

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS ELECTROCRÓMICAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL, A
PARTIR DE LA TÉCNICA DE MAGNETRON SPUTTERING O
ESPURREO CATÓDICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
M A T E R I A L E S**
P R E S E N T A :
CARLOS RAÚL MAGAÑA ZAVALA

DIRECTOR DE TESIS: DR DWIGHT ACOSTA NAJARRO

MÉXICO, D. F.

MAYO DEL 2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos.

Agradecimientos.

A Dios:

Primeramente tú porque me das la dicha de estar aquí cumpliendo uno mas de mis tantos objetivos y sueños.

Gracias porque me has dado una vida calmada de bendiciones y muy llena de ti, demostrándome que estas siempre conmigo en donde quiera que estoy y ante eso no hay miedos, penas ni angustias pero sobre todo no hay obstáculos que no pueda vencer.

A mis Padres:

Gracias por ser la mas grande de mis bendiciones, por todo ese apoyo, sacrificio y cariño que me han demostrado toda la vida. Gracias porque cuando mas débil me encontraba, no una sino dos manos amigas se fortalecían con palabras de alientos.

Gracias por darme la vida y hacer de mi un ser humano, feliz y lleno de amor. Me siento orgullosa de que ustedes sean mis padres y poder compartir con ustedes esta carrera profesional que es tan suya como mía, siendo esta la mejor herencia que me pudieran dar. Gracias porque tengo la dicha de poder decir que tengo la familia mas maravillosa y que es el regalo mas grande que Dios me pudo dar.

Los Amo.

Profa. Aurora Zavala Romero.
M. en C. Raúl Magaña Zamora.

A mis hermanos Alana y Erick que con su amor, siempre me impulsaron a seguir adelante y jamás darme por vencido, este también es su logro. Gracias por tenerme paciencia y aguantarme en todo momento.

Los quiero mucho.

A Mi Familia:

A Mi abuelita Boris con todo mi amor y mi corazón te dedico este logro.

A todos mis tíos y primos de mis familias Magaña y Zarala, que me han brindado su cariño y apoyo incondicional durante toda mi vida les dedico este logro mas.

A mi tía Sergio y Guillerma Zarala que siempre han estado a mi lado apoyándome en todo momento.

Un hombre sabio es aquel que no sufre por las cosas que no tiene, sino que disfruta de las que sí posee.

~ George Eliot

Agradezco infinitamente a Mi Amigo el Dr. Dwight Roberto Acosta Najera, no solamente por la dirección, apoyo y confianza incondicional que me brindó durante la elaboración de este trabajo, sino también por su paciencia y esmero en la transmisión de sus conocimientos durante el desarrollo y culminación del mismo.

Mil gracias, mi buen amigo.

Dedicación especial a la memoria de la Sra. Violeta Castillo por su gran corazón y amor a la vida.

Gracias.

Debido al carácter interdisciplinario del presente trabajo tuve la necesidad de interaccionar con un gran número de personas que siempre estuvieron dispuestas a ayudarme de manera desinteresada, por tal motivo en estas páginas deseo expresarles mi agradecimiento.

A mis amigos Doctores:

Por el apoyo, paciencia y orientación de todos ustedes que me han brindado durante mi formación profesional y como ser humano.:

Dra. Rosario Arila, Dr. Héctor Cruz Manjarrez, Dr. Joan Genesca,
Dr. Francisco Xavier, Dr. Enrique Camarillo, Dr. Eligio Orozco, Dr.
Luis Bucio, Dr. Adolfo Cordero, Dr. Arturo Maldonado.

A mis amigos que laboran en el Instituto de Física:

Luis Rendón, Ivan Puente L., Carlos Ojeda, Alberto García, Pedro
Mexía, Roberto Hernández, Jesús M. Ortega, Marcela Romero J.,
Carlos Flores, Samuel Tehuacanero, Marco Deytia, Luis Flores, Manuel
Díaz, Guillermina Moreno, Georgina Moreno, Catalina García, Pilar
González, Susana Orozco y a todo el personal que labora en esta Institución
y que hicieron agradable mi estancia.

A mis sinodales:

Por su gentileza y apoyo incondicional al haber distraído su tiempo en leerla, corregirla y en la discusión de la misma, realizar valiosas aportaciones que ha servido para darle su forma final.

Dr. Jorge Rickardo Campbell.

Dr. Dwight Acosta Najarro.

Dr. Mayo Villaquán Muñiz

Dr. José Reyes Gasga.

M. en C. Octavio Álvarez Fregoso.

Dr. José Manuel Hernández Alcantara.

Dr. Hector Murrieta Sánchez.

A mis amigos:

Que con solo una palabra de aliento, un gesto, una sonrisa me animaron en el transcurso de este trabajo, a ellos mi eterna gratitud.

Ulises Machorro, César Thome, Jaime Granados, José Velasco, Gabriel Lara, Nancy Salgado, Nancy Fabián, Verónica Cedillo, Pilar, Nadia, Kazle, Armando y Elvia Alvarado, Paula Sánchez, Vanesa Uribe, Ana Rodríguez, Gabry Fignado, Gvette Gil, Rafael Villaurrutia, Erick Juárez, Miguel Peña, Ivonne Rosales, Hilda Mercado, Aime Gil, Salime Sánchez, Paola Palacios, Angélica Escobedo, Karla Salgado, Yocelin Z, Arturo Brindis, Fabiola O, Monezerrat Muñoz, Samuel Millan, Arturo Martínez, Mary S. Cárdenas y por aquellos que mi memoria me traiciona.

Agradezco también al Instituto de Física por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente, así como los proyectos DGAPA-UNAM IN109500 y CONACYT 34821-E, por el apoyo prestado en este trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
• Objetivos	3
• Hipótesis	5
<u>Capítulo I</u>	7
INTRODUCCIÓN.....	8
• Superficies Selectivas	8
• Electrochromismo.....	9
○ Materiales Cromogénicos	11
○ Materiales Fotocrómicos	11
○ Materiales Termocrómicos	11
○ Materiales Electrocrómicos.....	11
• Estudios recientes del Electrochromismo del Oxido de Níquel	15
• Planteamiento de los métodos de depósitos para las películas delgadas en la obtención del fenómeno electrocrómico	18
• Películas delgadas conductoras de Óxido de Indio y Estaño (ITO).....	18
• Problemáticas existentes	19
<u>Capítulo II</u>	21
TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	22
○ Preparación de sustratos.....	23
• Preparación de películas delgadas:	
○ Rocío Piroclítico.....	23
○ Sputtering o Espurreo Catódico.....	25
○ Sistema de Espurreo.....	28
○ Tipos de descargas	29
○ Plasma	29
• Caracterización morfológica y estructural	31
○ Difracción de Rayos X	31
○ Microscopía de Barrido.....	32
○ Microscopía Electrónica de Transmisión.....	34
○ Microscopía de Alta Resolución	39
• Caracterización electroquímica de las películas	41
○ Voltametría Cíclica	43
• Espectroscopia	45
○ Espectroscopia visible de las películas	45

Capítulo III	47
--------------	----

PLANTEAMIENTO DE LOS EXPERIMENTOS	48
• Desarrollo experimental	49
• Preparación y limpieza de los sustratos	49
• Depósito de las diferentes películas delgadas por diversas técnicas :	
○ De ITO por Rocio Piroclítico o Spray Pirólisis	49
○ De ITO por Espurreo Catódico o Sputtering	50
○ De Níquel por Espurreo Catódico Sputtering	51
• Determinación del espesor de las películas delgadas	51
• Inducción de las propiedades electrocrómicas en las películas delgadas de Óxido de Níquel	51
○ Voltametría Cíclica	51
• Caracterización Morfológica y Estructural de las películas	53
○ Difracción de Rayos-X (DRX)	53
○ Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	54
○ Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	55
○ Microscopio Electrónico de Alta Resolución (HREM)	56
○ Espectroscopia visible de las películas	56

Capítulo IV	57
-------------	----

• RESULTADOS	58
• Determinación de Espesores	59
• Resultados para la Película de Níquel	60
○ Difracción de Rayos X (DRX)	60
• Películas electrocrómicas de Níquel e ITO (Depositado por la vía de Rocio Piroclítico)	61
○ Voltametría Cíclica	61
○ Difracción de Rayos X (DRX)	64
○ Microscopía de Barrido (SEM)	65
○ Microscopía de Transmisión (TEM)	67
○ Patrones de Difracción	68
○ Técnica de Campo Claro	70
• Espectrofotometría	71
○ Absorbancia	72
○ Transmitancia	73
• Películas electrocrómicas de Níquel e ITO (Depositado por la vía de Espurreo Catódico)	74
○ Voltametría Cíclica	74
○ Difracción de Rayos X (DRX)	77
○ Microscopía de Barrido (SEM)	78
○ Microscopía de Transmisión (TEM)	81
○ Patrones de Difracción	81
○ Técnica de Campo Claro	83
○ Espectrofotometría	85
○ Absorbancia	85
○ Transmitancia	86

○ Microscopía de Alta Resolución. (HREM)	87
• ANÁLISIS DE RESULTADOS	92
○ Técnica de Voltametría Cíclica	93
○ Técnica de Difracción de Rayos-X (DRX)	95
○ Técnica de Microscopía de Barrido. (SEM)	96
○ Técnica de Microscopía de Transmisión (TEM)	96
○ Técnica de Espectrofotometría	100
○ Absorbancia	100
○ Transmitancia	101
○ Técnica de Microscopía de Alta Resolución (HREM)	103
• CONCLUSIONES	105
• BIBLIOGRAFÍA	108

Resumen Resumen.

Resumen.

En este trabajo, se producen materiales electrocromicos en configuración de películas delgadas utilizando la técnica de espurreo catódico (magnetron sputtering) y técnicas electroquímicas concurrentes. El estudio estuvo enfocado en producir la propiedad electrocromica en películas delgadas de óxidos de níquel y estudiar la influencia de los parámetros de depósito y los parámetros electroquímicos en el comportamiento electrocromico de los óxidos mencionados. Las muestras obtenidas fueron sometidas en diversas etapas de los procesos a caracterizaciones, estructurales, óptica y electroquímicas.

Se depositaron películas de películas delgadas de Níquel por Sputtering o Espurreo Catódico, a partir de un blanco de Níquel metálico de 99% de pureza. El gas de trabajo fue Argón y el de llenado Nitrógeno. El depósito a estudiar fue obtenido a partir de un magnetrón del tipo horizontal, que cuenta con una fuente de poder "Advanced Energy MD-W=1K", el tiempo de depósito fue 15 min., mientras la distancia entre el blanco de 2 pulgadas de diámetro y el sustrato era de 35 mm.

Estas películas fueron depositadas sobre una película delgada conductora de ITO (Óxido de Indio dopado con Estaño), para facilitar el contacto eléctrico inferior y promover el movimiento de cargas sobre la película de Níquel, dentro del tratamiento electroquímico, lo cual induce a la formación de la especie electrocromica. Se emplearon dos técnicas alternas para la elaboración de estas películas conductoras, uno es por la vía de espurreo catódico y el otro es por la vía de roció pirolítico.

El carácter electrocromico de las películas se indujo en una celda electroquímica de 3 electrodos, en donde se expone la muestra a un electrolito de Hidróxido de Potasio (KOH) a una concentración de 1M. Se realizaron estudios de voltametría cíclica los cuales mostraron el progreso de reacciones irreversibles hasta la formación de un hidróxido óxido de níquel teniendo varias transformaciones reversibles intermedias hasta llegar a un hidróxido inestable (a lo cual nos referimos a que esta especie ha sido obtenida de manera artificial), la cual presentara las características electrocromicas que se citaran durante este trabajo.

Las películas de Níquel depositadas y tratadas electroquímicamente se analizaron por Microscopía Óptica, Microscopía de Transmisión, Microscopía de Alta Resolución, Microscopía de Barrido, Difracción de Rayos-X y Espectroscopía Visible. El tipo de depósito fue concéntrico en general, policristalino característico de los depósitos realizados por la vía espurreo catódico.

Se derivaron las condiciones óptimas para la obtención de materiales electrocromicos basados en óxidos de níquel para sus diversas aplicaciones potenciales.

OBJETIVOS

OBJETIVOS.

El objetivo que se plantea en este trabajo es:

La producción de materiales electrocrómicos de óptima calidad, en configuración de películas delgadas y basados en especies de níquel, esto es, que sea reversible, durable y eficiente, utilizando la técnica de Espurreo Catódico (o Magnetrón Sputtering Idioma Inglés), su caracterización por diversas técnicas físico químicas y la evaluación de las propiedades electrocrómicas

A continuación especificamos en forma puntual los objetivos:

1. Contribuir con en el conocimiento de los procesos involucrados en el fenómeno electrocrómico a fin de poder, dado el caso, permitir la optimización del material y sus posibles aplicaciones industriales.
2. Caracterizar las propiedades de la superficie de las películas delgadas de óxido de níquel que se obtengan y determinar qué factores pueden ser determinantes en sus propiedades electrocrómicas
3. Estudiar el efecto que tiene la película conductora que actúa como sustrato de la película del níquel metálico en el fenómeno electrocrómico.
4. Estudiar el proceso de deterioro de la película de óxido de níquel a diferentes velocidades del ciclado electrocrómico y su efecto en la durabilidad del mismo.
5. Postular la forma en que las películas se deterioran hasta perder sus propiedades electrocrómicas.
6. Estudiar los efectos que afectan de manera directa la reversibilidad y estabilidad del electrocromismo

Secuencia Experimental:

Para cumplir los objetivos planteados con anterioridad se realizaron las siguientes actividades:

1. Preparación de los sustratos apropiados sobre los cuales se depositó el material electrocrómico. Se prepararon sustratos de ITO (óxido de indio dopado con estaño) por las técnicas de rocío pirolítico y por espurreo catódico.
2. Depósito de las películas de níquel por espurreo catódico sobre cada uno de los sustratos de ITO.
3. Inducción y/o mejoramiento de las propiedades electrocrómicas de las especies de níquel por ataque electroquímico

- 4 Caracterización y estudio comparativo de los materiales obtenidos basados en el uso de las siguientes técnicas:
 - Difracción de Rayos X.
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
 - Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
 - Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HREM).
 - Espectrometría Óptica.
 - Voltametría Cíclica.
5. Se estudió el efecto de los sustratos preparados por técnicas de rocío pirolítico y espurreo catódico en las propiedades físicas y químicas del material electrocrómico
- 6 Se evaluaron las propiedades electrocrómicas a partir de las mediciones de voltametría cíclica.

