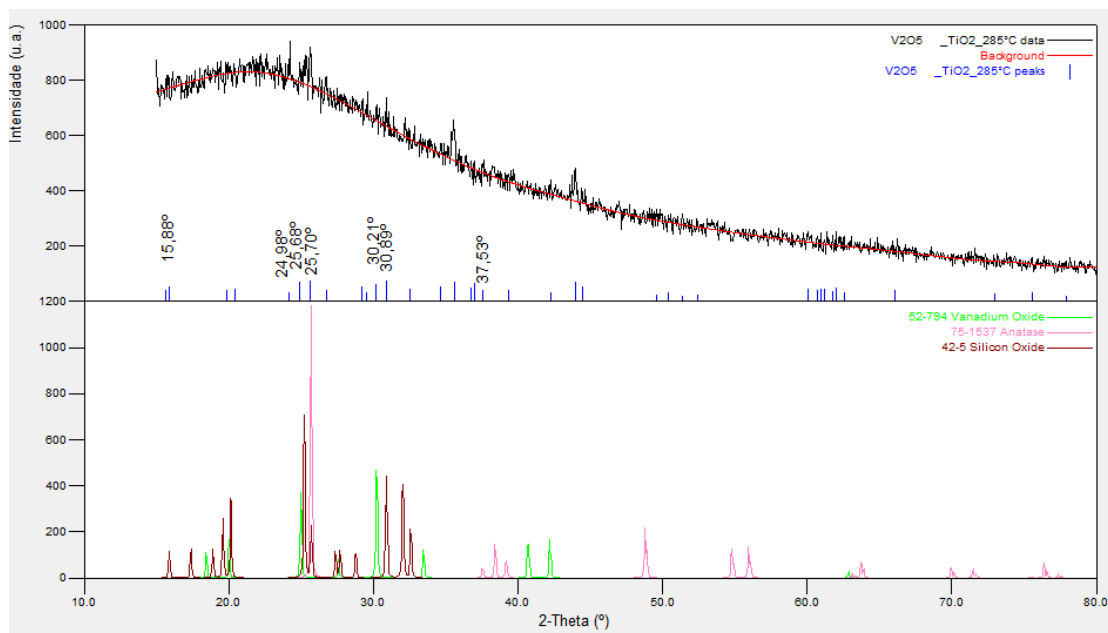
A ficha 75 – 1537, correspondente ao  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, apresenta os mesmos picos que a amostra em  $25,68^\circ$  e  $37,53^\circ$ . Uma terceira ficha foi empregada na análise desta amostra para determinar a presença de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sendo os picos presentes em  $24,98^\circ$  e  $30,21^\circ$ .

A Figura 14 apresenta o difratograma obtido para a amostra com as camadas de ITO e  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



**Figura 14 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de vanádio em temperatura ambiente**

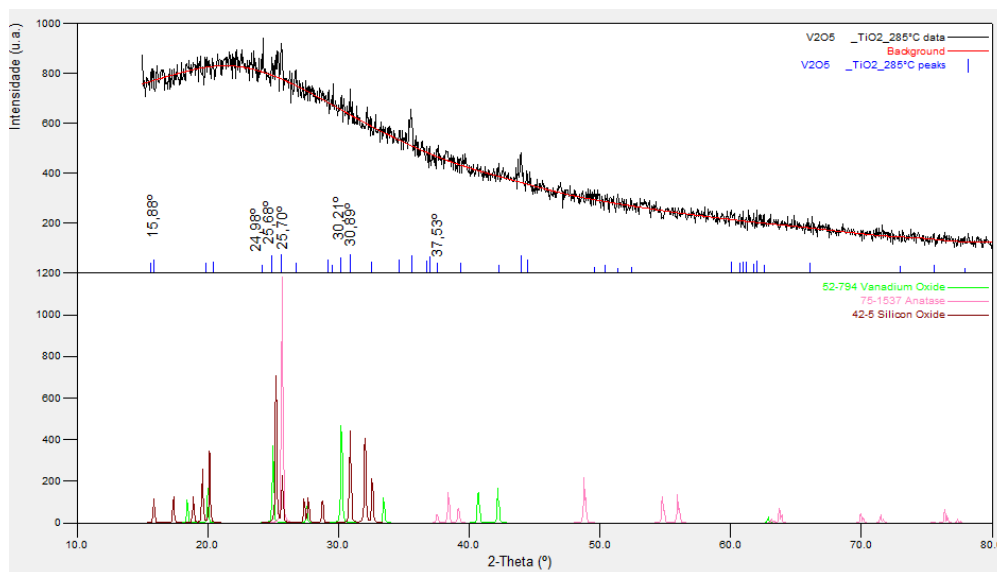
A identificação do óxido de índio dopado com estanho foi feita através da ficha 89 – 4599, com os picos em 23,80°, 30,13°, 30,44°, 35,70°, 50,92° e 68,55°. A ficha 52 – 794 ( $V_2O_5$ ) teve em comum com o resultado obtido os picos em 18,56°, 25,09° e 30,33°. A mesma amostra foi aquecida em 285 °C e a medida foi refeita, gerando o difratograma da Figura 15.



**Figura 15 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de vanádio em 285 °C**

A ficha de dióxido de titânio utilizada foi a 33 – 1381, por apresentar os mesmos picos em 33,57° e 61,34°. A ficha 89 – 4599 foi novamente utilizada por combinar os mesmos picos que anteriormente, assim como ocorreu com a ficha 52 – 794 que, além de coincidir como os picos da Figura 14, neste também coincidiu com o pico presente em 42,19°.

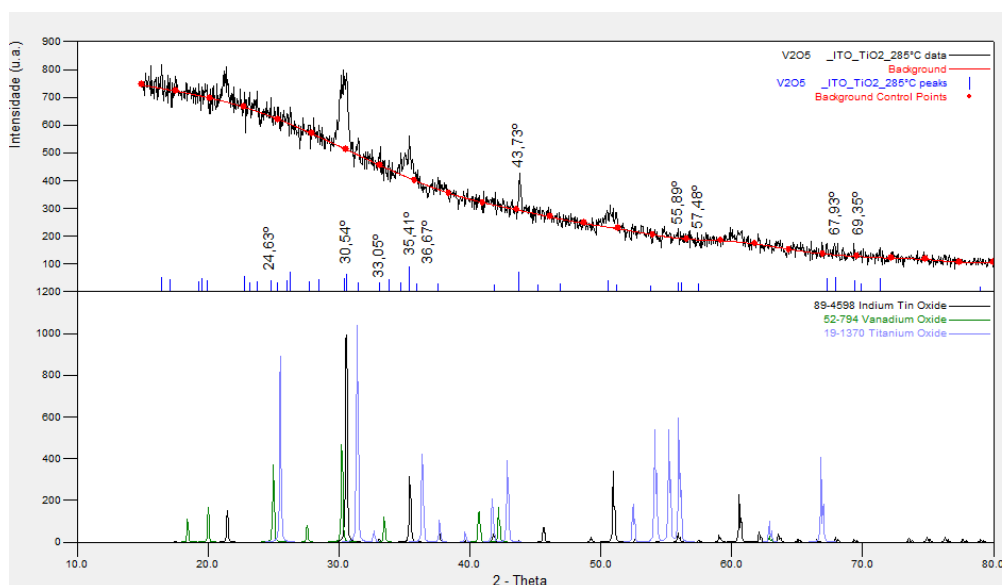
A Figura 16 corresponde a amostra com as camadas de ITO,  $V_2O_5$  e  $TiO_2$ .



