

FOTOCROMISMO EM FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES

José R. Galvão e Jair Scarminio*

Depto. de Física, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina - PR

Recebido em 22/7/02; aceito em 24/1/03

PHOTOCHROMISM IN TUNGSTEN OXIDE THIN FILMS OF DIFFERENT COMPOSITIONS. Tungsten oxide thin films with three different compositions were deposited by reactive sputtering in an oxygen-argon plasma. In a system composed of a home made photochemical reactor coupled with an optic fiber spectrophotometer, the photochromic effect was studied in these oxide films as function of UV irradiation time, in ethanol, methanol and formaldehyde atmospheres. It was observed that the photochromic efficiency depends on the vapor chemical nature where the film is irradiated as well as the film composition. Kinetic analysis suggest that two kinds of optical absorption centers should respond by the photochromic effect in these films, one generated at film surface and other inside it, which one presenting a different time constant.

Keywords: photochromism; tungsten oxide films; kinetic.

INTRODUÇÃO

Vários óxidos de metais de transição, quando preparados na forma de filmes finos, apresentam a característica de serem opticamente ativos sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética ou calor, dando origem aos fenômenos conhecidos respectivamente, como eletrocromismo, fotocromismo e termocromismo¹. Dentre estes, o óxido de tungstênio é certamente o material mais estudado por apresentar em todos estes efeitos as maiores variações na absorvância ótica². Em particular, o efeito fotocromômico foi observado neste óxido já em 1969³ e, desde então, o estudo deste fenômeno tem sido concentrado em filmes de óxidos de tungstênio e de molibdênio⁴ e mais raramente em filmes de outros óxidos, como de vanádio e titânio^{5,6}.

O efeito fotocromômico é promovido nestes óxidos principalmente sob irradiação UV, embora seja observado também sob luz visível^{7,8}. Estudos mostram que a capacidade de coloração fotocromômica 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 finos irradiados no vácuo⁹, no ar¹⁰, em álcoois e aldeídos^{11,12} e em atmosfera de hidrogênio⁹, tanto em óxidos cristalinos como em amorfos, bem como em óxidos de diferentes composições¹¹.

Supõe-se que o efeito fotocromômico ocorra pela formação de centros de absorção ótica, gerados pela decomposição de moléculas de água incorporadas no filme durante sua deposição, ou de moléculas orgânicas contendo oxigênio e hidrogênio adsorvidas em sua superfície. Isto explica a ocorrência do fenômeno mesmo quando o filme é irradiado em vácuo, bem como a dependência da eficiência fotocromômica (entendida aqui como a variação da absorvância do filme acarretada pela irradiação) com a natureza química das moléculas adsorvidas^{11,12}. As moléculas de água e dos compostos orgânicos contendo átomos de oxigênio e hidrogênio em sua estrutura são as fontes de elétrons e de prótons que gerarão os centros de absorção ótica no óxido, segundo o mecanismo: sob irradiação UV elétrons são excitados e buracos são criados no filme de óxido, que é um semicondutor. Estes últimos oxidam os átomos de oxigênio das moléculas adsorvidas, ao mesmo tempo que, enfraquecendo suas li-

gações de H, transferem prótons para o interior do filme. Os centros de absorção serão formados nos íons metálicos do óxido que foram reduzidos pelos elétrons do óxido fotoexcitado e em cuja vizinhança os prótons se difundiram¹¹.

Tem sido mostrado que, além da natureza química do composto orgânico adsorvido sobre o filme, também a composição do óxido influencia a eficiência fotocromômica: em filmes amorfos de óxido de tungstênio de diferentes composições, obtidos variando-se o fluxo de oxigênio do plasma em deposições por "sputtering", verificou-se que a eficiência ótica diminui com o aumento do fluxo de oxigênio em filmes irradiados com UV, no ar^{13,14}.