HIPÓTESIS

Las Hipótesis para este trabajo son:

Especies asociadas al níquel en configuración de películas delgadas, presentan comportamiento electrocrómico el cual es afectado por las características fisico-químicas de cada material. A su vez, estas propiedades están determinadas por los parámetros de síntesis y crecimiento de cada película.

Justificación del trabajo.

Este trabajo se basa en la preparación de las películas delgadas de óxido de níquel por la técnica del sputtering o espurreo catódico y el estudio del comportamiento electrocrómico.

1. Es de esperarse que la naturaleza del sustrato conductor influya en el comportamiento electrocrómico de las especies de níquel; en nuestro caso se usará ITO, obtenido por dos técnicas de rocío pirolítico y espurreo catódico. Se pretende entender el efecto de las características estructurales de ITO en las propiedades electrocrómicas de las diversas especies de níquel. Se busca relacionar las condiciones de depósito con las diferentes características estructurales derivadas de cada tipo de proceso y su influencia en el comportamiento antes citado
2. Analizaremos si las especies electrocrómicas presentes son las mismas para los diferentes métodos de depósito mencionados con anterioridad.

- 4 Caracterización y estudio comparativo de los materiales obtenidos basados en el uso de las siguientes técnicas:
 - Difracción de Rayos X.
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
 - Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
 - Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HREM).
 - Espectrometría Óptica.
 - Voltametría Cíclica.
5. Se estudió el efecto de los sustratos preparados por técnicas de roció pirolítico y espurreo catódico en las propiedades físicas y químicas del material electrocrómico
- 6 Se evaluaron las propiedades electrocrómicas a partir de la mediciones de voltametría cíclica.

HIPÓTESIS

Las Hipótesis para este trabajo son:

Especies asociadas al níquel en configuración de películas delgadas, presentan comportamiento electrocrómico el cual es afectado por las características fisico-químicas de cada material. A su vez, estas propiedades están determinadas por los parámetros de síntesis y crecimiento de cada película.

Justificación del trabajo.

Este trabajo se basa en la preparación de las películas delgadas de óxido de níquel por la técnica del sputtering o espurreo catódico y el estudio del comportamiento electrocrómico.

1. Es de esperarse que la naturaleza del sustrato conductor influya en el comportamiento electrocrómico de las especies de níquel; en nuestro caso se usara ITO, obtenido por dos técnicas de roció pirolítico y espurreo catódico. Se pretende entender el efecto de las características estructurales de ITO en las propiedades electrocrómicas de las diversas especies de níquel. Se busca relacionar las condiciones de depósito con las diferentes características estructurales derivadas de cada tipo de proceso y su influencia en el comportamiento antes citado
2. Analizaremos si las especies electrocrómicas presentes son las mismas para los diferentes métodos de depósito mencionados con anterioridad.

3. Relacionar los efectos estructurales con los efectos ópticos presentes en el electrocromismo del material.

En este trabajo se busca entender el fenómeno electrocromático del níquel [1-13], para poder desarrollar alguna otra aplicación dirigida a la industria mexicana, siendo esta la industria de vidrios, automotriz o diseño y aplicación de nuevas tecnologías.

Como un ejemplo de esto podemos mencionar que de manera comercial hay lentes que cambian de color y estos solo requieren de una luz externa para poder realizar este cambio (oscurecerse o aclararse), pero si es de noche esto ya no se aplica para este tipo de lentes pues al no tener ya la luz que funciona como energía activadora, estos ya no pueden realizar su función, pero con nuestros materiales esto ya no importa, si es de día o de noche, imagínese unos lentes a los que podamos oscurecer o aclarar según sean nuestras necesidades, lo cual presentaría grandes mejoras, y esto es posible con el solo hecho de poder aplicar un potencial en cualquier momento a partir de una pila, y así podremos tener una visión clara u oscura según lo que nosotros decidamos.

Capítulo I.

Capítulo I.

Introducción.

Superficies Selectivas.

En general se entiende por superficies selectivas ópticas, las que se presentan en aquellos materiales que poseen propiedades ópticas con características diferenciadas, para determinados intervalos de longitud de onda del espectro de radiación electromagnético. De esta manera, los materiales para cualquier longitud de onda, absorben, reflejan, y transmiten la radiación. Este comportamiento se caracteriza a través de sus constantes ópticas: el índice de refracción y el coeficiente de extinción, que dependen intrínsecamente del material [14]. Esto significa que algunas de las propiedades ópticas como la reflectancia, la transmitancia, etc. tienen valores que se ajustan para una aplicación específica en los distintos intervalos del espectro. Así se tiene una gama de superficies con diferentes tipos de selectividad como los llamados espejos de calor, selectivos absorbentes, enfriadores por radiación, etc. [14,15].

El tipo de recubrimiento a usarse para regular y controlar el flujo de radiación solar, dependerá de la aplicación específica que se busca. Así, por ejemplo, en lugares donde el clima es cálido se presentan problemas de sobre calentamiento del ambiente habitacional debido a que la energía radiante que ingresa por las ventanas posee un gran ingrediente de radiación infrarroja. En este caso sería conveniente usar un recubrimiento en el vidrio de las ventanas cuya selectividad este orientada a dejar pasar la luz en el intervalo que permite la visualización de las cosas es decir en el intervalo de $0.4 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$ y no dejar pasar la radiación que incluya el intervalo cercano al infrarrojo (IR), o sea de $0.7 < \lambda < 3 \mu\text{m}$ haciendo que la ventana sea reflectante de la radiación IR. Estos recubrimientos se llaman superficies de control solar y con ellas se puede disminuir el recalentamiento en un 50% sin perder visibilidad [16].

En cambio en lugares en que el clima es frío hay que evitar las pérdidas de calor que por radiación térmica se producen a través de las ventanas hacia el exterior de las viviendas. Un recubrimiento selectivo para esta necesidad, sería aquel que tenga alta transmitividad tanto en el rango visible como en el infrarrojo (desde $0.3 \mu\text{m}$ hasta $3 \mu\text{m}$) pero deberá actuar como reflector en el intervalo térmico para no dejar escapar el calor del interior de la vivienda. Es decir, deberá tener la máxima reflectancia en el intervalo térmico $3 < \lambda < 100 \mu\text{m}$. A estas se les llama espejos de calor. Las superficies selectivas que son utilizadas para controlar el flujo de radiación pueden ser estáticas y dinámicas.

- Estáticas - Se caracterizan porque sus propiedades ópticas permanecen sin cambios al variar las condiciones físicas externas como intensidad de radiación, presión, etc. Estos recubrimientos pueden servir para control solar o para control de la emisividad térmica por ejemplo: el óxido de estaño dopado con flúor $\text{SnO}_2:\text{F}$ y el óxido de indio (ITO) son buenos espejos de calor de baja emisividad y el TiO_2 para control solar.

- Dinámicas - Son aquellas superficies cuyas propiedades ópticas varían bajo condiciones ajustables de temperatura, longitudes de onda, campo eléctrico externo, etc y son de varios tipos:

Fotocrómicas: varían con el flujo de radiación.

Termocrómicas: varían con la temperatura.

Electrocrómicas: varían con la intensidad de campo eléctrico y también con la polaridad del mismo.

Desde que las condiciones climatológicas son variables es evidente la ventaja funcional de los recubrimientos dinámicos respecto a las de carácter estático, ya que estos últimos no podrían adecuarse a la variabilidad climatológica.

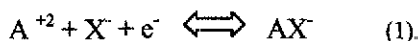
El presente trabajo se enmarca dentro del estudio de los materiales electrocrómicos a fin de que los recubrimientos dinámicos estudiados puedan tener posibilidades de ser usados en los dispositivos que controlan los flujos de radiación en los sistemas arquitectónicos más comúnmente conocidos como "Ventanas Inteligentes".

Electrocromismo.

Aspectos Históricos.

Hacia los años 70 se desarrolló un extenso trabajo en el fenómeno de bi-estabilidad óptica con el objeto de obtener información para pantallas de baja emisividad [17]. El campo estaba dominado por los materiales orgánicos, entre los cuales se puede mencionar los compuestos viológenos (sales de dipiridina y sales del tipo $M(C_{10}H_8N_2)$ donde M es un metal [18]) y el polímero de polianilina [11].

La reacción electroquímica de un compuesto viológeno puede representarse por:



Donde A^{+2} sería el polímero y X^- es el ión del electrolito. El producto insoluble formado sobre la superficie del electrodo durante la reacción posee un color violeta intenso que es debido al catión viológeno. Invertiendo nuevamente la corriente, el compuesto se vuelve a oxidar y en la película se forman especies solubles. Un segundo paso de reducción puede ser posible, pero este debe ser evitado debido a que no es completamente reversible.

Los sistemas electrocrómicos viológenos poseen la ventaja de dar tiempos de respuesta rápidos y requieren un bajo voltaje de operación. El principal problema de los sistemas viológenos es el efecto de envejecimiento o cristalización que es lo que limita el número

de ciclos reversibles que pueden realizarse. Otro problema de estos sistemas es la facilidad con que se degradan con la radiación solar.

Los materiales electrocromicos se caracterizan por presentar propiedades ópticas que pueden modificarse en forma persistente y reversible a través de una reacción electroquímica [19]. Esta modificación tiene las cualidades de permitir un control dinámico voluntario y además de poseer memoria, esto es que puede fijarse en un estado o condición óptica temporalmente con una duración que varía según el material. Los primeros materiales con cambio de color asociado a la inserción o extracción de iones fueron reportados por Brimm [20] para sales de sodio-tungsteno.

Actualmente se conocen muchos materiales en los que se presenta el electrocromismo como en óxidos de metales de transición W, V, Mo, Ti, Ir, etc [21] y en algunas sustancias orgánicas [15,21,22]. Desde 1980 se han intensificado las investigaciones sobre materiales y dispositivos electrocromicos, particularmente en las llamadas Ventanas Inteligentes ([7,22,23,24,25,26,27]).

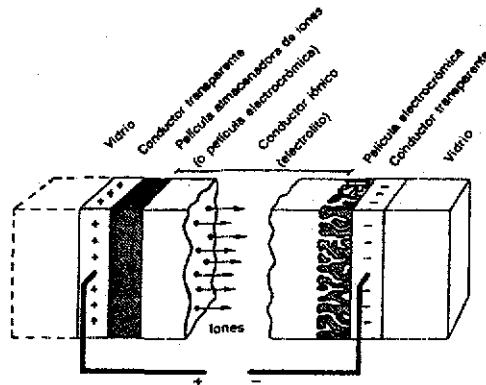


Figura 1. Ensamblaje típico de un dispositivo electrocromico para Ventanas Inteligentes.

El ensamblaje tipo batería, como se muestra en la figura 1, requiere de dos conductores transparentes entre los cuales se debe aplicar la diferencia de potencial o campo eléctrico. El material almacenador de iones, proporciona y recibe los iones que entran y salen del material electrocromico. La coloración y aclaramiento. Viene justamente acompañando [10] esta inserción / extracción de iones. El tiempo que toma la máxima decoloración, es el tiempo de respuesta del dispositivo y es un factor importante aunque no crítico para las Ventanas Inteligentes en las cuales son permisibles tiempos del orden de minutos.

El electrocromismo ya era conocido en varios materiales inorgánicos [17]. Además se pensaba que estos eran relativamente más estables con respecto a los orgánicos. Los óxidos de los metales de transición mostraban características no estequiométricas y

propiedades electrocrómicas. A continuación se comentarán los aspectos generales de este tipo de materiales.

Materiales Cromogénicos

Se conocen como materiales cromogénicos a los que bajo la acción de estímulos externos, tales como el cambio de la intensidad de una radiación incidente, la temperatura o un voltaje eléctrico aplicado, permiten variar de manera persistente y reversible la transmisión de la radiación en diferentes intervalos del espectro electromagnético.

La palabra cromogénico, se deriva del Griego cromos = color y génesis = creación. Este término se emplea comúnmente para referirse a los materiales que poseen propiedades fotocromáticas, termocromáticas y electrocromáticas, así como también para ciertos materiales constituidos en forma de cristales líquidos [28]. Dentro de ellos podemos clasificarlos en:

- Materiales Fotocromáticos.

Cambian sus propiedades ópticas cuando son expuestos a la luz y regresan sus propiedades originales cuando están en ausencia de ella. Por lo general estos materiales absorben energía en el intervalo visible, con algunas excepciones que muestran absorción en el intervalo infrarrojo, pero en su mayoría responden a las longitudes de onda cercanas al ultravioleta.

Los mecanismos de las transformaciones fotocromáticas dependen del material. Los materiales fotocromáticos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Este fenómeno se aplica normalmente en la fabricación de vidrios oftálmicos.

- Materiales Termocromáticos.