**Figura 16 – Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de vanádio e óxido de titânio em temperatura ambiente**

Mais uma vez a ficha de ITO 89 – 4599 foi utilizada por apresentar os picos 30,24°, 30,55°, 35,34°, 40,97°, 50,63°, 51,04 e 64,91°. Também foi empregada a ficha 2 – 387, que mostra que os picos em 36,96°, 38,61° e 53,89° são contribuições do  $\text{TiO}_2$ . Para detecção do óxido de vanádio foi utilizada a ficha 65 – 131, com apenas os picos 51,64° e 64,60° em comum.

A Figura 17 mostra o resultado obtido para a amostra anterior em 285 °C.

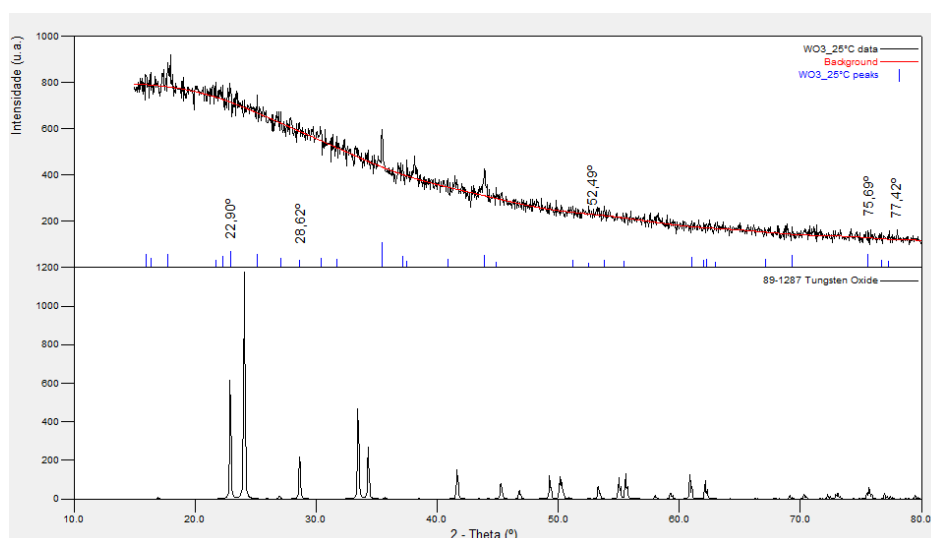


**Figura 17 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de vanádio e óxido de titânio em 285 °C**

Neste caso para determinar a contribuição da camada de ITO foi utilizada a ficha 89 – 4598, por ela ter picos coincidentes em 24,63°, 30,54°, 33,05°, 35,41°, 43,73°, 55,89°, 57,48°, 67,93° e 69,35°. Já a ficha 52 – 794 apresenta o pico em 30,21° em comum com a amostra. Por fim, a ficha 19 – 1370 apresenta os mesmos picos em 36,67° e 55,95°.

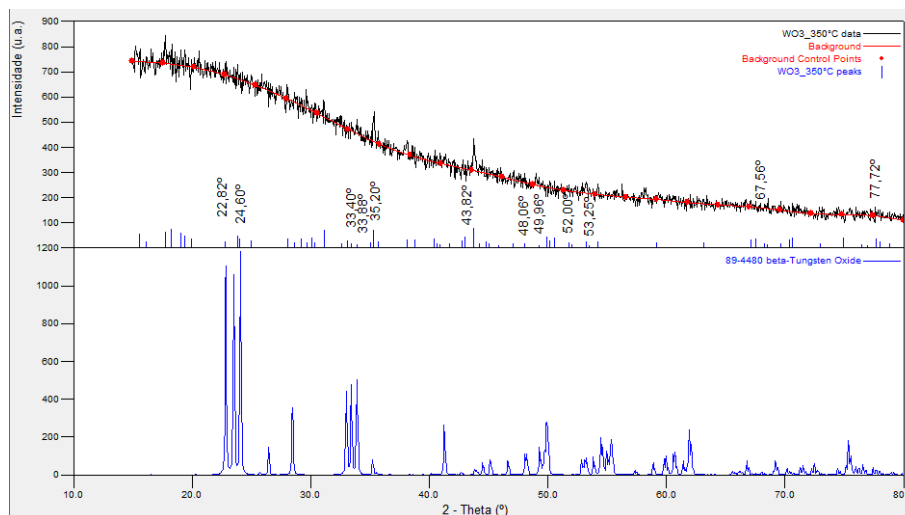
Através dos resultados apresentados nas Figura 10 aFigura 17 pode-se constatar que houve a formação do filme  $V_2O_5$  e também do  $TiO_2$ .

Para as amostras de  $WO_3$  também foram feitas duas medidas para cada amostra, sendo uma a temperatura ambiente e outra a 350 °C. A Figura 18 apresenta o resultado e a análise feita para a amostra Vidro –  $WO_3$ .



**Figura 18 – Difração de Raios X para amostra com camada de óxido de tungstênio em temperatura ambiente**

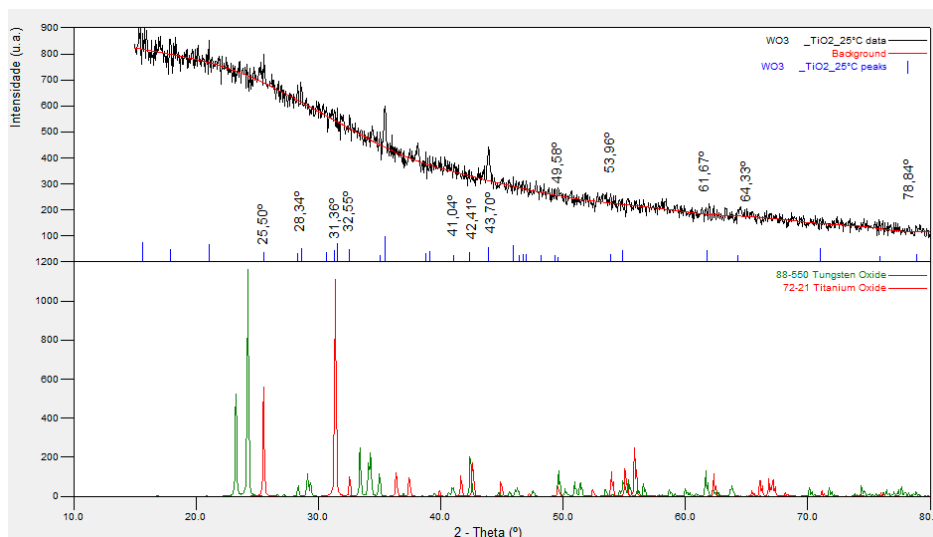
Os picos foram identificados em 22,90°, 28,62°, 52,49°, 75,69° e 77,42°, através da ficha 89 – 1287 ( $WO_3$  - forma monoclinica). Já quando aquecida até 350 °C, o resultado obtido é apresentado na Figura 19.