Todavia, não temos conhecimento de estudos do efeito fotocromômico em filmes de óxido de tungstênio de composições diversas, irradiados em atmosfera de substâncias orgânicas. Considerando então que tanto a natureza química das moléculas adsorvidas quanto a composição do filme são fundamentais no processo de geração e nas respostas do efeito fotocromômico, mostramos neste trabalho os resultados de um estudo sobre a dependência da eficiência fotocromômica em filmes de óxidos de tungstênio de diferentes composições, irradiados em vapores de metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH) e formaldeído (CH₂O). Além disto, descreve-se um fotorreator projetado e construído para medidas *in situ* do efeito fotocromômico nestes filmes.

Serão apresentados os resultados da dependência da absorvância ótica com o tempo de irradiação UV, com a natureza química dos três tipos de vapores usados durante a irradiação e com a composição do filme. Será mostrado também que, a partir dos dados obtidos, foi possível formular e interpretar uma equação que descreve a cinética da formação dos centros de absorção ótica nestes óxidos. Até onde sabemos, a cinética proposta e a instrumentação do fotorreator, representam contribuições originais ao estudo do efeito fotocromômico em filmes finos.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção dos óxidos

Filmes amorfos de óxido de tungstênio com espessuras de 3000 Å foram depositados por "sputtering" RF (rádio frequência), num plasma de Ar e O₂, usando tungstênio metálico como alvo. Lâminas de vidro Corning (2,5x1,5 cm²) foram usadas como substratos. Fo-

*e-mail: scarmini@uel.br

ram obtidos três diferentes tipos de filmes variando-se o fluxo relativo de oxigênio e argônio do plasma de deposição. Especificamente, foram usados fluxos de oxigênio iguais a 0,5; 0,9 e 1,5 sccm (centímetros cúbicos por minuto padrão), mantendo a pressão da câmara constante em 0,7 Pa.

Após depositados, os filmes a serem irradiados com luz UV eram retirados da câmara de deposição e imediatamente colocados em recipientes hermeticamente fechados, contendo vapores de formaldeído, metanol e etanol. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A cristalinidade dos óxidos foi observada por difração de raios-X e as espessuras dos filmes foram medidas por meio de um perfilômetro (Alfa-Step 200, Tencor).

Fotorreator com espectrofotômetro

Para estudar o efeito fotocromico, construímos um reator fotoquímico onde era possível alterar a atmosfera química do ambiente onde os filmes eram irradiados. Acoplou-se a ele um espectrofotômetro de fibra ótica (Ocean Optics, modelo PC2000, intervalo espectral de 350 a 1000 nm), permitindo que medidas da absorvância fossem realizadas *in situ* durante o processo de irradiação com luz UV.

O fotorreator, Figura 1, é formado por um tubo de vidro, com janelas de quartzo e de vidro ótico e conexões para uma bomba de vácuo e para um kitassato. Vapores de substâncias orgânicas podem ser introduzido para o interior do tubo evacuando-o e abrindo uma válvula que o liga ao kitassato, que contém a substância orgânica. Atingido o equilíbrio do vapor, o filme fica recoberto com moléculas da substância orgânica adsorvidas em sua superfície. Após irradiados frontalmente com UV, por meio de uma lâmpada de Hg (125 W, baixa pressão), durante um intervalo de tempo controlado, desloca-se a lâmpada lateralmente e é tomado o espectro de absorvância do filme. Este processo é repetido várias vezes, permitindo a observação da cinética do processo físico-químico em estudo.