Cambian sus propiedades ópticas, cuando se alcanza cierta Temperatura crítica (T_c), y regresan a sus propiedades originales cuando son enviados a la temperatura inicial. Estos materiales pueden controlar de manera pasiva el paso de la radiación a través de una ventana.

El termocromismo es conocido ampliamente en materiales inorgánicos y orgánicos, tales como los recubrimientos constituidos por óxidos de vanadio y polivinilo respectivamente.

- Materiales Electrocrómicos.

Estos cambian sus propiedades ópticas debido a la acción de un campo eléctrico, y pueden recobrar sus condiciones iniciales invirtiendo el sentido del campo aplicado. Este proceso, se basa en la inserción o extracción de iones pequeños (H^+ , Li^+ , Na^+ , F^- ,

OH, etc.). En el material electrocrómico es debido a la acción del campo eléctrico aplicado

La variación de las propiedades ópticas se evidencia en un cambio de coloración en el material entre un estado oscuro y uno claro, que será determinado por la cantidad de iones intercalados dentro de él; es decir por la inserción o extracción de iones del material bajo la acción de un pequeño voltaje. Algunos materiales se tornan oscuros en una reacción catódica y otros en una reacción anódica

El electrocromismo es un fenómeno que se presenta en numerosos materiales orgánicos, tal como el polímero de polianilina, y en diversos compuestos inorgánicos, como los óxidos de los metales de transición

Óxidos Electrocrómicos.

H																				He					
Li	Be																			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
Fr	Ra	Ac																							

Coloración Catódica (diagonal superior a inferior)

Coloración Anódica (diagonal inferior a superior)

Figura 2 Materiales electrocrómicos dentro de la tabla periódica [22]

Los compuestos orgánicos presentan poca durabilidad por lo tanto no poseen mayor aplicación en los dispositivos denominados "Smart Windows" o "Ventanas Inteligentes". Por otro lado, óxidos como: WO_3 , MoO_3 , NiO_xH_y y V_2O_5 , son de gran interés debido a su durabilidad y a su buena eficiencia electrocrómica

La propiedad electrocrómica se presenta no solo de manera reversible, como ya se mencionó, sino también mostrando memoria, es decir, después de suspender el campo eléctrico, el material conserva por algún tiempo el cambio en sus propiedades ópticas.

Materiales electrocrómicos Inorgánicos.

Entre estos, se encuentran principalmente los óxidos de metales de transición como se muestra en la figura 2. En estos óxidos el electrocromismo es producido por un proceso intercalado de inserción y extracción de iones.

Se pueden distinguir 3 tipos:

1. Materiales cuya coloración disminuye cuando estos son sometidos a potenciales altos y colorean en potenciales bajos.
2. Materiales Catódicos:

Materiales que presentan coloración en estados altos y decoloran cuando son sometidos a estados de oxidación bajos.

Estos procesos se llevan a cabo por medio de la siguiente reacción química:



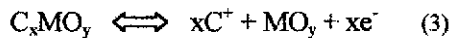
Donde $C^{+} = H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, etc$
M = Ión de un metal de transición.

Este tipo de materiales son denominados catódicos y se llaman de esta manera porque se requiere una reacción de reducción de la especie para la formación de la nueva especie a formar. Este es el caso de los óxidos de tungsteno y molibdeno.

3. Materiales Anódicos:

Un tercer tipo de materiales presenta coloraciones diferentes en ambos estados de oxidación. Las reacciones químicas que representan los cambios de color son análogas a las mencionadas para materiales anódicos y catódicos. Este es el caso del óxido de vanadio que posee un estado incoloro a un potencial intermedio.

La siguiente reacción química explica estos procesos:



Donde $C^{+} = H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, etc$
M = Ión de un metal de transición.

Este tipo de materiales son denominados anódicos, lo cual nos indica una oxidación de la especie para la formación de la nueva especie a formar, como es el caso de los óxidos de níquel y de iridio, principalmente.

A continuación se exponen los materiales electrocrómicos catódicos mas estudiados:

Tabla 1. Materiales Catódicos.

Material	Estado Oscuro	Estado Claro	Electrolito	Observaciones
WO₃	Azul	Transparente	No acuoso, acuoso, solido, Li ⁺ , H ⁺ , Na ⁺ , Ag ⁻	El mas estudiado
MoO₃	Púrpura azul	Amarillo	Acuoso	Aclara mas que WO ₃
WO₃/MoO₃	Azul	Transparente	Acuoso	Sistema inadecuado para la visión.
WO₂	Azul	Rojo vino	Acuoso	Estabilidad no esta confirmada
V₂O₅	Marrón/Verde/Gris	Amarillo	Li en medio acuoso	Gran capacidad de inserción de carga. Presentan diferentes valencias a través de varios estados de oxidación.
Nb₂O₅	Azul oscuro	Azul claro	Acuoso Li ⁺ , en medio no acuoso.	Evolución de H ₂ .
TiO₂	Azul	Transparente	Acuoso ácido	Evolución de H ₂ .
W₉NbO₇	Azul	Transparente	Acuoso ácido	Mejor estabilidad que WO ₃ .
WO₃/ReO₃	Azul	Transparente	Igual que WO ₃	Baja la estabilidad electrocrómica del WO ₃ .

Tabla 2. Materiales Anódicos

Material	Estado Oscuro	Estado Claro	Electrolito
IrO ₂	Azul	Transparente	H ₂ SO ₄ , Li ⁺ , OH
RhO ₂	Verde Oscuro	Amarillo pálido	KOH 5M
NiO	Oscuro	Transparente	Alcalino
CoO	Gris	Rojo púrpura	Alcalino
Ni/Co	Azul	Azul	Alcalino

En la tabla 2, se exponen los materiales electrocrómicos anódicos mas estudiados

Estudios Recientes del Electrochromismo del Óxido de Níquel

El óxido de níquel es un material que en los últimos años ha ganado especial importancia debido a propiedades electrocrómicas. Esto ha permitido su empleo en ventanas inteligentes, en espejos retrovisores (para evitar el deslumbramiento) y en pantallas de información de baja emisividad. El óxido de níquel es estable en medios alcalinos, tales como las soluciones de KOH y NaOH [29]. El hidróxido de níquel ha sido ampliamente estudiado como parte de los sistemas que se originan cuando se tienen baterías níquel / cadmio [30,31].

Dependiendo de la técnica que se utilice para la obtención de las películas delgadas, el material depositado puede ser hidróxido u óxido de níquel. En el primer caso se emplea predominantemente lo que se conocen como técnicas húmedas, tales como la electrodeposición (anódica o catódica) [27,32], la oxidación anódica del Níquel metálico [33] y la inmersión alternada [24]. Así para películas delgadas de NiO_xH_y electro depositadas sobre un conductor transparente como el óxido de indio y estaño (ITO), se reporta como un cambio en su coloración en el intervalo visible bien pronunciado teniendo una transmisión en el estado claro de 80% y 10% en el estado oscuro [34].

El óxido de níquel, así mismo puede obtenerse por espurreo catódico y además por otras técnicas, menos utilizadas que dan resultados positivos y que sobre todo son de fácil implementación y de bajo costo, como la descomposición termal de diferentes sales en solución [35,36], el depósito de vapor químico [37] y el rociado pirolítico [38,39]. El inconveniente de estas técnicas es la dificultad de controlar los parámetros de preparación de las películas. Como es de suponer, esto dificulta la explicación de los procesos que se producen durante el crecimiento de las películas.

Según la técnica y las condiciones utilizadas en cada una de las técnicas empleadas para la elaboración de las películas delgadas, estas presentaran diferentes propiedades estructurales y morfológicas, las cuales determinaran sus propiedades electrocromicas. Las películas delgadas de óxido de níquel fueron inicialmente elaboradas por técnicas electroquímicas [3] Pero estas películas a pesar que presentaban una buena propiedad electrocromica, no resistían más de 500 ciclos de aclaramiento-oscurecimiento.

Publicaciones recientes reportan que electrodepositando simultáneamente pequeñas cantidades de Cobalto y Lantano, se obtienen mejores resultados de durabilidad [40]. Estas películas delgadas de óxido de níquel han sido sometidas a un proceso de oxidación en una solución alcalina, presentando un producto durante la oxidación descrito como NiOOH (Oxihidróxido).

La reacción general que se acepta para las reacciones de oxidación y reducción del hidróxido de níquel en solución alcalina es la siguiente [22] :



El cambio de coloración del material esta ligado a la inserción o extracción de iones (presumiblemente protones) del óxido de níquel correspondiendo a los procesos de oxidación del estado oscuro y a los de reducción del estado claro. El hidróxido de níquel también puede obtenerse por medio de sputtering que es una técnica que emplea sistemas de vacio [6,8,9,24,41] por lo cual es muy costosa.

Dependiendo de las condiciones de formación de la película delgada, diferentes estructuras son posibles de obtenerse en la fase transparente a partir de la voltametría cíclica. La más estable se llama β -Ni(OH)₂ y otra más hidratada, α -Ni(OH)₂, la cual en teoría presenta una estructura inestable [23].

El producto hidróxido óxido de níquel NiOOH_x también puede presentar diferentes fases:

β -NiOOH menos estable

y

γ -NiOOH más estable.

Estas fases en principio son productos de la reacción entre el electrolito y el níquel a partir de la corriente inducida en ellas, estas pueden ser identificadas en las voltametrías cíclicas. En efecto, intensos trabajos de electroquímica [42,43] muestran diferentes picos de reacción atribuibles a las diferentes fases presentes en el material durante el proceso de intercalación.

Las reacciones electroquímicas que se postulan para explicar los procesos electrocromáticos posibles se ilustran mediante el siguiente esquema [16]:

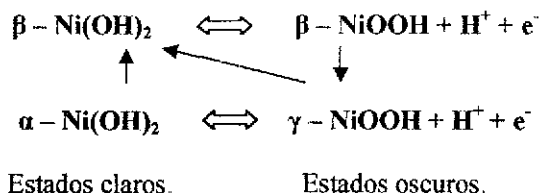


Figura 3. Posibles fases presentes en la reacción electrocromática planteados por Bode [42,43].

Como se puede observar según las ecuaciones, a partir de la especie $\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$ y la interacción con el electrolito de KOH, se induce con la aplicación de un potencial una reacción de oxidación, la cual favorece la formación de la fase $\beta - \text{NiOOH}$, esta es el producto de la extracción de un ión H^+ , el cual al reducirlo regresa a su forma $\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$, Este ciclo se realizara durante los primeros ciclos voltamétricos, con lo cual al volver a oxidar formamos nuevamente la especie $\beta - \text{NiOOH}$, pero no es única esta reacción, pues también al mismo tiempo se empieza a formar la especie $\gamma - \text{NiOOH}$, esta especie es inestable y es la que presenta el color en nuestro material, la cual con el aumento de ciclos voltamétricos, la formación de la especie inestable se favorecerá, siendo esta la única que quede presente en nuestro sistema, teniendo así solo material electrocromático en nuestro depósito. Sin embargo se han planteado otras posibilidades en las que están involucradas la difusión de la especie oxidado [42,43]:

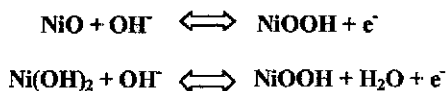


Figura 4 Posibles fases alternas presentes en la reacción electrocromática.

Sin embargo, las pruebas experimentales refuerzan la idea de que la reacción de la figura 3 es la que explicaría de manera más cercana los procesos electrocromáticos en las películas delgadas de óxido de níquel [24].

Debido a esto, aun no han sido caracterizadas con certeza cada una estas fases mediante técnicas alternativas de modo que no se tiene en la actualidad un entendimiento completo de las diferencias estructurales de las fases presentes en estos materiales de naturaleza compleja. Existen múltiples técnicas para la fabricación de películas delgadas, unas basadas en métodos físicos como la técnica de sputtering, otras en métodos de crecimiento de cristales, como el sol-gel y otras por métodos químicos como el de la electrodeposición o el de la pulverización en fase de vapor etc

Estudios recientes indican que las películas de óxido de níquel que presentan mejores propiedades electrocrómicas y además soportan mayor número de ciclos de aclaramiento-oscurecimiento, son las preparadas por espurreo catódico.

Estas películas muestran una variación de transmitancia (ΔT) en sus estados de aclaramiento y oscurecimiento de hasta un 30% para una longitud de onda de 632.8 nm, con una durabilidad mayor de 10^4 ciclos de aclaración-oscurecimiento [3,6,24]

Las películas de níquel, obtenidas por sputtering se caracterizan por ser oscuras de tonalidades grises, y sólo pierden esta coloración cuando se introducen grandes porcentajes de H_2 (40%) en el proceso de crecimiento de la película

Empleando pruebas de caracterización estructural, se propone como producto obtenido una forma de Hidróxido Óxido de Níquel [22,24].

Por otro lado las películas preparadas por la técnica del rocío pirolítico que muestran un notable electrocromismo se obtienen de soluciones acuosas de $Ni(O_3)_2 \cdot 6H_2O$ de concentración 0,1 M, y son depositadas a < 300 °C. Estas películas antes de ser sometidas a cualquier proceso electrocrómico, muestran una coloración marrón oscura y no presentan picos de difracción para el análisis de rayos X, lo cual indica que poseen una estructura amorfa o nano-cristalina [38]. Se piensa que la poca homogeneidad superficial de las películas delgadas obtenidas por rocío pirolítico, está asociada a su poca resistencia al gran número de ciclos electrocrómicos [38].

Planteamiento de las condiciones de depósito para las películas delgadas en la obtención del fenómeno electrocrómico.