**Figura 19 – Difração de Raios X para amostra com camada de óxido de tungstênio em 350 °C**

Para esta análise foi utilizada a ficha 89 – 4480, que consta de picos referentes ao óxido de tungstênio na sua forma ortorrômbica. Os picos coincidentes estão destacados na própria Figura 19.

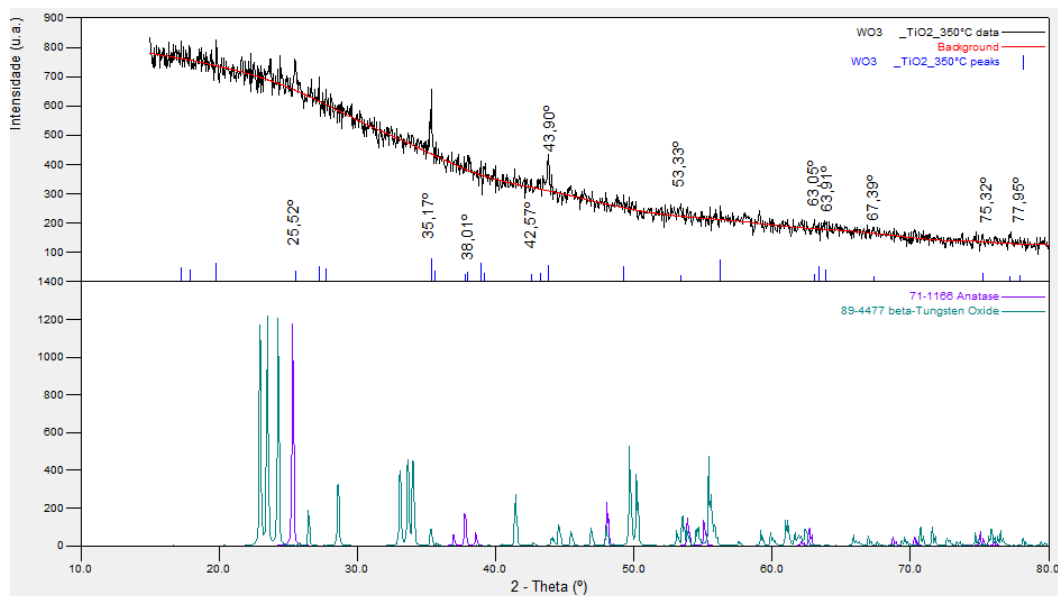
Acrescentando-se uma camada superficial de dióxido de titânio, o resultado de DRX obtido é o representado na Figura 20.



**Figura 20 – Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de tungstênio e titânio em temperatura ambiente**

A camada de  $\text{TiO}_2$  contribui com os picos  $25,50^\circ$ ,  $31,36^\circ$ ,  $32,55^\circ$ ,  $49,58^\circ$  e  $53,96^\circ$ , segundo a ficha 72 – 21. Também foi utilizada a ficha 88 – 550, com picos coincidentes em  $28,34^\circ$ ,  $41,04^\circ$ ,  $42,41^\circ$ ,  $43,70^\circ$ ,  $49,62^\circ$ ,  $54,90^\circ$ ,  $61,67^\circ$ ,  $64,33^\circ$  e  $78,84^\circ$ , esta ficha corresponde ao óxido de tungstênio na fase monoclinica. Após

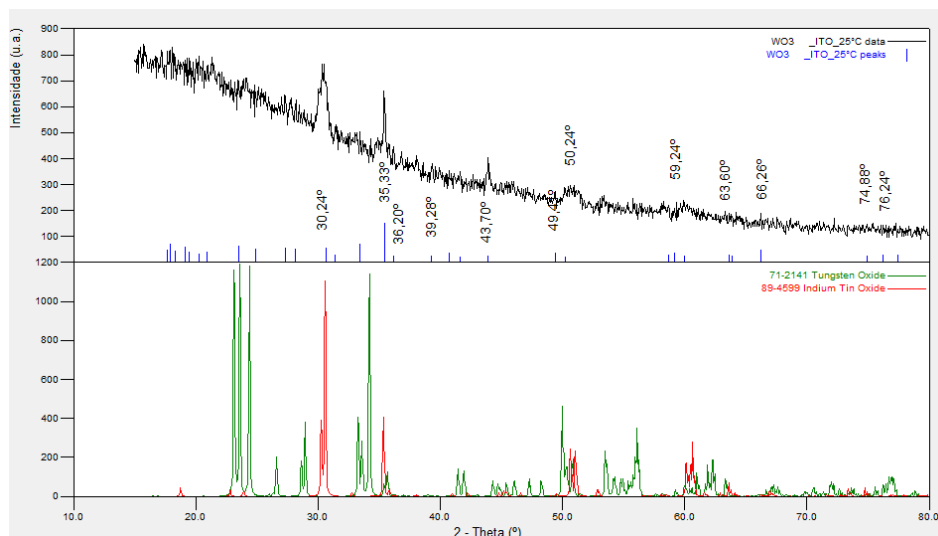
aquecimento até 350 °C, o difratograma desta amostra é o apresentado na Figura 21.



**Figura 21 - Difração de Raios X para amostra com camadas de óxido de tungstênio e titânio em 350 °C**

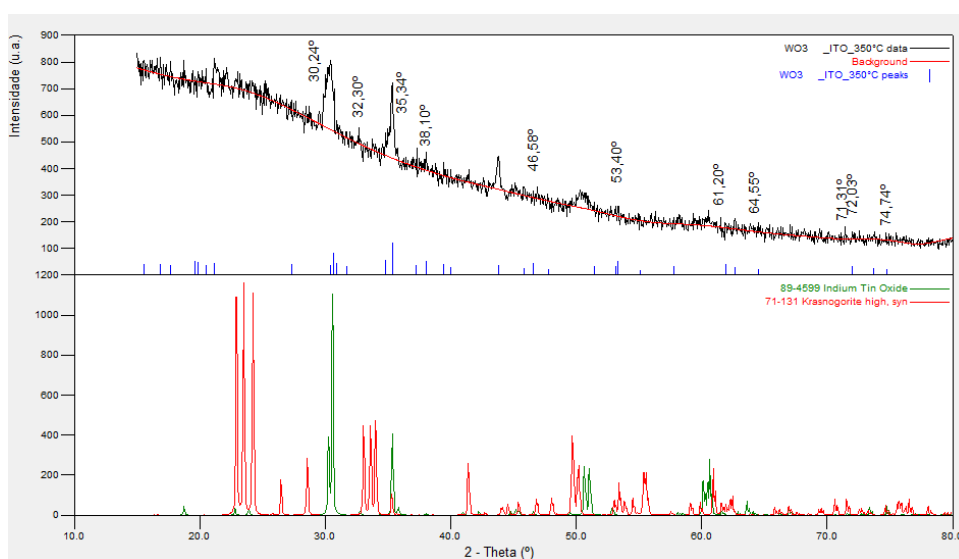
A ficha 89 – 4477 corresponde ao material  $\text{WO}_3$  na sua fase ortorrômbica, esta ficha coincide com a amostra nos pontos  $35,17^\circ$ ,  $42,57^\circ$ ,  $43,90^\circ$ ,  $53,33^\circ$ ,  $63,05^\circ$ ,  $63,91^\circ$ ,  $67,39^\circ$  e  $77,95^\circ$ . Para a camada de  $\text{TiO}_2$  tem-se os picos  $25,52^\circ$ ,  $38,01^\circ$  e  $75,32^\circ$  coincidentes com a ficha 71 – 1166.