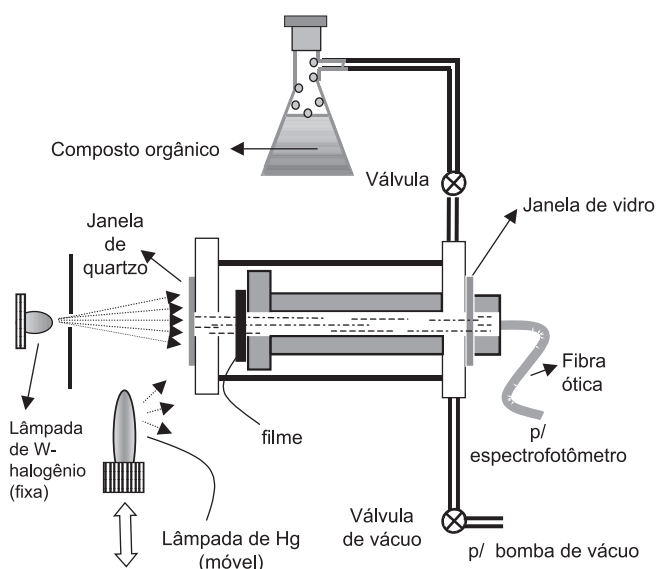


Figura 1. Esquema do fotorreator construído para medidas *in situ* do efeito fotocromico em filmes finos, sob atmosfera de vapores orgânicos

No sistema experimental descrito, o espectrofotômetro foi calibrado segundo procedimentos fornecidos pelo fabricante. Todavia, não foi feita nenhuma correção nos picos dos espectros de absorção

dos filmes, gerados por interferências óticas nas interfaces filme-ar e filme-vidro.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Filmes obtidos

A Figura 2 mostra os espectros de absorvância ótica dos filmes de óxido de tungstênio recém depositados, em função do fluxo de oxigênio injetado no plasma da câmara de deposição. Observa-se que os filmes apresentam parte de uma larga banda de absorção na região do vermelho e infravermelho próximo, cuja intensidade aumenta com a diminuição do fluxo de oxigênio empregado na deposição, ou seja, com o aumento na densidade de vacâncias de oxigênio no óxido formado. Os picos observados no início dos espectros (até 600 nm) são devidos ao processo de interferência ótica. Observou-se que os filmes depositados sob os fluxos de 0,5 e 1,5 sccm são visualmente azulados e transparentes, respectivamente. Embora não tenhamos feito nenhuma medida específica, é bastante conhecido na literatura que filmes obtidos pela técnica e condições de deposição acima descritas, têm diferentes composições, com a forma química WO_{3-y} .

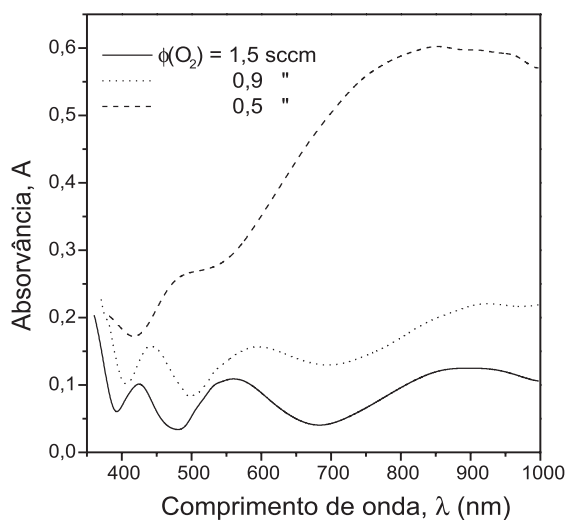


Figura 2. Espectros de absorvância de filmes de óxido de tungstênio depositados por "sputtering" reativo sob fluxos de oxigênio iguais a 1,5; 0,9 e 0,5 sccm. Espessuras dos filmes ~3000 Å

O efeito fotocromico

As Figuras 3, 4 e 5 mostram as alterações na absorvância ótica dos filmes descritos na Figura 2, devido ao efeito fotocromico. A dependência da absorvância com a natureza química das moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do filme é mostrada na Figura 3, para filmes de óxido de tungstênio depositados sob fluxo de oxigênio de 0,9 sccm e irradiados em vapores de formaldeído, etanol e metanol, durante vários intervalos de tempo. Verifica-se que as variações das absorvâncias dos filmes irradiados em vapores de etanol e metanol são desprezíveis quando comparadas às variações provocadas pelas irradiações em vapor de formaldeído. Em vista disto, os estudos da dependência da eficiência fotocromica com a composição dos filmes foram realizados irradiando-os em vapor deste aldeído.