A partir del análisis bibliográfico y comparando con los resultados reportados [1-13,27], se llegó a tener claro, que para poder obtener el fenómeno electrocrómico se requiere de la presencia de una película conductora como recubrimiento de la película de níquel, la cual se debe colocar entre el sustrato de vidrio y el depósito de níquel, esto con el fin, de que la película conductora pueda proveer a la película de níquel la suficiente cantidad de electrones durante todo el proceso de voltametría cíclica, lo cual se requiere para poder favorecer y promover la descomposición de la especie níquel a especies de níquel electrocrómicas.

Películas delgadas conductoras de Óxido de Indio y Estaño (ITO)

De las consideraciones anteriores se plantea que el depósito de la película conductora sea de óxido de indio dopada con estaño In_2O_3-Sn , (la cual se le conoce de manera comercial con el nombre de ITO). En la gran mayoría de los artículos reportados [1-13,27], esta fue la más empleada dadas sus ventajas técnicas. Las características que se requieren para este tipo de películas conductoras son: que tenga una resistividad entre 10 a $50 \Omega/cm^2$ y espesores entre 10 y $400nm$ [1-13,27]

Las técnicas y condiciones de depósito son variadas. Es debido a esto que para este trabajo, se plantean dos técnicas para la elaboración de películas conductoras: por la vía de espurreo catódico, la cual permite tener un alto grado de pureza en los depósitos de los materiales, la textura del depósito es homogénea y su tamaño de grano es fino, así como un control preciso del espesor. Una posible desventaja es que el proceso no es económico.

Otra técnica de depósito considerada en este trabajo es la de rocío pirolítico, la cual es más económica y presenta un fácil manejo de los sustratos para la elaboración de estas películas; el tamaño de grano y su textura son en general de menor calidad a las obtenidas por espurreo catódico [44]. Es de esperarse que el comportamiento electrocrómico, en nuestro caso del Hidróxido Óxido de Niquel, se vea influenciado en forma diferente para películas depositadas sobre sustratos preparados por técnicas diferentes. De esta manera podremos conocer las diferentes eficiencias electrocrómicas que el Hidróxido Óxido de Niquel pueda obtener para las diferentes propiedades que las películas conductoras aporten para cada caso.

El siguiente esquema ilustra los depósitos de películas realizados en este trabajo:

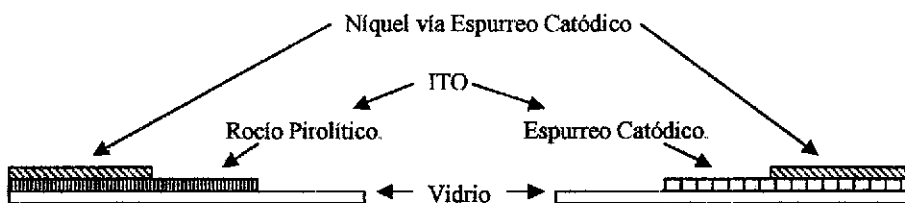


Figura 5. Esquema de las diferentes etapas de depósito propuestas para este trabajo

En las películas obtenidas según el esquema anterior se realizaron diferentes tratamientos, para inducir y / o mejorar las propiedades electrocrómicas de nuestros materiales.

Problemáticas existentes.

Los materiales electrocrómicos se vienen usando, aún cuando su eficiencia no es la óptima, de una manera cotidiana, dado que poseen interesantes aplicaciones en forma de paneles selectores en las ventanas, esto debido a la ventaja que proporciona el control dinámico de sus propiedades ópticas, térmicas o energéticas. Su implementación generalizada en arquitectura demanda en nuestros días un mejor y eficaz control de las propiedades electrocrómicas. En la electrónica se usa como filtros para mejorar capacidades específicas; tanto en la industria automovilística (área de los espejos

retrovisores) como en la de sensores ópticos y eléctricos o en la de lentes convencionales o en displays de pantallas diversas, etc., se precisa optimizar el comportamiento electrocrómico.

El mayor problema que tienen muchos de estos dispositivos es que presentan una pobre reproducibilidad del efecto oscurecimiento-aclareamiento. Esto último, es tema para la búsqueda de nuevos materiales más estables y que presenten el efecto electrocrómico con una mayor durabilidad pero con una menor descomposición de estos materiales en mayores lapsos de tiempo, lo cual se nos traduce en un ahorro de dinero de manera significativa.

Capítulo II.

Capítulo II.

Capítulo II.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

En este capítulo nos enfocaremos a la descripción de las técnicas empleadas para la preparación y caracterización de las películas delgadas.

Las etapas que están involucradas en este trabajo, para la elaboración de las películas delgadas electrocrómicas son las siguientes:

- ◆ Preparación de sustratos.
- ◆ Preparación de las películas delgadas vía sputtering.
- ◆ Preparación de las películas delgadas vía rocío pirolítico.
- ◆ Caracterización morfológica y estructural de las películas.
- ◆ Caracterización electroquímica de las películas.
- ◆ Caracterización óptica de las películas.

◆ Preparación de sustratos.

Es muy importante la etapa del lavado de los sustratos a los cuales se va a depositar el material, pues un mal empleo de esta técnica puede influir, para que el depósito se pudiese desprender, contaminar, degradar, etc., durante los procesos a los cuales las películas serán sometidas.

Para la limpieza de los sustratos de vidrio, se procede con la siguiente secuencia:

- 1 - Se lava con agua y detergente, refregando la superficie sin maltratar el sustrato.
- 2.- Se enjuaga con agua destilada, y se remueve cualquier tipo de impureza que pudiese quedar mediante un baño ultrasónico durante 5 min., empleando un equipo Cleaner Misonix con agua destilada.
- 3 - Se procede a un nuevo enjuague con agua destilada.
- 4 - Se le aplica al sustrato acetona y se deja escurrir.
- 5 - Se seca el vidrio con una secadora de aire caliente.
- 6 - Se le aplica alcohol isopropanol y se deja escurrir.
- 7 - Se vuelve a secar el vidrio con la secadora de aire caliente para evaporar rezagos del alcohol
- 8.-Se cerciora nuevamente la limpieza del sustrato y si este muestra partículas adheridas o escurrimientos debidos a una no correcta evaporación de los solventes, la limpieza del sustrato se volverá a realizar desde un principio, (esta técnica solo es óptica).

♦ Preparación de películas delgadas vía Roció Pirofítico o Spray-Pirolisis.

Técnica de Roció Pirofítico.

El roció pirolítico, es una técnica simple, que consiste en hacer llegar un aerosol (nube) a partir de una solución iónica (generalmente una sal a base de cloruros o nitratos), que contiene los elementos del compuesto a obtener, el cual es rociado sobre un sustrato caliente (200-700°C). Es importante señalar que las sustancias químicas contenidas en la solución que se va a pulverizar deben de cumplir ciertos requerimientos:

- ❖ La descomposición térmica de las sustancias en la solución deben de proveer especies / complejos que lleven a reacciones químicas térmicamente activadas para producir la película delgada descada.
- ❖ El residuo de los constituyentes debe ser volátil a la temperatura del sustrato.

La siguiente figura muestra el esquema típico representativo del equipo de roció pirolítico.

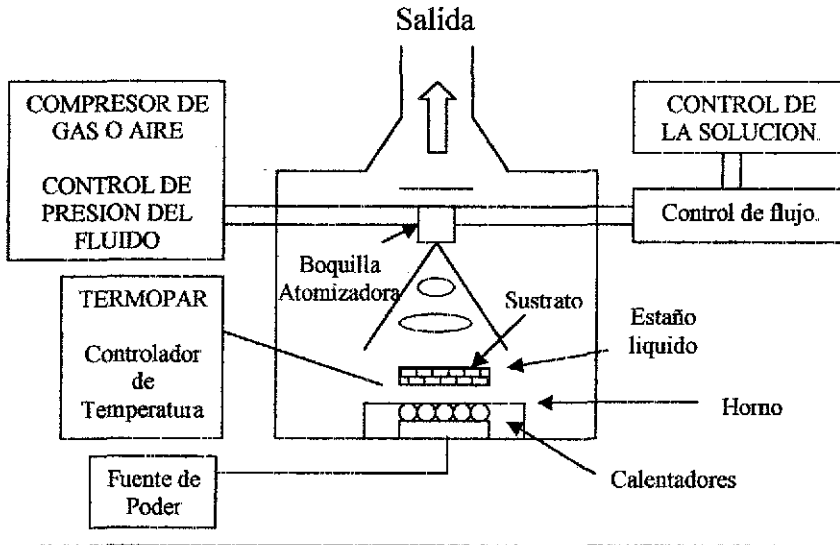


Figura 6. Dibujo esquemático del sistema roció pirolítico.

El aerosol que se origina de la pulverización de una solución que contiene una sal del metal de transición, al llegar al sustrato formará el óxido respectivo en la película delgada mediante una reacción química asistido por calor [45].

Esta técnica permite que las gotas de nube, formadas por medio de un pulverizador o de un atomizador, e impacten en un sustrato, que se encuentra a una temperatura adecuada para la formación de la película.

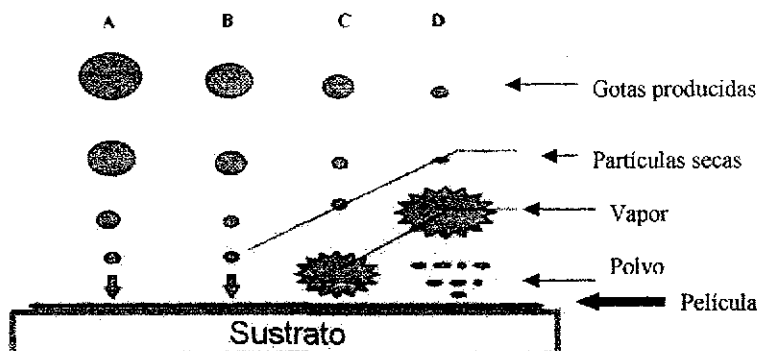


Figura 7. Muestra el esquema representativo de la evolución de las gotas de la solución a depositarse sobre el sustrato.

Existen una relación muy íntima entre los diferentes factores que intervienen en la formación de la película, tales como la geometría del sistema, el tamaño de gota que se produce, el flujo del gas de arrastre, la temperatura a la que se encuentra el sustrato, las propiedades físicas del solvente empleado, etc [46]. Otro aspecto que presumiblemente podría determinar las condiciones de preparación de la película, es el tipo de interacción que se establece entre el ión metálico y las moléculas del solvente en la solución pirolítica.

Considerando estos aspectos, se puede plantear una correspondencia entre el tamaño y forma de la gota, la temperatura del sustrato y el proceso por el que se forma la película [47], como se muestra en la figura (7) donde se explica los posibles cambios que puede presentar la gota durante el trayecto que recorre hasta llegar al sustrato.

Caso A: Las gotas llegan al sustrato y al evaporarse el solvente queda un precipitado sólido, tipo polvo que no tiene adherencia en el sustrato

Caso B: Se evapora el solvente antes de que las gotas lleguen al sustrato y la precipitación se produce en la fase sólida

Caso C: El solvente se evapora, el compuesto se vaporiza, la difusión de estos vapores llegan a las cercanías del sustrato, se produce una reacción química y se deposita la película. Esta es la situación óptima de deposición.

Caso D: A muy alta temperatura la reacción química se realiza mucho antes de llegar al sustrato dando lugar a la formación de productos sólidos finamente divididos que se depositan sobre el sustrato

Se presume que el crecimiento de las películas empleando esta técnica se realiza mediante un mecanismo llamado crecimiento por islas [48]. Pero aun no se conoce con certeza que es lo que sucede en las interfaces película-sustrato cuando la película esta en crecimiento.

◆ Preparación de películas delgadas vía Espurreo Catódico o Sputtering

Técnica de Espurreo Catódico.

El proceso de sputtering [49-51] o Espurreo Catódico (figura 8), de manera muy general, consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones provenientes de la formación del plasma y bombardeando estos, a los átomos de la superficie. A partir de esta definición se observa, que el proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación. Con el término deposición por sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar por espurreo catódico materiales compuestos utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

En general, la preparación de películas delgadas usando la técnica de espurreo encuentra aplicación en situaciones donde se requieren películas con alguna de las siguientes características:

- Películas multicomponentes.
- Crecimiento epitaxial a baja temperatura
- Buena adhesión.
- Espesor uniforme sobre una gran área

El espurreo no es una técnica adecuada para preparar depósitos en los que:

- El material fuente no se puede obtener en forma de una placa delgada.
- Se requieren películas muy gruesas (mayores a 50 mm).
- El sustrato es muy sensible a la presencia del plasma (bombardeo atómico y electrónico, etcétera).

Una de las propiedades más relevantes del espurreo es su versatilidad, ya que se han usado sistemas con distintas geometrías como son la cónica, plana y cilíndrica con las cuales es posible depositar películas uniformes sobre una gran variedad de sustratos, además con un sólo material fuente es posible depositar una variedad de películas simplemente usando distintos gases, esto lo podemos controlar con el solo hecho de cambiar la composición de los gases que intervienen en el proceso.

Los sistemas de espurreo con magnetrón son ampliamente usados en la producción a gran escala en las últimas décadas, sus aplicaciones incluyen desde películas para la industria microelectrónica, recubrimientos anticorrosivos o de aislamiento térmico hasta recubrimientos estéticos para vidrio arquitectónico y de automóviles. El mecanismo de

formación de las películas por espurreo reactivo con magnetrón es muy complejo e incluye el proceso de espurreo, la física y química de plasma, el transporte de las especies espurreadas, la cinética de crecimiento de la película y el bombardeo atómico de la película depositada.