Na Figura 22 tem-se o resultado para amostra ITO +  $\text{WO}_3$ , e as fichas 71 – 2141 e 89 – 4599 que coincidem com a amostra nos picos  $30,24^\circ$ ,  $35,33^\circ$ ,  $36,20^\circ$ ,  $39,28^\circ$ ,  $43,70^\circ$ ,  $49,41^\circ$ ,  $50,24^\circ$ ,  $59,24^\circ$ ,  $59,85^\circ$ ,  $63,60^\circ$ ,  $66,26^\circ$ ,  $74,88^\circ$  e  $76,24^\circ$ . A ficha 71 – 2141 corresponde ao trióxido de tungstênio na fase monoclinica.



**Figura 22 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de tungstênio em temperatura ambiente**

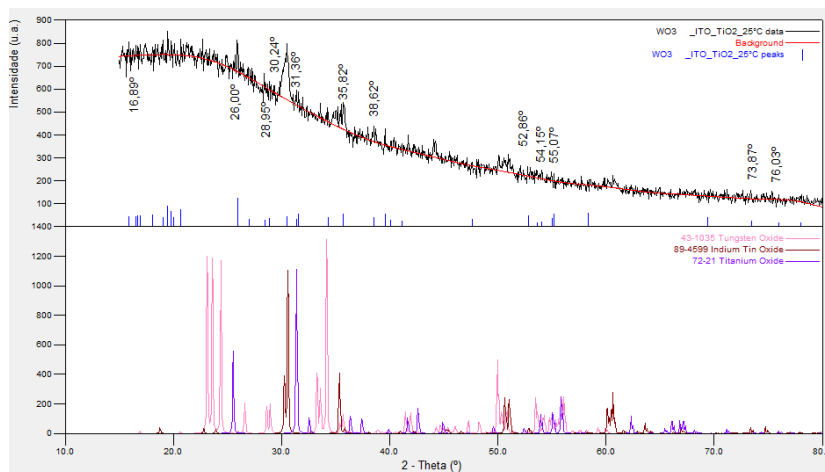
O mesmo procedimento foi repetido com a amostra em 350 °C, gerando o espectro apresentado na Figura 23.



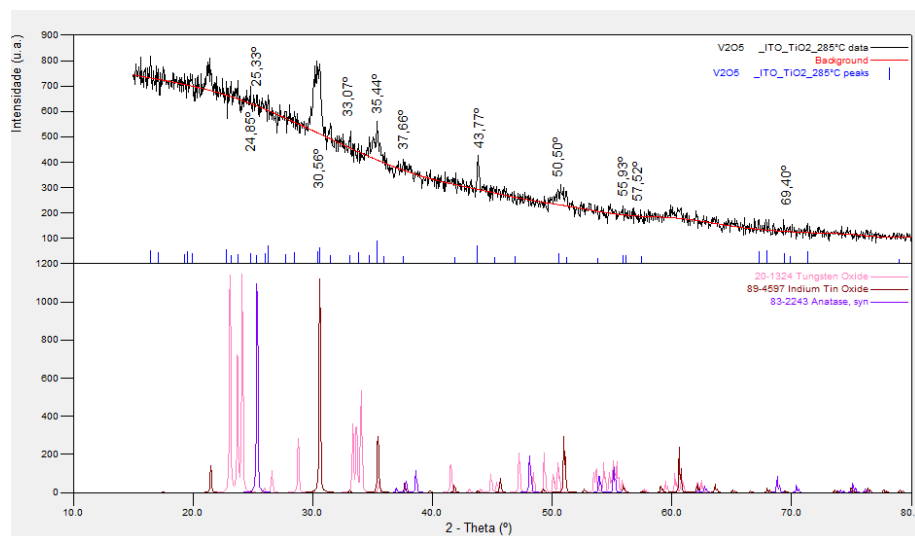
**Figura 23 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO e óxido de tungstênio em 350 °C**

Novamente foi utilizada a ficha 89 – 4599 para identificação dos picos referentes ao ITO, e a ficha 73 – 131 para o trióxido de tungstênio na forma ortorrômbica, com parâmetros  $a = 7,341$ ,  $b = 7,570$ , e  $c = 7,754$ . Os picos coincidentes estão destacados na Figura 23.

Os resultados para a amostra Vidro – ITO – WO<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> em temperatura ambiente e em 350 °C, são apresentados nas Figura 24 Figura 25, respectivamente.



**Figura 24 – Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de tungstênio e óxido de titânio em temperatura ambiente**



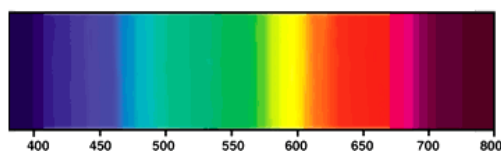
**Figura 25 - Difração de Raios X para amostra com camadas de ITO, óxido de tungstênio e óxido de titânio em 350 °C**

Para as amostras contendo camadas de ITO os picos ficam melhores definidos nos espectros, ou seja, as camadas de óxidos são finas e o equipamento consegue captar a camada abaixo delas, assim, os difratogramas das amostras sem ITO apresentam uma grande quantidade de ruídos, dificultando a análise.