Podemos interpretar os resultados da Figura 3, considerando que o efeito fotocromico resulta da formação de centros de absorção ótica gerados por reações fotoquímicas durante a irradiação UV, com

as moléculas adsorvidas e absorvidas no filme. Assim, a maior variação na absorvância, obtida com o filme irradiado em vapor de formaldeído, indica a formação de uma maior densidade de centros de absorção óptica quando o filme fica imerso no vapor desta substância que quando sob vapores dos dois álcoois.

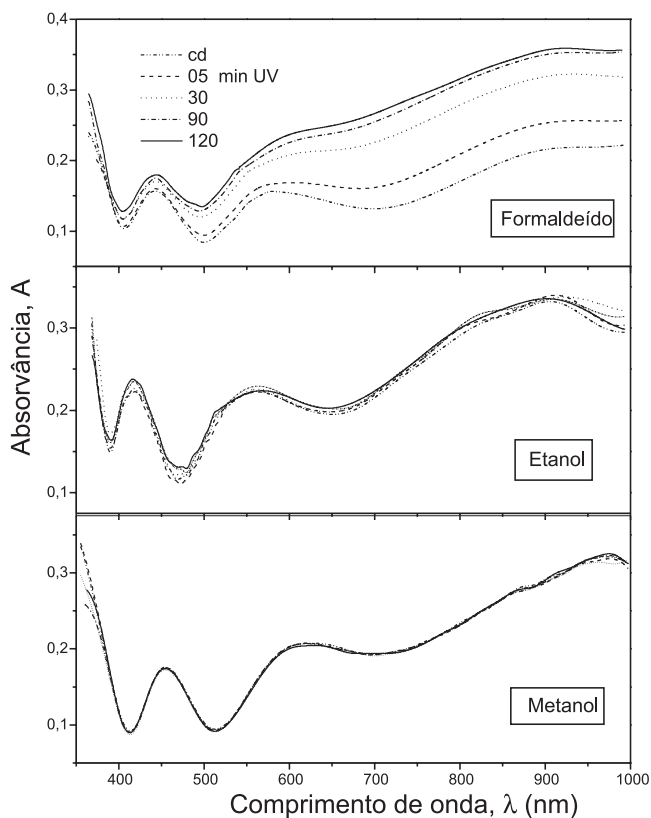


Figura 3. Variação da absorvância promovida no filme de óxido de tungstênio depositado sob fluxo de oxigênio igual a 0,9 sccm, quando irradiado com luz UV em vapores de formaldeído, etanol e metanol, em função do tempo de irradiação

Os resultados obtidos nesta figura concordam parcialmente com os da literatura, que mostram que em filmes de óxido de tungstênio cristalino, as maiores eficiências óticas foram também obtidas sob irradiação em vapores de formaldeído, metanol e etanol, porém com pouca diferença entre os valores das eficiências¹¹. Resultados semelhantes foram observados em filmes de óxidos de tungstênio amorfos, irradiados em solução destes dois álcoois¹².

Na Figura 4 são mostradas as alterações na absorvância dos três tipos de filmes descritos na Figura 2, sob irradiação UV em vapor de formaldeído. Verifica-se que o efeito fotocromático ocorre nos três filmes, com a absorvância aumentando monotonicamente com o tempo de irradiação, embora se estabilize cerca de 120 min após. Observa-se também que a variação da absorvância com o tempo de irradiação, depende do comprimento de onda do fóton incidente, com as maiores variações ocorrendo na região do vermelho e infravermelho próximo, caracterizando a cor azul visualmente observada nos filmes irradiados.

A Figura 5 descreve a variação da absorvância (ΔA) entre o filme irradiado e o não irradiado, em função do tempo de irradiação, obtida dos dados da Figura 4. ΔA foi calculada em 920 nm, valor este em torno do máximo da larga banda de absorção no infravermelho próximo.