Todos estos fenómenos interaccionan entre sí y afectan las propiedades de las películas producidas. El espurreo reactivo con magnetrón no es una técnica simple de depósito de películas delgadas pero sí una técnica poderosa cuando se usa adecuadamente.

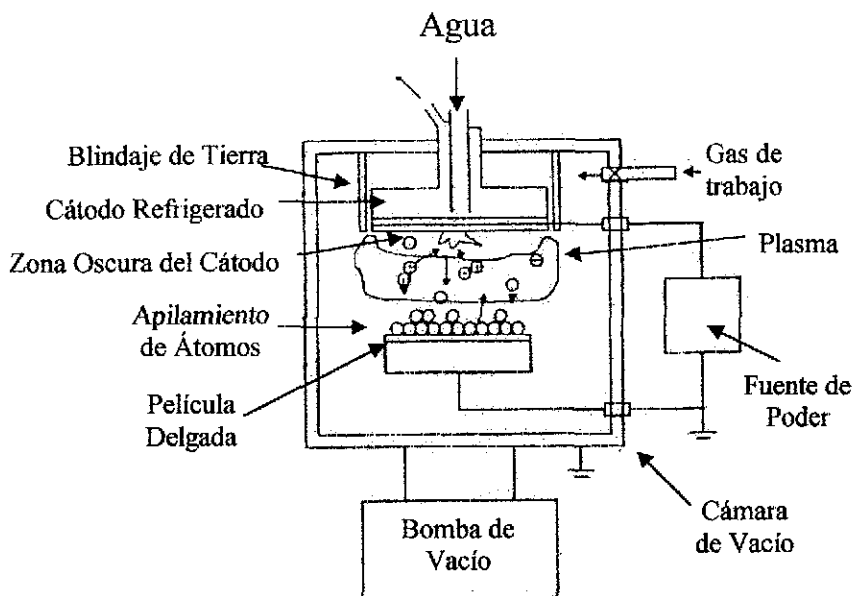


Figura 8. Esquema de las partes de un equipo de sputtering.

De manera sencilla se puede definir al método de espurreo catódico o sputtering, como un proceso en donde el material a depositarse como recubrimiento será desprendido de una superficie sólida, mediante el intercambio de momento que se presenta cuando partículas con altas energía bombardean la superficie, lo cual se muestra en la figura 9. Las partículas incidentes se componen de iones positivos y partículas neutras con altas energía cinética. Las partículas neutras se originan de iones positivos que fueron acelerados por el campo eléctrico y luego se recombinaron ganando electrones y neutralizándose, pero manteniendo alta su energía cinética.

Las partículas energéticas cargadas o neutras provienen del gas introducido a la cámara que puede ser inerte, reactivo o una mezcla de ambos. Entre los gases inertes, el argón es el más usado, mientras que el gas reactivo depende del compuesto que se quiera reaccionar con el material del blanco, el sustrato es colocado frente al blanco de tal

forma que reciba el flujo de átomos y permita su condensación para formar el recubrimiento.

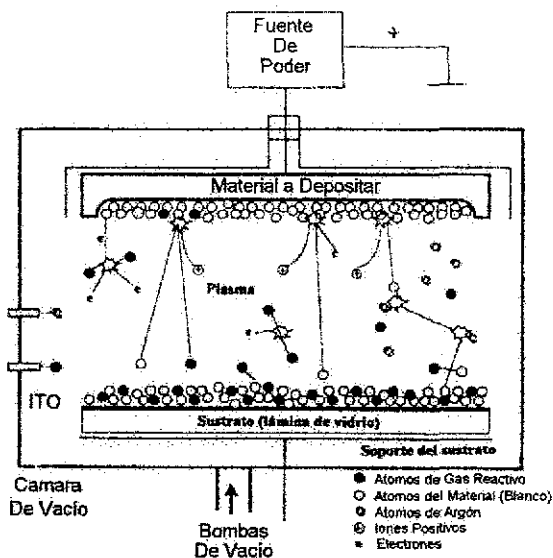


Figura 9. Esquema del fenómeno de ionización dentro de un magnetrón.

Existe un fenómeno de intercambio de momento, el cual se encuentra entre las partículas incidentes y los átomos de la superficie del blanco, este se extiende alrededor de 1 nm al interior de la superficie del mismo blanco [51].

Entre los procesos usados para producir iones se encuentra la ionización por descarga gaseosa, donde se coloca un blanco del material deseado a depositar dentro de una cámara, haciendo un prevacío entre 10^{-7} y 10^{-5} Torr, con el propósito de reducir los contaminantes absorbidos, luego se introduce a la cámara el gas de trabajo.

A una presión adecuada (alrededor de 10^{-3} Torr teniendo el gas de trabajo dentro de la cámara) se aplica un voltaje negativo al blanco (de 0.5 a 5 KV), para que éste sea bombardeado por las partículas energéticas y se produzca el espurreo de sus átomos.

El propósito de efectuar un alto vacío a la cámara antes de introducir los gases de trabajo y reactivo es evacuar los gases indeseables para reducir la contaminación de la superficie del sustrato durante el proceso de depósito. Para lograr una limpieza del sustrato a nivel atómico, se espurrea el sustrato dentro de la cámara al alto vacío y luego se inicia el depósito, evitando así que el sustrato se vuelva a contaminar. Aún con el alto vacío convencional (10^{-6} Torr) las superficies son expuestas a una constante interacción con átomos y moléculas que se quedan en el vacío residual, de tal forma que se pueden formar monocapas de contaminantes cada segundo, lo que generalmente perjudica la adhesión del recubrimiento al sustrato. Para tener una mejor idea de las dimensiones que estamos hablando una monocapa, de un metal típico tiene alrededor de 10^{15} átomos por

centímetro cuadrado, esto si suponemos una probabilidad de adhesión de 100%[51] Sin embargo, la formación de la monocapa de una película de contaminantes se podría formar en tan sólo tres segundos. Dicha capa depende de la naturaleza del sustrato y de la presencia de otros gases que pueden ser inertes, lo cual reduce el número de choques entre partículas del gas y el material que se deposita.

Experimentalmente se ha observado [8,9,29,34,49,52,53] el siguiente comportamiento con respecto a la eficiencia en el espurreo :

- Se incrementa con la energía de las partículas.
- Se incrementa con el aumento en el flujo de las partículas.
- Se incrementa con la masa de las partículas incidentes
- Es máxima a un ángulo de impacto de alrededor de 70° a la normal de la superficie.

Además, la eficiencia de espurreo tiene una pequeña dependencia con la temperatura del blanco. Se ha estimado que solamente alrededor del 1% de la energía que incide en la superficie del blanco al ser bombardeado produce la expulsión de átomos, mientras que alrededor del 75% causa el calentamiento del blanco y el resto se asocia con la emisión de electrones secundarios del blanco.

SISTEMAS DE ESPURREO

El arreglo más simple para generar un espurreo auto sostenido, es el tipo de diodo, el cual consiste en dos electrodos planos con diámetros entre 2 y 30 cm, que son colocados uno frente al otro, separados entre 5 y 10 cm. Aunque el sistema de espurreo [40,50,51] funciona con corriente directa existe una fuente de corriente de radio frecuencia que también puede proporcionar energía a los electrodos para inducir el sobrepotencial

El blanco, un disco del material del recubrimiento, se solda o se pega con pasta de plata a una placa disipadora del calor y conductora de la corriente eléctrica, esto constituye un electrodo (cátodo), que es enfriado por agua. El sustrato o espécimen se coloca en el otro electrodo (ánodo), ambos electrodos están dentro de la cámara de vacío. Entonces se introduce un gas para proporcionar un medio donde la descarga gaseosa pueda ser iniciada y mantenida. El cátodo es conectado a una fuente de potencia que le proporciona un voltaje que puede variar entre -500V y -5 KV según sea necesario.

Al aplicar el voltaje se inicia la descarga, los iones positivos del plasma chocan en la superficie del blanco con la suficiente energía para espurrear sus átomos. El sustrato debe estar colocado de tal forma que intercepte los átomos espurreados, los cuales chocan varias veces (debido a la presión relativamente alta) con átomos del gas de trabajo antes de alcanzar el sustrato donde se condensaran para formar el material del recubrimiento.

El espurreo catódico es ampliamente utilizado a pesar de tener bajas tasas de depósito (de todos los iones que son arrancados del blanco solo el 5% de estos es lo que de manera real se deposita sobre el sustrato el resto de material se pierde en el plasma [51]), de calentar el sustrato y de cubrir áreas de depósito relativamente bajas. El motivo es su simplicidad y la relativa facilidad para fabricar un blanco plano de una amplia

TIPOS DE DESCARGA.

La descarga gaseosa empleada en el depósito por espurreo, es de la forma llamada descarga gaseosa anormal

La corriente es transportada por iones positivos que salen de la región del plasma hacia las vecindades del cátodo con voltaje negativo y por electrones que van de la región del plasma hacia el ánodo. Una condición para mantener la descarga es que en el plasma exista una adecuada generación de iones y electrones. La relación corriente-voltaje en el proceso de descarga gaseosa está caracterizada por diferentes comportamientos, esto da origen a cinco formas de descarga que van desde la subnormal hasta el arco.

En la descarga gaseosa normal la caída de voltaje de la región cercana al cátodo y la densidad de corriente del cátodo permanecen constantes aún si la corriente se incrementa en algunos ordenes de magnitud. La corriente se varia porque se cambia el área del cátodo que emite electrones secundarios. La caída de voltaje en la región cerca del cátodo es llamada la caída normal del cátodo, cuyo valor resulta afectado únicamente por el tipo de gas y el material del cátodo. Una vez que la descarga cubre la totalidad de la superficie del cátodo, para seguir incrementando la corriente se requiere un incremento en la densidad de corriente. Este incremento se logra con un aumento en el voltaje aplicado que incrementa la caída de voltaje del cátodo, lo que genera un aumento en el número de electrones producidos por la ionización de las moléculas del gas, que además aumenta el número de iones

Un mayor crecimiento en la potencia produce incrementos del voltaje y la corriente, llegando a la región conocida como descarga anormal. Esta forma de descarga es usada para el depósito de películas delgadas y recubrimientos debido a que en esta región del plasma el número de iones incidentes al cátodo así como sus energías con que inciden son controlados por el voltaje aplicado al plasma. Sin embargo, si se sigue incrementando la corriente, se induce la descarga en forma de arco, no sin antes pasar por una zona de transición. La cual se caracteriza por presentar una histéresis que se observa desde la transición de la descarga gaseosa al arco.

En el dispositivo de diodo, los sustratos generalmente están en contacto con el plasma, entonces aunque estén eléctricamente aislados, son bombardeados por los iones del plasma que tienen energías cinéticas de alrededor de 5 a 30 eV. Además están sujetos al bombardeo de electrones de alta energía (100 a 1000 eV) emitidos por el cátodo. Estos electrones son la principal fuente de calentamiento del sustrato y pueden causar daños en sustratos térmicamente sensibles dado que la temperatura de los sustratos puede alcanzar los 300 °C o más.

PLASMA

Se le conoce como plasma [54] a un gas que presenta un cierto grado de ionización, es decir está compuesto de especies neutras y de especies eléctricamente cargadas. El término especie designa una partícula del plasma que puede ser un átomo, un electrón, una molécula, etcétera

Existen muchas técnicas de preparación de películas delgadas (y de tratamiento de superficies) que involucran la presencia de un plasma, entre las más comunes se encuentran el depósito químico de vapores asistido por plasma y el asistido por plasma remoto, el depósito por cátodo hueco y el esputado reactivo.

En general las propiedades de un plasma dependen fuertemente de aspectos como son tipo de átomos y moléculas presentes; densidad y energía de los constituyentes y grado de ionización. Sin embargo existe una característica universal de los plasmas: la libertad que tienen las partículas cargadas para moverse en respuesta a cualquier campo eléctrico. En la naturaleza se encuentra una gran variedad de plasmas.

El uso de plasmas para la modificación de superficies ya sea por ataque (erosión) o depósito de películas delgadas se debe a dos características importantes de los plasmas:

1. En un plasma se producen de manera eficiente especies químicamente activas (radicales), que son generadas por los electrones del plasma al colisionar con las distintas especies que lo forman.
2. Un plasma genera iones que pueden ser acelerados a energías de 50 a 1000 eV en la vecindad del material a erosionar o a depositar.

Esta propiedad permite la existencia del fenómeno de esputado.

Para formar y sostener un plasma se requiere una fuente de energía que produzca la ionización del gas.

La mayoría de los plasmas usados en las distintas técnicas de preparación de películas delgadas son iniciados y sostenidos por campos eléctricos y producidos por fuentes de poder que pueden ser de corriente directa o alterna (usualmente radio frecuencia).

A este tipo de plasmas se les conoce como descargas luminiscentes o simplemente descargas debido a la radiación que emiten, la cual es característica de los átomos constituyentes. En lo que resta se emplean los términos plasma y descarga indistintamente.

En promedio una descarga es eléctricamente neutra, es decir, el número de especies negativas es igual al número de especies positivas, en este tipo de plasmas los electrones constituyen la mayor parte de las especies negativas. Su grado de ionización es muy bajo, típicamente la razón de iones a especies neutras varía entre 10^{-3} y 10^{-6} .

Para cátodos tipo magnetrón, la presión de trabajo normal se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-1} Torr. esto implica que el camino libre medio entre colisiones es del orden de unos centímetros para presiones bajas y de unos micrómetros para presiones altas.

◆ Caracterización morfológica y estructural de las películas.

Las películas delgadas se analizaron por las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de Transmisión (TEM) y Alta Resolución (HREM) para determinar la morfología y estructura del material obtenido

Difracción de Rayos-X .