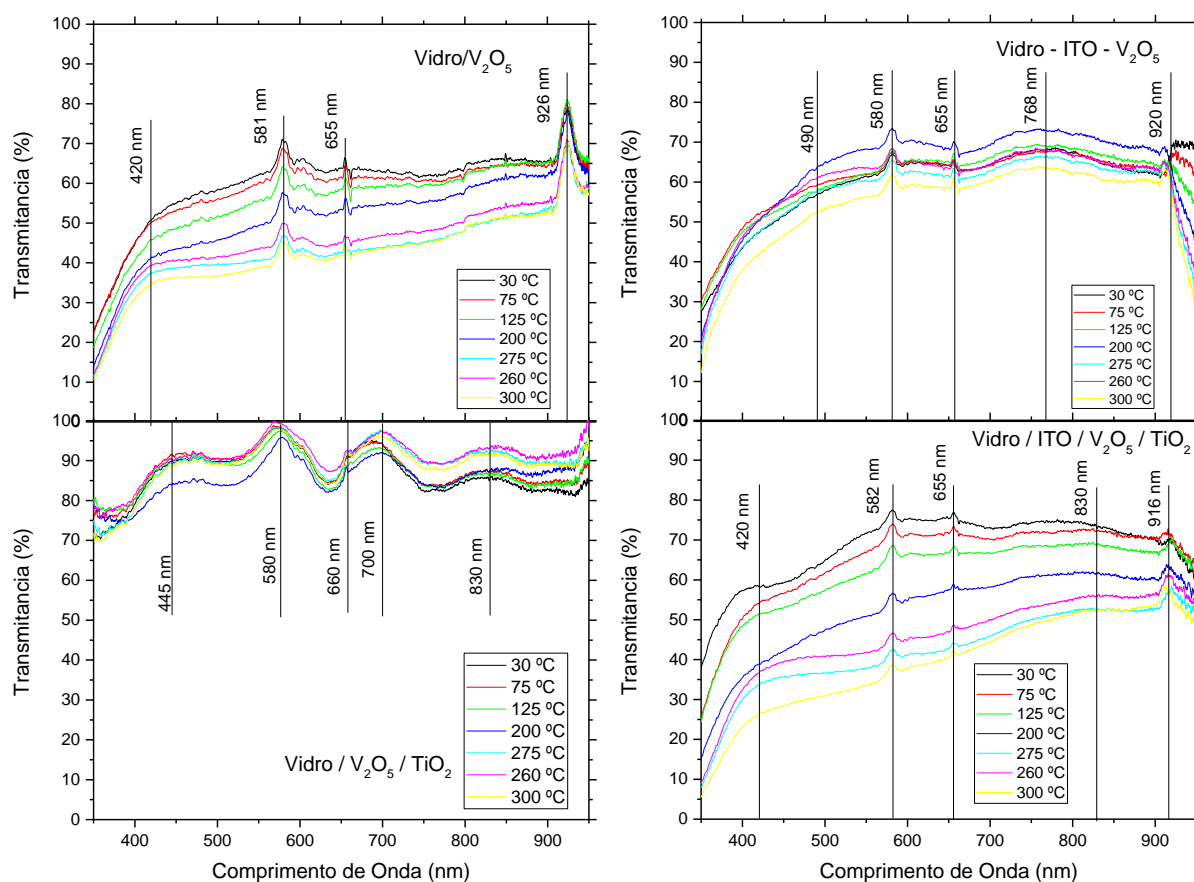
## 4.2 TRANSMITÂNCIA

A Figura 26 apresenta as variações de coloração através dos comprimentos de onda, esta Figura auxilia na compreensão de como as amostras variam de tonalidade através do aquecimento.



**Figura 26 - Espectro Luz Visível**  
 **FONTE - FINETANKS.**

A Figura 27 apresenta os espectros de transmitância feitos para as amostras contendo pentóxido de vanádio em diferentes temperaturas: 30° C, 75 °C, 125 °C, 200 °C, 260 °C, 275 °C e 300 °C.



**Figura 27 - Espectro de transmitância (a) Vidro / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) Vidro / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub>; (c) Vidro / ITO / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (d) Vidro / ITO / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub>**

Na Figura 27(a), Figura 8 a amostra apresenta picos em 578 nm e 655 nm para qualquer temperatura. Em 30 °C tem-se outro pico em 582 nm, porém com o aumento da temperatura a região é caracterizada pelo aparecimento de um terceiro pico em 585 nm, a partir de 260 °C há uma sobreposição dos três picos. Além disso, para a amostra em 30 °C e 75 °C tem-se uma banda em 420 nm, com o aumento da temperatura esta banda se desloca para 415 nm.

Na Figura 27(b), na temperatura ambiente tem-se uma banda com centro em 573 nm, com o aumento da temperatura para 75 °C, a banda passa a apresentar um pico mais intenso em 569 nm, o mesmo é observado para a amostra em 260 °C. Nas temperaturas 125 °C e 200 °C tem-se deslocamento da banda para 578 nm. Já em temperaturas mais altas, o centro da banda volta a ser em 573 nm. Ainda no espectro da Figura 27(b), tem-se um pico em 603 nm para a amostra até a temperatura 260 °C, acima disto o pico é deslocado para 604,5 nm. Tem-se variação também da banda em 687 nm quando a temperatura é aumentada, passando a ser em 698 nm para temperatura superior a 260 °C.

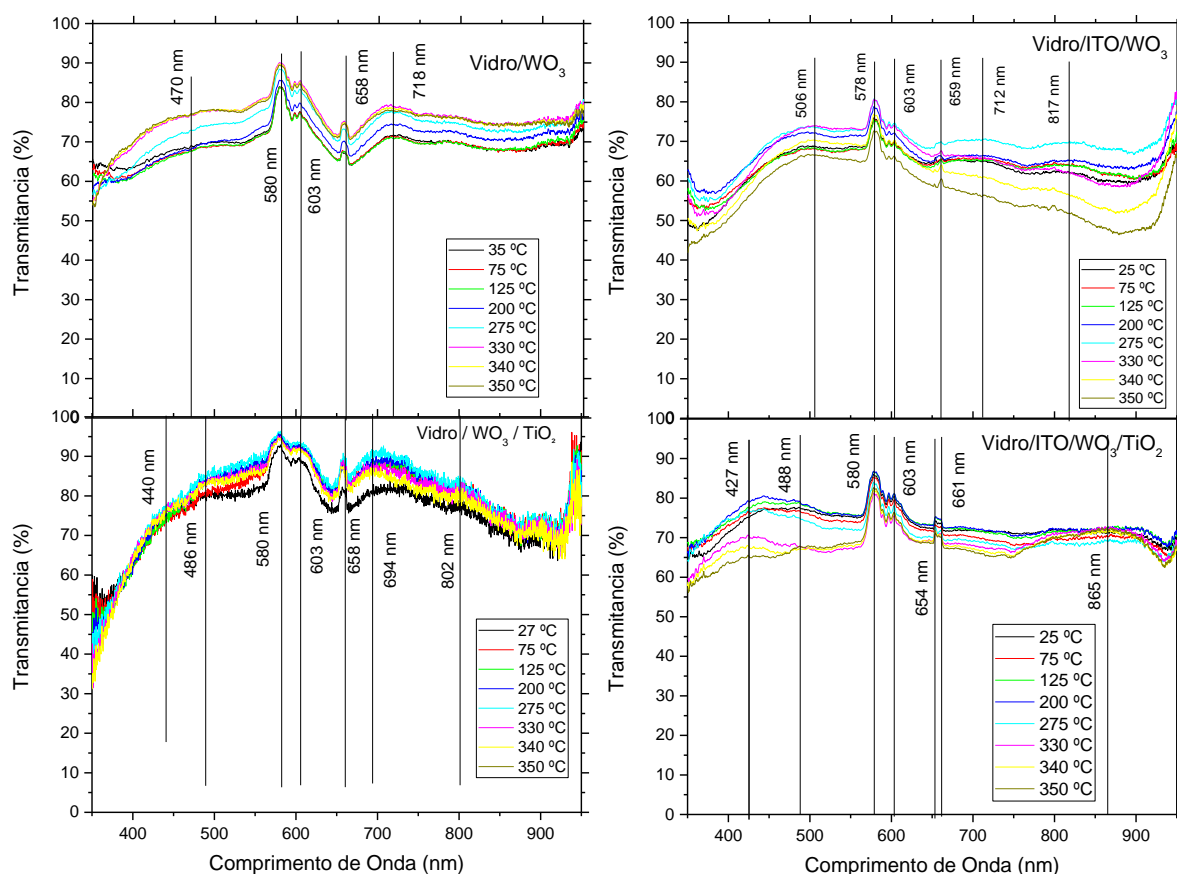
A amostra do espectro da Figura 27(b) apresenta uma camada de TiO<sub>2</sub> sobre o filme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, esta camada fez com que as bandas em 415 nm – 420 nm, fossem deslocadas para aproximadamente 445 nm, e também houve alargamento das bandas com centro em 580 nm e 660 nm. Pode-se notar também a presença de uma banda em 830 nm, a qual também está presente na Figura 27(a), porém com menor intensidade.