Verifica-se por esta figura que, nos minutos iniciais da irradiação,

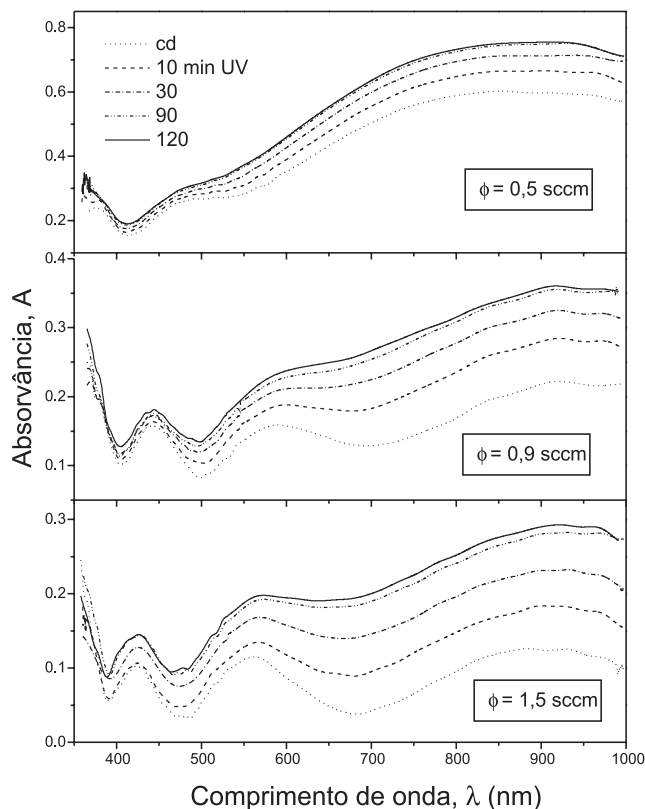


Figura 4. Variação da absorvância promovida nos filmes de óxido de tungstênio descritos na Figura 2, quando irradiados em vapor de formaldeído, em função do tempo de irradiação UV

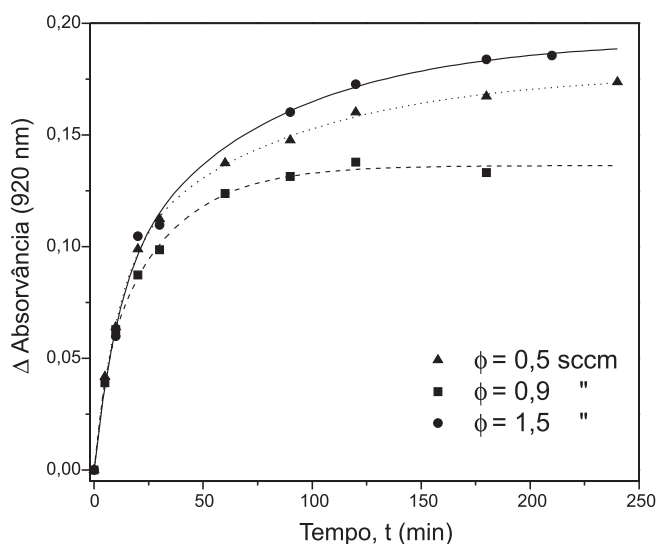


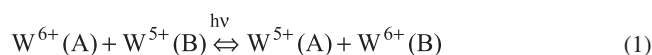
Figura 5. Diferenças da absorvância entre o filme irradiado e não irradiado, obtidas dos resultados da Figura 4, em 920 nm. As curvas contínuas sobre os pontos experimentais foram obtidas de ajustes matemáticos pela Equação (2), cujos parâmetros são descritos na Tabela 1

ção, ΔA independe da composição dos filmes. Para tempos maiores, ΔA é maior para o filme depositado sob fluxo de 1,5 sccm, seguido pelos depositados nos fluxos 0,5 e 0,9 sccm, respectivamente. Assim, embora se verifique uma dependência da eficiência fotocromática com a composição do filme, ela não parece ser simples, pois o filme

de maior eficiência ótica foi o mais estequiométrico (1,5 sccm) e o menos eficiente, o de composição intermediária (0,9 sccm). Convém comentar que já havíamos obtido resultados semelhantes a estes, no estudo do fotocromismo em filmes de óxido de molibdênio de composição variada, também depositados por “sputtering” reativo em diferentes fluxos de oxigênio e irradiados no ar¹⁶.