Los materiales sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a distintas propiedades, entre las mas importantes se encuentran la de ser amorfo o cristalino. En la investigación de la estructura microscópica de la materia, se emplean comúnmente técnicas de difracción, en ellas, las longitudes de onda empleadas son comparables a las dimensiones atómicas que se deseen estudiar.

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de información en cristalografía, para la determinación estructural de las películas delgadas. El principio de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromático y un átomo o un grupo de átomos (ver figura 15). Así después que un átomo es expuesto a una determinada radiación, este la re-emite en forma de una onda electromagnética que se interfiere (constructiva o destructivamente) con la señal re-emitida de los átomos vecinos. Por ello cuando la muestra analizada esta compuesta por una estructura que no presenta ordenamiento atómico (amorfa), no se obtiene ningún patrón definido de la señal total re-emitida. Por otro lado cuando se analiza una muestra que posee un gran ordenamiento atómico (monocristalina) se obtienen señales formando patrones muy bien definidos [57,14,56].

La expresión matemática que describe las bases de la interferencia constructiva para la difracción de rayos X en los sólidos, está dada por la ecuación de Bragg:

$$2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) = n \lambda$$

Donde:

- d = distancia interplanar del arreglo cristalino
- θ = ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.
- λ = longitud de onda de la radiación de rayos X incidente.
- n = número entero.

En los difractómetros modernos la lectura puede hacerse desde $\theta = 0.01^\circ$ a 80° , para la lectura de los datos en el espectro de R-X se nos permite identificar los ángulos en que se presentan los picos de difracción y las intensidades con que se presentan. A través de estos datos podremos identificar la estructura del material que se este analizando. La difracción de rayos X ha probado ser extremadamente útil.

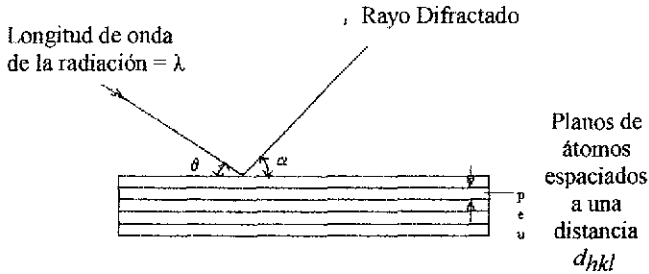


Figura 15 Geometría para la difracción de R-X

Considérense los siguientes ejemplos:

1. La ley de Bragg puede escribirse como $d_{hkl} = n\lambda / (2 \cdot \sin\theta)$. Cuando se conoce el valor de λ y se determina el valor de θ que produce reflexión, puede hallarse el espaciamiento interplanar, d_{hkl}
2. La ley de Bragg puede escribirse como $\theta = \sin^{-1}(n\lambda / 2 d_{hkl})$. Cuando se conoce d_{hkl} y λ , los valores medios de θ permiten determinar la orientación de los planos cristalinos con relación al haz.
3. El análisis de la forma del haz difractado suministra información sobre la perfección del cristal

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) [14,55] figura (10) es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido presenta de manera general un haz de electrones con una potencia entre 1 y 50 Kv y un vacío de 10^{-7} bars, con el cual se hace incidir sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas, como resultado de esta interacción entre los electrones incidentes con la muestra, se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar, la emisión de electrones secundarios con

energías de unas pocas decenas de electrón-voltios y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía.

La intensidad de la emisión de estos 2 haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material, sin embargo, la resolución del equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

Al barrer a la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla de tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representara las características topográficas de la superficie de esta. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de la televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada de la superficie.

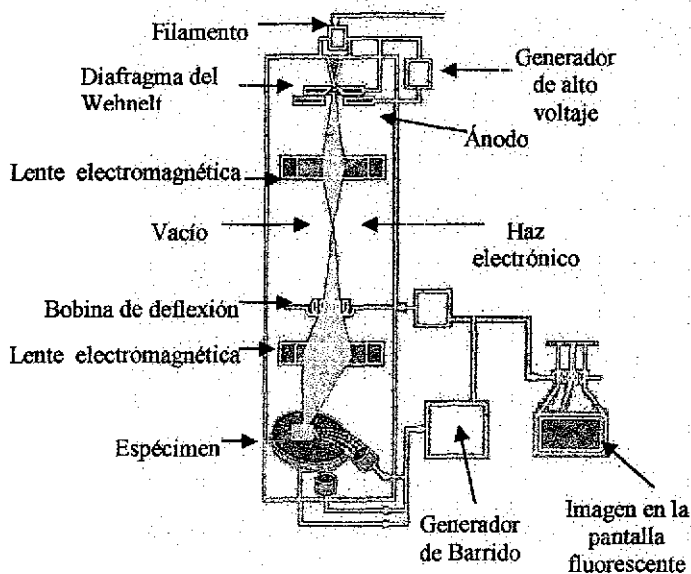


Figura 10. Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido SEM.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se genera varios tipos de señales, como lo mencionamos anteriormente. Sin embargo, las señales recibidas en el detector

colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Ya que el desparpame de estas colisiones semejan una botella esférica por debajo de la superficie, cuyo volumen se incrementa con la energía del haz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra, las emisiones características serán bastante diferentes que las que puedan producir los elementos de la superficie.

Los electrones retrodispersados provienen de una región que se encuentra a $0.5\mu\text{m}$ por debajo de la superficie. Los electrones secundarios solo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor, por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra, generalmente utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen.

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química por EDS y experimentos dinámicos (los nuevos modelos JEOL JSM 5900 tienen la opción de realizar experimentos insitu).

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) [14,55,56], en términos generales, es similar en cuanto a la óptica geométrica se refiere, a un microscopio óptico; la fuente de iluminación en el TEM, genera un flujo de electrones que es sometido a una diferencia de potencial que lo conduce por una serie de lentes magnéticas que concentran el haz de electrones para que incida sobre la muestra, todos estos componentes forman el sistema de iluminación.

Después que el haz de electrones interactúa con la muestra, se produce la formación de la imagen por medio de la lente objetiva, que es el componente más importante del TEM porque de esta lente depende el poder de resolución del instrumento; esta lente constituye el sistema de formación de imagen. Las siguientes lentes magnéticas, que pueden ser 3 ó 4, forman el sistema de proyección, que amplifica la imagen y la proyecta sobre una pantalla fluorescente, en la cual se puede observar directamente o con ayuda de un binocular que generalmente tiene un aumento de 10x. La imagen también puede registrarse directamente en una placa fotográfica o procesada en una pantalla de televisión.

El máximo poder de resolución de un microscopio óptico es de aproximadamente 300 nm, para una magnificación de 2500x. Por otro lado el TEM tiene su máxima resolución a 0.5 nm empleando una magnificación de 1000000x [56].

La información de una muestra que se analiza con el TEM puede ser diversa, dependiendo de cómo se opere el instrumento. Se pueden obtener diferentes tipos de

imágenes, como los denominados: Campo claro y Campo oscuro; así también como información estructural, empleando el modo difracción de electrones.

Las imágenes de Campo claro se forman cuando una pequeña apertura se introduce en el plano focal posterior de la lente objetiva y permite el paso del haz coaxial a la columna del microscopio. La muestra que se va a observar con el microscopio debe ser bastante fina como para que los electrones puedan atravesarla. Al pasar por la muestra, parte del haz es absorbido y la diferencia de absorción de la luz en diferentes partes del espécimen producen contrastes que revelan detalles de su estructura

En el modo de difracción, que se muestra esquemáticamente en la figura 12b, se observa que el haz de electrones incidente que atraviesa la muestra, pasa por la lente objetiva y forma con todos los rayos emergentes, un patrón de difracción en el plano focal posterior

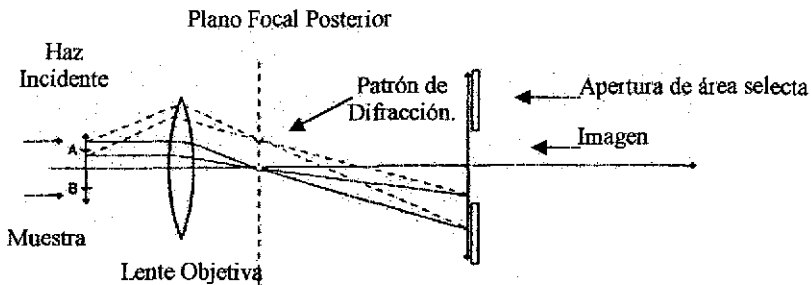


Figura 11. Esquema de la parte óptica de un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM.

Pero si se introduce una apertura (denominada apertura de área selecta) en el plano imagen de la lente objetiva, se obtiene información solo correspondiente a la zona AB de la muestra, que es la que se amplifica en el sistema de proyección (figura 11).

La figura 13, muestra un corte transversal de este instrumento. Para los análisis de las películas delgadas de óxido de níquel se ha empleado el Microscopio de Transmisión Jeol 100 CX, con resolución de 3\AA con un filamento de tungsteno; este microscopio está ubicado en el Instituto de Física de la UNAM, consiste principalmente (ver figura 13), de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única componente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás conforman el sistema de lentes electromagnéticas.

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla fluorescente o en una placa fotográfica

Cuando el haz de electrones interactúa con las muestras se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta

Estas señales son:

- Electrones retrodispersados.
- Electrones secundarios.
- Electrones absorbidos.
- Electrones de Auger
- Electrones transmitidos.
- Rayos X característicos de la muestra.

La interacción que se tiene entre el haz de electrones y la muestra nos dan la siguiente información:

- Los electrones retrodispersados nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella (estos electrones son la fuente de información para la microscopia electrónica de barrido)
- Electrones secundarios dan información de la topografía.
- Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de nuestra muestra.
- Electrones de Auger y los Rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en 2 tipos:

- Transmitidos.
 - Difractados
- Los transmitidos: Son los electrones que atraviesan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente.
 - Los difractados: Son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia.

Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son mas que el arreglo de los haces difractados y transmitidos.

Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción, que presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), presentando un arreglo geométrico, el cual es característico de la muestra.

Por lo tanto el análisis del patrón de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho, los patrones de difracción son la huella digital de esta. Gracias al análisis de cada una de las señales producidas durante la interacción del haz con la muestra nos permite hacer de esta una caracterización completa, lo cual convierte al microscopio electrónico en un poderoso instrumento de análisis.

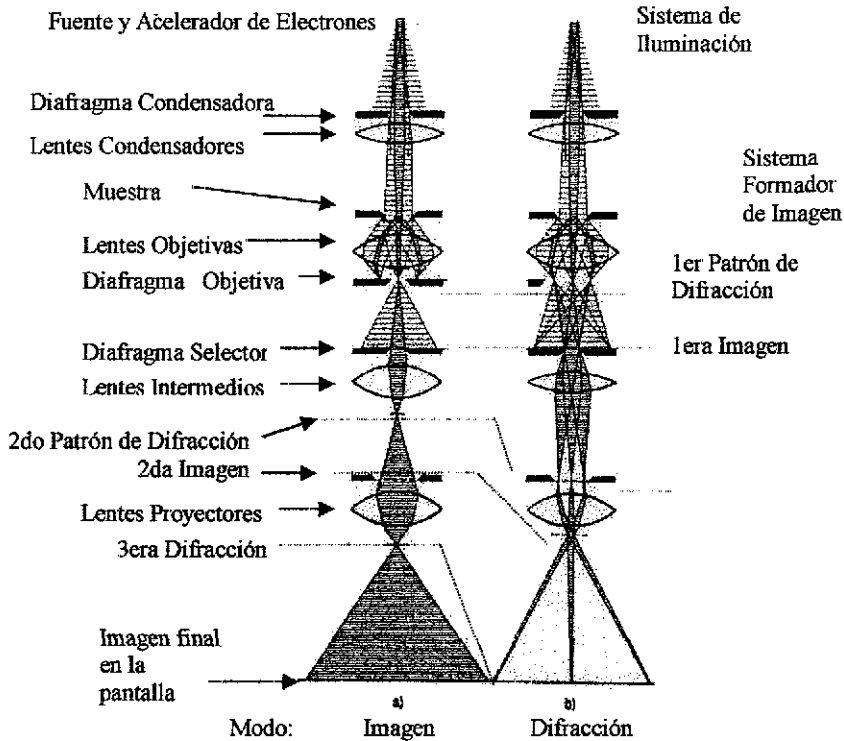


Figura 12 Diagrama representativo del haz de electrones en el TEM en los modos de campo a) claro y b) oscuro.

El microscopio electrónico cuenta con 3 aperturas, las cuales realizan distintas funciones:

La apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática.

La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados y el haz transmitido.

Si la imagen es producida dejando pasar solo al haz transmitido se dice que se observa una imagen de campo claro.

El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluidos los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observarían oscuras en una imagen de campo claro. Por otro lado, si la imagen es formada dejando pasar uno de los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro, figura 12.