Na Figura 27(c) nota-se que a temperaturas inferiores para 200 °C existe uma banda com centro em 450 nm, elevando-se a temperatura tem-se a divisão da banda com o aparecimento de um pico em 490 nm. Em 655 nm, a amostra em 30 °C apresenta um pico, este pico é alargado quando a temperatura é aumentada para 75 °C, temperatura na qual tem-se o surgimento de um pico em 660 nm. Com o aumento da temperatura, o pico em 660 nm fica mais intenso comparado ao pico em 655 nm, fazendo com que tenha sobreposição neste intervalo. Outra banda pode ser identificada em 768 nm.

A amostra da Figura 27(c) possui uma camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO) entre o vidro e a camada de óxido termocrômico, esta camada fez com que as bandas em 415 nm e 420 nm, deslocassem para 450 nm e 490 nm, porém os picos característicos permanecem em 582 nm e 655 nm.

Na Figura 27(d) permanecem os picos 582 nm e 655 nm. A temperatura ambiente tem-se uma banda com centro em 404 nm, que é deslocada para 420 nm para maiores temperaturas. Este espectro apresenta sobreposição de vários picos, formando uma banda larga com centro em 790 nm para temperaturas mais baixas e 820 nm para as mais altas, isso devido a contribuição das camadas de ITO e  $\text{TiO}_2$  que alargam e deslocam bandas por todo o espectro, como apresentado no espectro da Figura 27(b), a camada de óxido de titânio contribui para a formação de banda em 830 nm, e como descrito sobre a Figura 27(c), a camada de ITO contribui para formação de banda em 768 nm.

A Figura 28 apresenta os espectros de transmitância obtidos para as amostras contendo trióxido de tungstênio com variação de temperatura.



**Figura 28 - Espectro de transmitância (a) Vidro / WO<sub>3</sub>; (b) Vidro / WO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>; (c) Vidro / ITO / WO<sub>3</sub>; (d) Vidro / ITO / WO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>.**

Na Figura 28(a) pode-se observar uma banda em 470 nm, esta é comum para os espectros em todas as temperaturas de análise, porém, quando a

temperatura atinge 275 °C a intensidade desta banda é aumentada de 69 % para 73 %, e chega a atingir 77,4 % para as temperaturas de 330 °C, 340 °C e 350 °C.

Para todas as temperaturas, a amostra apresentou picos em 580 nm, 590 nm, 597 nm, 603 nm, 658 nm e uma banda em 718 nm, o que variou nestes pontos foi a intensidade, sendo que maiores temperaturas apresentaram maior porcentagem de transmitância.

Quanto a Figura 28(b), tem-se uma banda em 440 nm que se sobrepõe a outra com centro em 486 nm, esta segunda fica mais intensa com a elevação da temperatura. Neste espectro mantêm-se os picos em 580 nm, 590 nm, 603 nm, 658 nm, porém todos os picos são alargados quando comparados aos presentes na Figura 28(a). Para a amostra em 27 °C, tem-se a banda em 718 nm, com aquecimento da amostra esta banda é deslocada para 694 nm, com intensidade superior à apresentada para amostra apenas com WO<sub>3</sub>. Tem-se também o aparecimento de uma banda em 802 nm.

Na amostra com as camadas de ITO e WO<sub>3</sub>, cujo espectro é apresentado na Figura 28(c), tem-se uma banda em 492 nm para a análise em temperatura ambiente, com aquecimento de 330 °C à 350 °C, tem-se o deslocamento para 506 nm. O pico anteriormente presente em 580 nm, agora aparece como sobreposição de picos em 574 nm, 578 nm, 581 nm e 585 nm, sendo que este último aumenta a intensidade com o aquecimento da amostra. Os picos em 590 nm, 597 nm e 603 nm são comuns para todas as temperaturas, assim como nos demais espectros analisados. Ainda é possível identificar um pico em 610 nm para temperaturas superiores a 275 °C. Em 25 °C, a amostra apresenta um pico em 653 nm e outro com menor intensidade em 661 nm, elevando-se a temperatura, o primeiro pico se desloca para 652 nm e passa a ser de menor intensidade que o pico ao lado, já em 661 nm, a transição fica evidente quando analisa-se o espectro em 200 °C, no qual os picos se sobrepõe com mesma intensidade e centro em 659 nm.

As amostras sem a camada de ITO apresentaram uma banda em 718 nm, nesta amostra tem-se uma banda em 712 nm que diminui a intensidade com aumento da temperatura, outra banda possui centro em 817 nm, elevando a temperatura essa banda diminui e tem-se aparecimento de um pico em 798 nm.

Na Figura 28(d), tem-se o espectro da amostra com as camadas de ITO, WO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. A primeira banda para a amostra em temperatura ambiente aparece em 446 nm e se desloca para 427 nm a partir de 330 °C. Entre 330 °C e 340 °C tem-se

uma nova banda em 488 nm, semelhante ao espectro da Figura 28(b), ou seja, tem-se uma contribuição da camada de dióxido de titânio. Neste espectro, assim como no espectro da Figura 28(c), são evidentes os picos em 574 nm, 578 nm, 581 nm e 585 nm. Os picos em 590 nm, 597 nm e 603 nm são comuns nesta análise também. Surgem outros dois picos em 608 nm e 611 nm. Outro pico pode ser identificado em 654 nm, o qual não é presente em nenhum dos outros espectros. Tem-se também um pico em 658 nm para a amostra em temperatura inferior a 275 °C, para esta temperatura e 330 °C, o pico é deslocado para 659 nm e com maior intensidade, em 340 °C e 350 °C o pico volta a ser em 658 nm e ainda mais intenso. O pico em 661 nm também é presente nesta análise. Tem-se também uma banda com centro em 865 nm, devido ao deslocamento e sobreposição das bandas geradas pelo TiO<sub>2</sub> (802 nm) e ITO (817 nm).