Podemos interpretar um pouco mais os resultados das Figuras 3, 4 e 5 considerando que, tanto no eletrocromismo quanto no fotocromismo em filmes de óxidos de metais de transição, o modelo mais aceito para a geração de centros de absorção ótica é o da formação de “polarons” na estrutura do óxido, os quais ocorrem quando cátions W^{6+} são reduzidos para W^{5+} , deformando localmente o orbital eletrônico, tendo ainda prótons H^+ em suas vizinhanças, formando então configurações do tipo $W^{5+}=O:H^+$. No fotocromismo, os elétrons redutores do tungstênio são gerados no filme (que é um semiconductor com banda proibida em torno de 3,2 eV) durante a irradiação com luz UV, juntamente com um mesmo número de buracos. Os prótons provêm da quebra das ligações de átomos de hidrogênio das moléculas orgânicas contendo oxigênio e hidrogênio adsorvidas no filme. Esta quebra ocorre porque os buracos fotogerados oxidam os átomos de oxigênio destas moléculas, enfraquecendo e quebrando as ligações dos seus átomos de H, que se difundem para o interior do filme na forma de prótons (H^+)¹¹.

A absorção de fótons (energia $h\nu$) pelos centros de absorção do óxido dá-se pelo processo de “hopping” entre cátions W^{5+} e W^{6+} vizinhos^{1,17}, conforme a reação,



onde A e B são sítios vizinhos na rede do óxido de tungstênio.

Assim, os resultados da Figura 3 mostrando que o efeito fotocromico é mais eficiente quando a superfície do filme fica recoberta com moléculas de formaldeído (CH_2O) que quando com os outros dois álcoois, pode ser devido à menor intensidade da energia de ligação dos átomos de H com os de C no formaldeído que nos álcoois¹⁸, tornando o destacamento dos prótons H^+ mais fácil no aldeído e, conseqüentemente, aumentando sua taxa de transferência para o interior do filme.

O modelo acima descrito pode explicar parcialmente os resultados da dependência da eficiência fotocromica com a composição, mostrados nas Figuras 4 e 5. Diminuindo-se o fluxo de oxigênio durante a deposição do filme obtém-se óxidos com maiores concentrações de vacâncias de oxigênio em sua estrutura, ou equivalentemente, maiores concentrações de íons W^{5+} . Isto diminui a taxa de oxidação do oxigênio das moléculas adsorvidas, pois o processo de adsorção não ocorre entre íons W^{5+} da superfície do óxido e os átomos de oxigênio das moléculas. Além disto, a presença de vacâncias de oxigênio aumenta o nível de Fermi do óxido, diminuindo a eficiência das reações de oxidação das moléculas adsorvidas. Mais ainda, o aumento do nível de Fermi reduz o tempo de vida dos buracos gerados com a irradiação que, por sua vez, reduz a probabilidade dos buracos atingirem a superfície do filme e oxidarem as moléculas adsorvidas. Todos estes processos resultam numa diminuição da eficiência fotocromica com o aumento da deficiência de oxigênio no óxido de tungstênio. A literatura mostra que, de fato, filmes de óxidos de tungstênio irradiados em vapor de metanol apresentaram um aumento contínuo da eficiência, à medida que a deficiência de oxigênio do óxido era progressivamente diminuída¹¹. As Figuras 4 e 5 mostram que também neste estudo, a maior eficiência fotocromica foi obtida para o filme depositado sobre o maior fluxo de oxigênio (1,5 sccm), ou seja, para o óxido mais estequiométrico. Porém, a menor eficiência não foi verificada no filme depositado sobre o me-

nor fluxo (0,5 sccm) de oxigênio, logo supostamente o óxido mais subestequiométrico, mas sim em filmes depositados num fluxo intermediário de oxigênio (0,9 sccm). Assim, deve haver outros fatores que não foram controlados, mas que influenciaram o processo do fotocromismo nos filmes. Uma possibilidade é a ocorrência de oxidações diferenciadas nos óxidos, já que os filmes ficaram armazenados por um tempo relativamente longo, antes de serem irradiados.