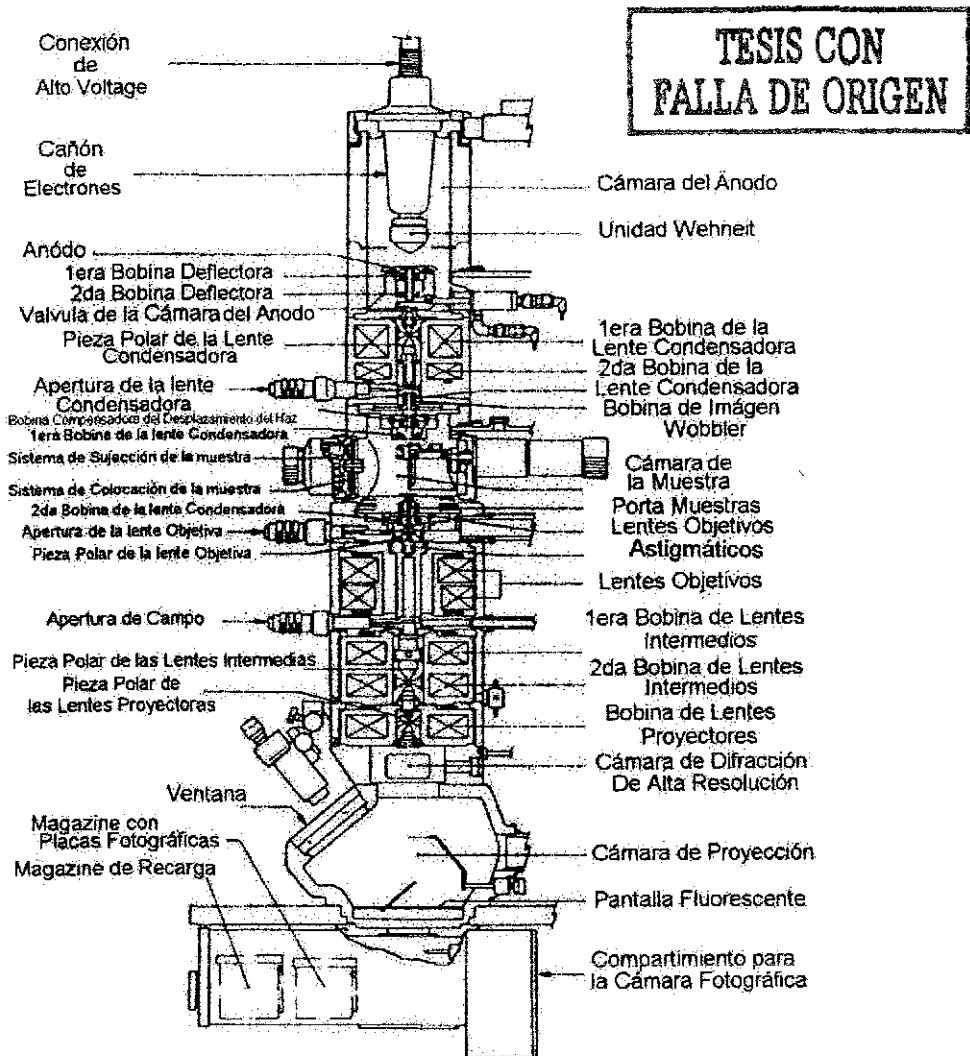


Figura 13. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM.

En este tipo de imágenes solo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante; el resto de la imagen será oscura y de ahí su nombre.

Considerando que la intensidad que incide sobre la muestra debe ser igual a la suma de las intensidades de los haces transmitidos y difractados entre otros, es de esperar que la intensidad de la imagen de campo oscuro disminuya considerablemente

La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta. Como su nombre lo indica, nos permite seleccionar con alta precisión el área de donde proviene el patrón de difracción; es de bastante utilidad en el análisis de muestras de varias fases.

Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).

Actualmente existen varias opciones en el funcionamiento del microscopio electrónico que permiten ir más lejos. Con el perfeccionamiento de las técnicas de maquinado de piezas polares y el mayor entendimiento de la óptica de electrones, ha sido posible fabricar microscopios con resolución [14,55,56] cada vez mayor, de tal manera que los microscopios actuales (ver figura 14), pueden obtener una resolución interpretable a un punto de menos de 2 nm. Esto ha permitido la observación directa de átomos en cristales. Es decir, los microscopios electrónicos modernos nos permiten también ver átomos agrupados, no obstante, se debe considerar que en realidad estamos viendo una proyección de la estructura a través de una cierta orientación. Nuestra imagen en condiciones ideales es una proyección de la estructura atómica.

Para hablar con más propiedad, la imagen será una proyección del potencial cristalino en la muestra, a lo largo del eje de observación.

Los avances en la electrónica permiten producir ahora voltajes de aceleración mucho mayores, con sistemas mucho más compactos.

Si observamos la ecuación que relaciona la longitud de onda con la energía, podemos ver que mientras sea mayor la energía de aceleración más corta será la longitud de onda. Por tanto, mientras más pequeña la longitud de onda mucho mejor la resolución que se obtiene.

La posibilidad de usar lentes más grandes, hace posible introducir muestras más grandes o aditamentos para estudiar la muestra dentro del microscopio electrónico. La aberración esférica de las lentes puede reducirse igual que la cromática y por lo tanto habrá mayor resolución interpretable



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 14. Microscopio de Alta Resolución (HREM) del IFUNAM.

Existe un microscopio electrónico cuya característica principal es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar, que permite disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder y resolución. La resolución que se ha logrado obtener hasta el momento en este tipo de microscopio es de 0.17 nm, es decir, resolución atómica. Por lo tanto, a éste se le llama de alta resolución.

Hoy en día, más y más artículos son reportados teniendo como base las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución. Las primeras imágenes de átomos en moléculas, cristales y aglomerados atómicos han estimulado la observación insitu de los movimientos de átomos solos y sus aglomerados. Usando estas técnicas se ha visualizado con mucho éxito estructuras atómicas de metales, cerámicas, semiconductores, superconductores, minerales y óxidos complejos que contienen varios tipos de defectos. A diferencia del procedimiento seguido para observar imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados. Mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Las imágenes con resoluciones en el rango de 0.1 a 0.3 nm pueden ser fácilmente obtenidas con un poco de práctica. Sin embargo, los detalles de éstas imágenes no pueden ser fácilmente relacionados con detalles específicos de la muestra sobre la misma escala, aún cuando el haz electrónico incidente sea paralelo a los ejes de alta

simetría. Para esto se requiere de un apoyo teórico, al igual que el conocimiento de las condiciones de operación del instrumento

La ecuación que describe a la función de transferencia esta dada por:

$$\text{Exp}(X) = \frac{2\Pi}{\lambda} \left[\frac{1}{2} \Delta f \alpha^2 - \frac{1}{4} C_s \alpha^4 \right] \quad (5)$$

Donde:

C_s = Coeficiente de aberración esférica.

Δf = Cambio de Foco.

α = Angulo de dispersión

λ = Longitud de onda.

X = Es la componente principal de la función de transferencia de contraste la cual nos determina las periodicidades que serán visibles en una imagen de alta resolución.

Aunque nosotros no emplearemos directamente esta ecuación para la caracterización de nuestros materiales, esta es la expresión que permite una mejor interpretación de las imágenes de microscopía de alta resolución. De acuerdo a los valores de los parámetros en la ecuación (5), serán las periodicidades que sean visibles en una micrografía de alta resolución así como de los diversos niveles de contraste en diversas zonas de cada imagen.

◆ Caracterización electroquímica de las películas.

ELECTROQUÍMICA.

Las pruebas electroquímicas.

Existe una gran variedad de sistemas y procesos industriales que toman ventaja de los denominados fenómenos electroquímicos [29,58]. Dichos fenómenos se manifiestan cuando al llevarse a cabo una reacción química se genera una corriente eléctrica o se establece un voltaje; o viceversa, cuando una corriente o un voltaje pueden estimular o inhibir las reacciones químicas que pudieran llevarse a cabo en el medio donde se encuentran los reactantes [29,58].

Las pilas secas y los acumuladores son ejemplos comunes de sistemas que proporcionan una corriente eléctrica a partir de las reacciones que se llevan a cabo entre el electrolito y los electrodos; en tanto que, para el caso inverso, podría mencionarse la protección catódica [33], la cual consiste en la aplicación de un voltaje para inhibir algunas de las reacciones químicas que pudieran llevarse a cabo sobre el material y, en consecuencia, reducir con esto la rapidez de desgaste del mismo.

Aún cuando la instrumentación para medir voltajes y corrientes existe desde hace más de un siglo, no fue sino hasta 1942 que Hickling introdujo el concepto de potencióstato, el cual incluía un sistema electrónico para controlar por medio de bulbos, resistencias y capacitores. El voltaje entre un electrodo que denominó de trabajo y uno de referencia; este sistema de control es necesario puesto que, como se mencionó[59] las propiedades eléctricas del medio en el cual se encuentran los electrodos se modifican al llevarse a cabo las reacciones y, por consiguiente, la variación de corriente pudiera no estar asociada con el cambio en el medio sino con una variación en el voltaje.

Al electrodo se le denominó de trabajo, ya que es alguno de los materiales que se analiza, pudiendo ser anódico o catódico; el voltaje se aplica entre éste y un electrodo denominado de referencia, pues sus propiedades eléctricas no se modifican en presencia del medio, que puede ser por lo común calomel, plata o cloruro de plata

La corriente se mide entre el electrodo de trabajo (figura 16) y el denominado contra-electrodo, el cual es de un material químicamente inerte al medio, y por lo común es de platino, oro o grafito.

El instrumento encargado de la aplicación de voltaje deberá ser tal que no permita el paso de corriente a través del electrodo de referencia, de modo que la corriente que se mide es, en efecto, la asociada con el sistema; asimismo, para aplicaciones particulares pueden usarse arreglos en los cuales no se contempla el uso de tres electrodos, ya que tanto el de referencia como el auxiliar se incluyen en uno solo.

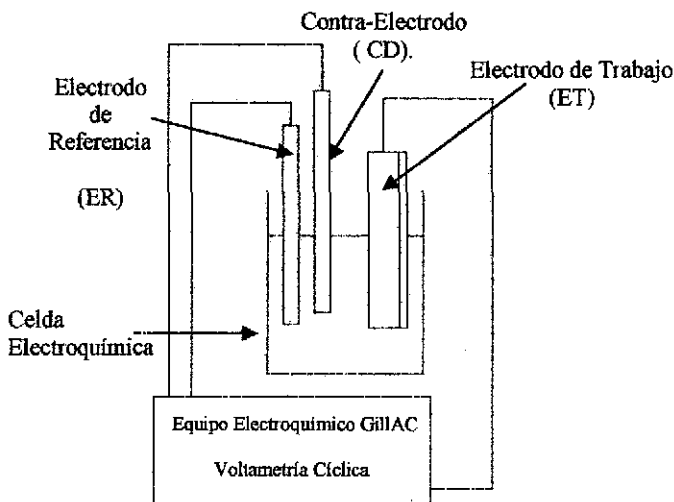


Figura 16 Esquema de una Celda Electroquímica.

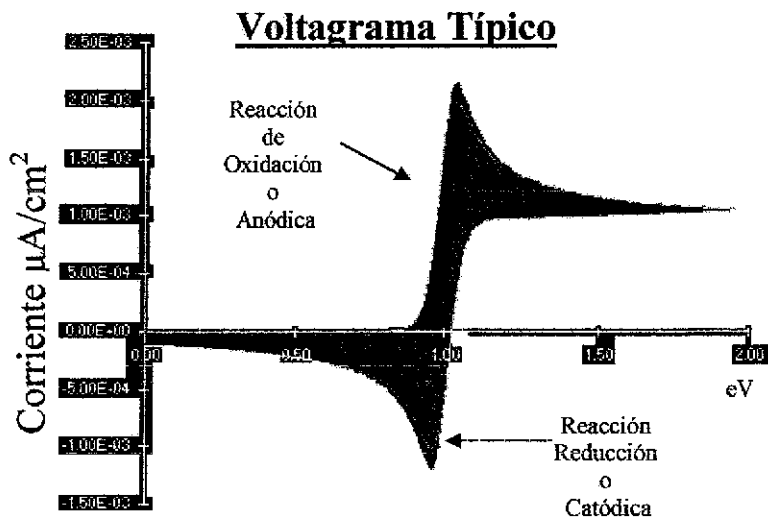
La denominada técnica de voltametría requiere de la variación lineal en el tiempo del voltaje aplicado. La información que esta técnica proporciona está contenida en una gráfica voltaje-corriente, indicando la presencia de diferentes especies a diferentes

voltajes. En consecuencia, la rapidez de variación del voltaje permitirá conocer la cinética de formación de diferentes especies. Esta técnica permite evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, denominados de adsorción, los cuales se adsorben sobre el electrodo de trabajo inhibiendo las reacciones con algunas especies presentes en el medio.

Una técnica complementaria a la anterior es la denominada voltametría cíclica, la cual, como su nombre lo indica, es una repetición de la variación lineal de voltaje y la duración del ciclo corresponde al tiempo de variación del voltaje. La información que esta técnica proporciona permite establecer el grado de reversibilidad de las reacciones y en consecuencia, la degradación del electrodo. La industria de síntesis de sosa, entre otras, es usuaria de esta técnica a través de la selección de materiales para la fabricación de electrodos eficientes y durables.

Voltametría Cíclica

En esta técnica electroquímica o método electroquímico dinámico frecuentemente usado para medir procesos redox en soluciones líquidas, donde un potencial E (eV) es aplicado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, en forma continua y cíclica en el tiempo, (usualmente es una función triangular) entre un valor mínimo de potencial y un valor máximo de potencial. La corriente I de respuesta es registrada para cada potencial por lo que se pueden obtener gráficos I vs E cuya forma típica es denominada voltagrama (figura 17).



La figura 17. Muestra el esquema de un voltagrama típico.

La velocidad de barrido del potencial se elige de acuerdo a la rapidez con que ocurren los procesos de inserción / extracción de iones en el material a fin de que se reduzca una reacción electroquímica completa. La rapidez del barrido voltamétrico en principio se desconoce y es por esto que se empieza con velocidades pequeñas hasta lograr identificar la que sea la más óptima entre estas.