#### 4.3 MEDIDA DE RESISTÊNCIA DE FOLHA

As resistências de folha das amostras de WO<sub>3</sub> sob vidro foram medidas em temperatura ambiente e à 360 °C. A

Tabela 11 apresenta os resultados das medidas em temperatura ambiente e em 360 °C, assim como a média dos resultados.

**Tabela 1- Medidas de 4 pontas para as amostras contendo óxido de tungstênio sob vidro**

Camadas	Número da Amostra	Temperatura	Medida 1 (10 <sup>6</sup> Ω)	Medida 2 (10 <sup>6</sup> Ω)	Medida 3 (10 <sup>6</sup> Ω)	Média (10 <sup>6</sup> Ω)
Óxido de Tungstênio	1	Ambiente	∞	∞	∞	∞
		360 °C	56,2	65,3 2	81,4	67,63
	2	Ambiente	∞	∞	∞	∞
		360 °C	107,8	105,3	97,5	103,53
Óxido de Tungstênio + Óxido de Titânio	1	Ambiente	∞	∞	∞	∞
		360 °C	98,3	97,8	108,2	101,43
	2	Ambiente	∞	∞	∞	∞
		360 °C	99,2	102,6	104,3	101,03

As resistências de folha das amostras de WO<sub>3</sub> sob vidro/ITO também foram medidas em temperatura ambiente e à 360 °C, os resultados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Medidas de 4 pontas para as amostras contendo óxido de tungstênio sob vidro/ITO**

Camadas	Número da Amostra	Temperatura	Medida 1 ( $\Omega$ )	Medida 2 ( $\Omega$ )	Medida 3 ( $\Omega$ )	Média ( $\Omega$ )
ITO + Óxido de Tungstênio	1	Ambiente	3,8	3,28	3,78	3,62
		360 °C	4,38	4,25	4,29	4,31
	2	Ambiente	3,58	3,36	3,77	3,57
		360 °C	4,53	4,88	6,11	5,17
ITO + Óxido de Tungstênio + Óxido de Titânio	1	Ambiente	3,37	3,32	3,32	3,34
		360 °C	3,78	3,68	4,65	4,04
	2	Ambiente	3,32	3,43	3,68	3,48
		360 °C	4,05	3,87	3,64	3,85

As amostras com a camada de trióxido de tungstênio depositadas diretamente sobre vidro apresentaram resistividade infinita em temperatura ambiente, quando aquecidas, o valor da resistividade caiu para a ordem de  $10^6 \Omega$ , nesta ordem, os materiais continuam sendo classificados como isolantes.

Os resultados das amostras contendo ITO apresentaram valores de existência de folha que variam de  $3,28 \Omega$  a  $6,11 \Omega$ , valores próximos ao do próprio ITO. Ao contrário do esperado, para estas amostras as resistividades aumentaram em 360 °C, mas não de forma considerável, ou seja, o aquecimento da amostra varia pouco sua propriedade de resistência.

Na Tabela 3 estão organizados os resultados obtidos para as amostras contendo pentóxido de vanádio.

**Tabela 3 - Medidas de 4 pontas para as amostras contendo óxido de vanádio**

Camadas	Número da Amostra	Temperatura	Medida 1 ( $10^6 \Omega$ )	Medida 2 ( $10^6 \Omega$ )	Medida 3 ( $10^6 \Omega$ )	Média ( $10^6 \Omega$ )
Pentóxido de Vanádio	1	Ambiente	52	54	53,6	53,2
		285 °C	61,4	62,3	62,8	62,16
	2	Ambiente	67,2	76,8	72,9	72,3
		285 °C	33	28	33	31,3
Pentóxido de Vanádio + Óxido de Titânio	1	Ambiente	74,1	73,76	76,5	74,78
		285 °C	77,9	79,27	79,89	79,02
	2	Ambiente	87,1	88,1	87,8	87,67
		285 °C	90,2	98,6	98,6	95,8
ITO + Pentóxido de Vanádio	1	Ambiente	11,6	59,7	83,7	51,67
		285 °C	54,5	31,7	33,2	39,80
	2	Ambiente	33	15,45	29	25,82
		285 °C	68,5	83	25,1	58,87
ITO + Pentóxido de Vanádio + Óxido de Titânio	1	Ambiente	28,1	54,17	28,1	36,79
		285 °C	26,2	28,6	34,46	29,75
	2	Ambiente	97,3	28,3	0,54	9,64
		285 °C	9,4	4,1	28	4,53

Diferente dos resultados anteriores, nesta não se tem um padrão em relação as amostras em temperatura ambiente e aquecidas. As amostras mantêm-se com resultados na ordem de  $10^6$ . As duas amostras analisadas contendo apenas  $V_2O_5$  apresentaram padrões diferentes, sendo que uma aumentou a resistência com o aquecimento e a outra diminuiu, o mesmo é observado para a amostra ITO +  $V_2O_5$ . As amostras de Pentóxido de Vanádio + Óxido de Titânio aumentaram as resistividades com aquecimento, já as amostras ITO + Pentóxido de Vanádio + Óxido de Titânio, apresentaram resistividade inferior quando aquecidas.

Apesar destes resultados serem inconclusivos, contribuíram para a percepção de que a deposição dos filmes de  $V_2O_5$  foi mais eficiente que a de  $WO_3$ , visto que nestas amostras contendo ITO/ $WO_3$  a medida é feita diretamente sob a camada de ITO.

## 5 CONCLUSÕES

A rota via úmida empregada para síntese dos materiais resultou nos filmes previstos, a forma de deposição permitiu que houvesse a formação de filmes muito finos.

Através dos resultados de DRX comprovou-se a formação dos materiais desejados e como há rearranjos ao aquecer as amostras, principalmente as de trióxido de tungstênio que alterou da fase monoclinica para ortorrômbica. O DRX também comprovou que as camadas de óxidos depositadas eram finas, devido aos espectros possuírem picos melhores definidos quando o substrato possuía a camada de ITO.

Através das medidas de transmitância foi possível acompanhar como se da a mudança de tonalidade através do aquecimento. Pode-se concluir também que a camada de  $TiO_2$  faz com que haja alargamento das bandas, assim as amostras apresentam mais intensidade de transmitância em uma maior faixa de comprimento de onda.

A camada de ITO transmite na região do infravermelho, alterando os espectros de transmitâncias dos óxidos nesta região. Nas amostras contendo todas as camadas é possível observar a contribuição de cada uma na formação do espectro, tornando-o com bandas largas em todas as regiões do espectro.