Cinética e centros absorvedores

A variação da absorvância ΔA em função do tempo de irradiação, mostrada na Figura 5, pode dar também informações sobre a cinética de geração dos centros de absorção ótica no óxido de tungstênio, pelo processo fotocatalítico descrito.

As três curvas da Figura 5, que descrevem o escurecimento dos filmes devido ao efeito fotocromico, puderam ser ajustadas matematicamente pela soma de duas equações exponenciais do tipo

$$\Delta A = A_1(1 - e^{-t/t_1}) + A_2(1 - e^{-t/t_r}) \quad (2)$$

cujos valores das constantes A_1 , A_2 , t_1 e t_r são apresentados na Tabela 1, para os três tipos de filmes estudados.

Pela Tabela 1, observa-se que para as três curvas $t_1 > t_r$. Assim, o primeiro termo do lado direito da Equação (2) responde pelas alterações lentas em ΔA e o segundo, pelas rápidas (o início da irradiação). Observa-se ainda que para as deposições nos fluxos 0,5 e 1,5 sccm, os valores de t_1 e de t_r são, entre si, da mesma ordem de grandeza e sempre maiores que os correspondentes valores para o fluxo 0,9 sccm, indicando que o equilíbrio em ΔA é atingido mais rapidamente nos filmes depositados sob este fluxo, como de fato se vê facilmente na Figura 5. As constantes A_1 e A_2 são todas da mesma ordem de grandeza, parecendo não depender da composição dos filmes.

Tabela 1. Valores das constantes da Equação (2) obtidas no ajuste dos dados experimentais da Figura 5

Fluxo de O_2 (sccm)	A_1	A_2	t_1 (min)	t_r (min)
0,5	0,085	0,092	82,1	10,7
0,9	0,095	0,041	30,1	5,11
1,5	0,108	0,085	73,3	10,9

Como a absorvância de um filme está diretamente relacionada à densidade de centros absorvedores, sugerimos que as curvas da Figura 5 e a Equação (2) descrevem a cinética de formação de dois tipos de centros de absorção ótica, um na superfície do filme, responsável pelas variações rápidas em ΔA e outro, no interior, respondendo pelas variações lentas na absorvância. Os centros de absorção superficiais formam-se rapidamente, pois os prótons H^+ extraídos das moléculas adsorvidas ligam-se diretamente aos átomos de oxigênio superficiais dos cátions W^{5+} , enquanto que os centros internos de absorção formam-se mais lentamente pois dependem da difusão de H^+ para o interior do óxido.

Esta interpretação é reforçada por um modelo descrito na literatura^{19,20}, que mostra que a larga banda de absorção do espectro ótico pode ser deconvoluída em três gaussianas, propondo então que a banda é gerada por três diferentes tipos de centros de absorção ótica, dois ocorrendo na superfície do filme e outro, no interior. O modelo mostra ainda que no início da irradiação, os centros superficiais provocam rapidamente grandes alterações na absorvância do filme, e que os centros internos só começam a ser formados após a densidade dos centros superficiais terem atingido um valor significativo. Após

longos tempos de irradiação, as densidades dos centros internos são maiores que as dos centros superficiais, continuando a alterar a absorvância do filme.

Os resultados das Figuras 4 e 5 e os da Equação (2) ajustam-se qualitativamente bem ao modelo acima, descrevendo a cinética de formação dos centros de absorção ótica do fenômeno: o primeiro termo da direita da Equação (2) responde pela geração dos centros no interior do filme e o segundo, pela geração dos centros superficiais. A ausência de mais um termo na equação, que poderia estar associado a um segundo tipo de centro superficial de absorção, pode ser explicada pelo pequeno número de pontos na Figura 5, que impede um ajuste matemático mais fino e também pelo fato que, segundo o modelo da literatura¹⁹, a densidade de um dos centros superficiais predomina sobre o outro; desta forma, o segundo termo da equação proposta pode estar descrevendo as contribuições para ΔA dos dois tipos de centros superficiais. Convém comentar que não encontramos na literatura nenhuma descrição matemática deste tipo de curvas para o efeito fotocromico.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o sistema experimental por nós construído, de um fotorreator com espectrofotômetro de fibra ótica acoplado, é bastante adequado para medidas *in situ* do efeito fotocromico em filmes finos, sob irradiações UV em atmosferas químicas controláveis.