As amostras de pentóxido de vanádio apresentaram variação de coloração de forma mais intensa que as amostras de trióxido de tungstênio.

As temperaturas de transição para  $V_2O_5$  e  $WO_3$  foram próximas ao esperado, 260 °C e 330 °C, respectivamente.

As amostras apresentaram variações de coloração, porém não drasticamente, assim, a olho nu percebe-se apenas uma pequena variação de tonalidade, o que não é o suficiente para criação de dispositivos optoeletrônicos.



## REFERÊNCIAS

- A.D., 2012. Disponível em: <[http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0922004\\_2012\\_cap\\_1.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0922004_2012_cap_1.pdf)>. Acesso em: 04 Maio 2015.
- AHARONI, A. et al. Transients in thermochromy os anils. **J. Phys. Chm. Solids**, p. 927-931, 1963.
- BA, C. O. F. et al. VO<sub>2</sub> thin films based active and passive thermochromin devices for energy management application. **Elsevier**, p. 1531-1537, 2014.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. D. **Minerais de titânio**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.
- BATOD, J. C. et al. Electrical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films obtained by atomic layer deposition (ALD). **J. Mater. Chem.**, p. 3411-3415, 2004.
- BAYONA, G. A. L. Desenvolvimento de filmes de ITO para dispositivos orgânicos eletroluminescentes invertidos (IOLEDs) e transparentes (TOLEDs), Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <[http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0922004\\_2012\\_cap\\_1.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0922004_2012_cap_1.pdf)>. Acesso em: 04 Maio 2015.
- BEKE, S. A review of the growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films from 1885 to 2010. **Elsevier**, p. 1761-1771, 2011.
- BEREMAN, R. D.; BRUBAKER JR, C. H. The investigation of the apparent thermochromism of some vanadium (III) complexes. **J. inorg. nucl. Chem.**, p. 2557-2563, 1969.
- BEYDAGHYAN, G.; ASHRIT, P. V.; BASQUE, V. High contrast thermochromic switching in vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films. **Thin Solid Films**, p. 204-207, 2012.
- BOLSONI, A. T. **Síntese, caracterização e estudos das propriedades catalíticas de compostos formados por óxidos de tungstênio e pentóxido de vanádio**. Ribeirão Preto. 2011.
- BRIMM, E. O. et al. Sodium and Potassium Tungsten Bronzes. **J. Am. Chem. Soc**, p. 5427 - 5432, Novembro 1951.
- CALLEGARI, G. L. **Propriedades extrínsecas em filmes finos de VO<sub>2</sub>**. Santa Maria. 2010.
- CEZAR, A. B. **Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente**. Curitiba. 2010.
- D'ALESIO, H. A. **Síntese de óxido de titânio nanoestruturado**. Florianópolis. 2013.
- DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND METALLURGY OF THE UNIVERSITY OF CAMBRIDGE.. Applied superconductivity and cryoscience group.

Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/materials/wo3.php>>. Acesso em: 13 Maio 2015.

ELIAS, C. N. Factors Affecting the Success of Dental Implants. In: **Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice**. [S.l.]: [s.n.], 2011.

EUGENIO, V. R. D. S. Materiais termocrômicos de filmes finos, Dezembro 2013. 77.

FERREIRA, F. F. **Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos**. São Paulo. 1998.

FINETANKS. Disponível em: <<http://finetanks.com/referencias.html>>.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993 - 1998. **Solar energy materials e solar cells**, p. 201 - 262, 2000.

GRRNWOOD, N. N.; EARNSHOW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. Boston: Elsevier, 1997.

GUIDECHEM. Disponível em: <<http://www.guidechem.com/dictionary/1314-35-8.html>>. Acesso em: 21 Abril 2015.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. São Paulo. 2006.

IMGBUDDY. **Imgbuddy**. Disponível em: <<http://imgbuddy.com/tio2-anatase-structure.asp>>. Acesso em: 15 Junho 2015.

JESSE, H. D. Thermochromism. **Ohio University**, 1962.

JESSE, H. D. Thermochromism of inorganic compounds. **Department of Chemistry Ohio University**, 1968.

KANG, M. et al. Metal-insulator transition without structural phase transition in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Applied physics letters**, 2011.

LI, Y. et al. Core-shell VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanorods that combine thermo-chromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. **Scientific reports**, 2013.

MARQUES, A. C. et al. Bioelectrochromic Detection of Electrochemically Active Bacteria using Tungsten Trioxide Nanoprobes. **Scientific Reports**, 2015.

MILLER, F. A.; WHITE, W. B. Eletronic spectrum and apparent thermo-chromism of VOCL<sub>3</sub>. **Spectrochimica Acta**, p. 68-100, 1957.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Quimica Nova**, p. 674-677, 2003.

NIKFARJAM, A.; FARDINDOOST, S.; ZAD, A. I. Fabrication of Pd Doped WO<sub>3</sub> Nanofiber as Hydrogen Sensor. In: **Polymers**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

NOGUEIRA, A. F. T. **Desenvolvimento de materiais termocrômicos/termoelétricos em filmes finos**. Lisboa. 2010.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples, 1999.

OPEN I. **Open I.** Disponível em: <[http://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=3298540\\_1556-276X-7-149-6&req=4](http://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=3298540_1556-276X-7-149-6&req=4)>. Acesso em: 15 Junho 2015.

OZKAN, E. et al. Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films. **Elsevier**, p. 139-146, 2002.

PEIXOTO, E. M. A. Titânio. **Química Nova na Escola**, 2006.

QUINTANILHA, R. C. et al. Dispositivos eletrocromico sólido constituído por poli(o-metaxianilina) e óxido de tungstênio sintetizados eletroquimicamente. **Revista virtual de química**, 2014.

QUINTANILHA, R. C.; ROCHA, I.; VICHESSE, R. B. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, 2014.

SILVA, F. L. R. Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio, Setembro 2012. 102.

THE structural analysis of monoclinic VO<sub>2</sub> (M) and tetragonal rutile VO<sub>2</sub> (R). **Journal of Materials Chemistry**, 2011. Disponível em: <<http://www.rsc.org/suppdata/jm/c0/c0jm03078c/c0jm03078c.pdf>>. Acesso em: Maio 2015.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA. **Four-point probe manual - Microfabrication Technology**. University Of California. [S.l.].

WANG, Z.; CHEN, J.; HU, X. Electrochromic properties of aqueous sol-gel derived vanadium. **Elsevier**, p. 238-241, 1999.

ZHENG, F.; GUO, M.; ZHANG, M. Hydrothermal preparation and optical properties of orientation-controlled WO<sub>3</sub> nanorod arrays on ITO substrates. In: **CrystEngComm**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

ZONGTAO, Z.; GAO, Y.; CHEN, Z. Solution-based fabrication of vanadium dioxide on F:SnO<sub>2</sub> substrates with largely enhanced thermochromism and low-emissivity for energy-saving application. **Energy e Environmental Science**, 2011.

ZOPPI, A. R.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento electrocrômico , 23 Agosto 1999.