O estudo do efeito fotocromico em filmes de óxido de tungstênio, obtidos por "sputtering" reativo em três diferentes fluxos de oxigênio, mostrou que a variação na absorvância espectral (350 a 1000 nm) depende do tempo de irradiação UV, da atmosfera química em que o filme é irradiado e da composição do óxido. A maior eficiência fotocromica foi obtida para o filme depositado sob o maior fluxo de oxigênio e irradiado em vapor de formaldeído. Eficiências menores foram obtidas em óxidos de tungstênio supostamente mais subestequiométricos, embora não pudemos estabelecer nenhuma correlação direta entre a eficiência e a composição do óxido.

Resultados da variação da absorvância em 920 nm em função do tempo de irradiação puderam ser ajustados matematicamente por duas funções exponenciais temporais, cujas constantes de tempo indicaram que dois tipos de centros de absorção ótica são gerados pelo efeito fotocromico, um na superfície do filme, que responde pelas variações rápidas da absorvância durante a irradiação UV e outro,

no interior, responsável por variações lentas. Esta interpretação concorda com um modelo da literatura, onde a existência de centros de absorção superficiais e internos ao filme do óxido foi proposta a partir dos resultados da deconvolução dos espectros de absorção do óxido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Profa. A. Gorenstein do IFGW/Unicamp por disponibilizar o sistema de deposição de filmes e ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Granqvist C. G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1995.
2. Bange, K.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, 58, 1.
3. Deb, S. K.; *Appl. Opt. Suppl.* **1969**, 3, 192; Deb, S. K.; *Philos. Mag.* **1973**, 27, 801.
4. Yao, J. N.; Loo, B. H.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 290, 263.
5. Su, L.; Lu, Z.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, 107, 245.
6. Zheng, M. P.; Gu, M. Y.; Jin, Y. P.; Jin, G. L.; *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 485.
7. Bechinger, C.; Wirth, E.; Leiderer, P.; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 20, 2834.
8. Yang, Y. A.; Cao, Y. W.; Chen, P.; Loo, B. H.; Yao, J. N.; *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 1667.
9. Fleisch, T. H.; Mains, G. J.; *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 780.
10. Yao, J. N.; Loo, B. H.; Fujishima, A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 13, 1990.
11. Gavriyuk, A. I.; *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 3027.
12. Kikuchi, E.; Ida, K.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 351, 105.
13. Bechinger, C.; Burdis, M. S.; Zhang, J. G.; *Solid State Commun.* **1997**, 101, 753.
14. Mo, Y.-G.; Dillon, R. O.; Snyder, P. G.; *J. Vac. Sci. Technol., A* **1999**, 17, 2933.
15. Ref. 1, cap. 4, p. 55-63.
16. Scarminio, J.; Lourenço, A.; Gorenstein, A.; *Thin Solid Films* **1997**, 302, 66.
17. Elliot, S. R.; *Physics of Amorphous Materials*, 2th ed., Longman Science & Technology: New York, 1990; Berggren, L.; Azens, A.; Niklasson, G. A.; *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 1860.
18. Kuboyama, K.; Hara, K.; Matsushige, K.; Kai, S.; *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1997**, 36, L443.
19. Tritthart, U.; Gey, W.; Gavriyuk, A.; *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 3039.
20. Gavriyuk, A. I. Em *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*; Borstel, G.; Krumins, A.; Millers, D., eds.; Kluwer Acad. Publ.: New York, 2000, p. 427.