Las posibilidades de interpretación de un voltograma son variadas y de gran utilidad para entender el mecanismo de la intercalación iónica, pudiendo ser usado para estudiar:

- ❖ El comportamiento electroquímico de las especies de difusión hacia la superficie del electrodo
- ❖ El número de picos anódicos o catódicos indican el número de procesos electroquímicos que están ocurriendo y también nos informan sobre la reversibilidad de estos mismos procesos
- ❖ Los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie de un electrodo.
- ❖ El proceso de intercalación electroquímica en electrodos.
- ❖ Es posible determinar algunos procesos mediante la identificación de valores límites de corriente y/o voltaje, lo cual permite por ejemplo determinar el intervalo de trabajo de la reacción electrocrómica, así como la estabilidad del electrolito.
- ❖ La comparación de las voltametrías de los primeros ciclos respecto de los subsiguientes, nos da información sobre la evolución del proceso electrocrómico.

Mediante esta técnica se evalúa el comportamiento de la película en un sistema conformado por tres electrodos sumergidos en un electrolito inerte a los componentes del sistema[18]:

Electrodo de trabajo (ET) :	Sándwich de películas Níquel /ITO/ Vidrio
Contra-electrodo (CE) :	Alambre de Platino.
Electrodo de referencia (ER) :	Calomel.
Electrolito:	Hidróxido de Potasio, KOH 0.1M.

Espectroscopia de las películas.

Espectroscopia.

La espectroscopia visible [35,60,61] estudia la interacción de un sólido con la luz visible (la cual se encuentra dentro del rango de la zona ultravioleta, la visible y el cercano infrarrojo e infrarrojo de forma de radiación electromagnética) la cual involucra principalmente la excitación y des-excitación de los electrones entre bandas o niveles de energía.

Los sólidos se han clasificados en cuatro grandes grupos: superconductores, conductores, aislantes y semiconductores, la teoría de bandas proporciona una explicación a los distintos comportamientos observados.

La radiación electromagnética (figura 18) se considera como un campo eléctrico oscilante el cual esta asociado con un campo magnético, el cual viaja a través del espacio con un movimiento de onda. Así la radiación actúa como una onda y esta puede ser clasificada en términos de longitud de onda o frecuencia.

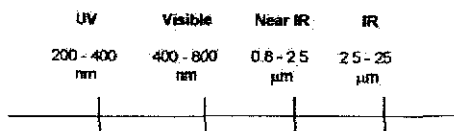


Figura 18. Espectro electromagnético visible

La espectroscopia se basa en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales. Los espectros ópticos ultravioleta y visible obtenidos por la emisión o absorción resultante del material sirven para la determinación cualitativa y cuantitativa (indirectamente) de uno o varios elementos presentes en la muestra.

Estos instrumentos son utilizados para el monitoreo ambiental, análisis, investigación en materiales, biológica y bioquímica, y control de calidad en industrias como farmacéutica, alimentos, metales, química, petróleo así como en laboratorios de servicios en general. La espectroscopia se basa en principios colorimétricos.

La Espectroscopia Visible.

La transmitancia espectral en el rango visible, nos permite caracterizar el comportamiento óptico del material para los diferentes estados de coloración de la muestra evaluando el comportamiento electrocromático de la película a diferentes longitudes de onda. Estas mediciones presentan complicaciones para ser realizadas in situ, por lo cual se elige un estado de coloración de interés y se realiza la medida en el espectrofotómetro.

La fuente de radiación se origina a partir de una lámpara de deuterio la cual nos provee una buena intensidad continua en la región de ultravioleta (UV) y abarca gran parte de la región visible esto es 200 a 700 nm y como complemento se utiliza una lámpara de halógeno-tungsteno la cual aporta intensidad dentro del rango UV y los hoyos del visible que pudiesen existir dentro del rango de 250 a 1100 nm.

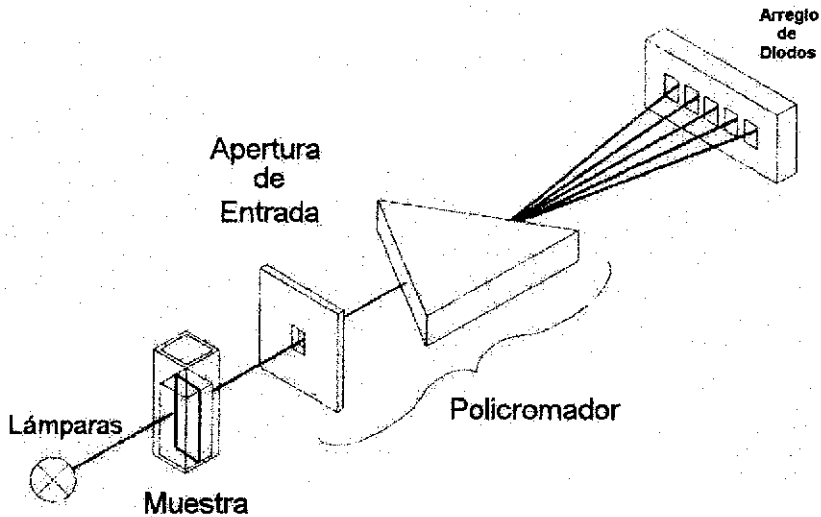


Figura 19. Esquema del sistema detector del espectrofotómetro Agilent 8453-G

El espectrofotómetro utilizado presenta un arreglo de diodos detectores y una configuración óptica inversa con la cual el sistema de dispersión viene después de la muestra. Esto se ilustra en la figura 19. Las ventajas que se obtienen con esta configuración es que el recorrido de la luz inicia por la fuente atraviesa la muestra, pasas por el sistema dispersor y llega posteriormente al detector, siendo este no susceptible a la interferencia de la luz ambiental y permitiendo que el área de la muestra pueda ser abierta, haciendo el manejo del equipo mas fácil.

Todas las longitudes de onda de luz, llegan al arreglo de diodos en donde un escaneado electrónico de los diodos permite instantáneamente la adquisición de los datos.

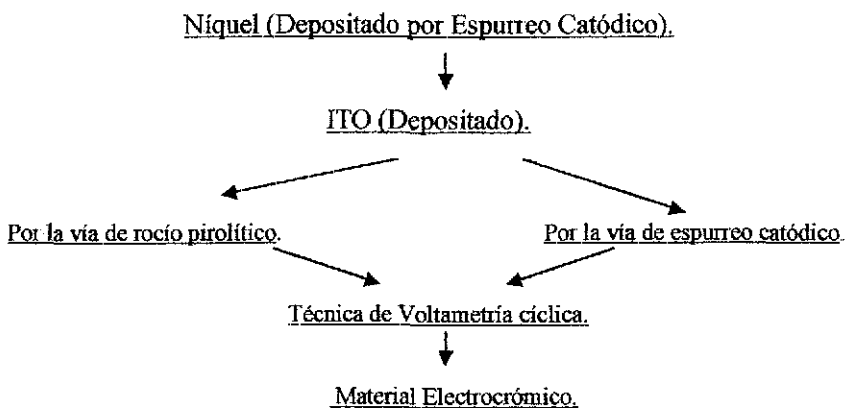
Capítulo III.

Capítulo III

Planteamiento de los Experimentos.

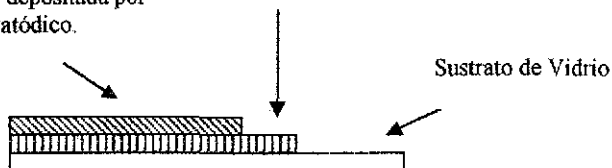
El siguiente esquema trata de describir secuencialmente el planteamiento que se desarrollara para la realización de este trabajo.

Esquema de la presentación del desarrollo experimental para la obtención y caracterización de las películas electrocrómicas de Níquel soportadas en ITO



Película de ITO depositada por Espurreo Catódico o Rocío Pirólitico.

Película de Níquel depositada por Espurreo Catódico.



Desarrollo Experimental.

Preparación y limpieza de los sustratos de vidrio comercial.

A partir del método de limpieza que se planteo en el capítulo II, se siguió con el mismo procedimiento de limpieza para nuestras muestras; la técnica de limpieza es fundamental, particularmente para asegurar una buena adherencia de la película y el sustrato sobre el que se deposita, ya que si este procedimiento no es bien aplicado sobre nuestros depósitos, estos con el paso del tiempo o al aplicarles algún proceso posterior a la elaboración, puede propiciar que estas se desprendan y no permitirán obtener y caracterizar al proceso de electrocromismo en los depósitos de níquel realizados.

Depósito de las diferentes películas delgadas por diversas técnicas.

Depósito de ITO por Rocío Pirofítico

En la figura 20, se muestra el esquema que se utilizo en la técnica de pirólisis, la cual se empleo para depositar a la película conductora sobre el sustrato de vidrio, con el fin de aportar de manera homogénea en toda la superficie los electrones requeridos en los procesos electroquímicos y así poder promover la inserción / extracción de iones en la película de níquel.

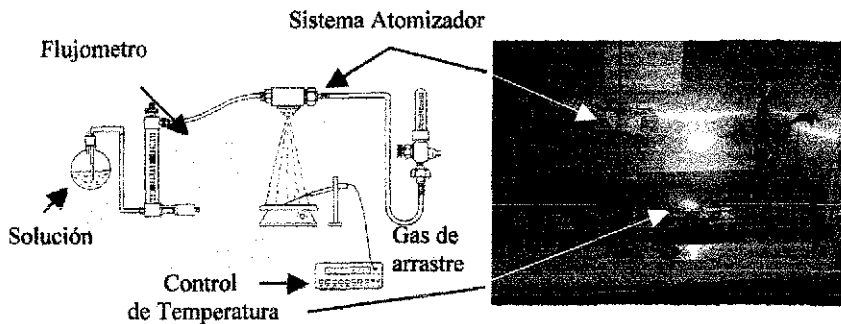


Figura 20. Dibujo esquemático e imagen del sistema Rocío Pirofítico utilizado.

A continuación se describen las condiciones en las que se realizaron estos depósitos: Las soluciones que se emplearon para la solución base con la que se realizará el depósito esta compuesta en base a cloruros, siendo estos; cloruros de estaño (SnCl_2) y de indio (InCl_2), disueltos en una mezcla de alcohol y agua, la distancia que hay entre la boquilla y el

horno es de 10 cm, el diámetro interno de la boquilla atomizadora es de 0.25 cm, el gas de arrastre de la solución al horno es argón, la presión durante el depósito es de 4137 Torr, la temperatura del depósito en el horno fue de 400 °C, el tiempo de depósito es de 2.5 min., la resistencia que presenta la película delgada de ITO es de 30 a 35 Ω/cm^2 , esta se midió a partir de un equipo Veeco de cuatro puntas convencional, el cual mide de manera directa la resistividad de las películas delgadas y de manera representativa por el arreglo de medición que emplea este sistema.

Depósito de ITO por Sputtering.

La técnica de sputtering se empleó para depositar la película delgada conductora del material ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$), esta fue una técnica alternativa de depósito, lo cual se realizó para poder saber que tanto afectan las películas delgadas conductoras de ITO al fenómeno electrocrómico.



Figura 21. Equipo de Espurreo Catódico Anatech LTD.

Esta técnica requirió el empleo de un equipo magnetron sputtering Anatech LTD, con una fuente de radio frecuencia, el magnetron fue enfriado por agua. El blanco que se empleó fue de ITO de 99.9% de pureza y 50 mm de diámetro, la distancia entre el sustrato y el blanco fue de 30 mm, la cámara del equipo fue evacuada a una presión de 10^{-6} Torr durante un tiempo de pre-depósito de 30 min. y posteriormente fue llenada con argón (99.99%) a una presión de 2.9×10^{-2} Torr, con un tiempo de llenado de 20 seg., la fuente de RF utilizó una potencia de 320 W. La potencia reflejada no se midió, solo se controló a valores de cero mediante el uso del entonador del equipo, con el cual se ajusta la frecuencia de la señal empleada disminuyendo pérdidas por desfases de esta misma cuando se hace incidir con el blanco. El tiempo de depósito fue de 20 min. a temperatura del sustrato de orden de la ambiental (24 °C).

Depósito de Níquel por Sputtering .

Se empleó el equipo Magnetron Sputtering Anatech LTD. con una fuente de corriente directa (DC); el equipo magnetron fue refrigerado con agua, el tamaño del blanco metálico de níquel 99.9% de pureza es de 50 mm de diámetro, la distancia que hay entre el blanco y el sustrato es de 30 mm; en la cámara del sputtering se llegó a una presión de vacío de 10^{-6} Torr, y subsecuentemente fue llenada con argón (99.99%) de pureza, hasta una presión de 0.4 Torr. Las películas que estamos estudiando aquí, fueron crecidas a temperatura ambiente, así también, las películas que se obtuvieron fue de níquel a partir de la utilización de este tipo de proceso

Determinación del espesor de las películas delgadas.

El espesor de la película del sándwich se determinó por medición óptica empleando un software del equipo del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, JEOL 5200, fig.24), esto se realizó, colocando la película de manera perpendicular pegándola con cinta conductora al porta-muestras y posteriormente se realizó la medición de manera directa con el software del mismo equipo.

Inducción de las propiedades electrocrómicas en las películas delgadas de Oxido de Níquel .

Voltametría Cíclica.

Las propiedades electrocrómicas de los sandwiches de Ni-ITO fueron inducidas por un tratamiento electroquímico en una celda electrolítica y fueron estudiadas por voltametría cíclica. Inicialmente, el Hidróxido de Potasio (KOH) induce la oxidación del níquel, lo cual a su vez induce a la formación de una especie de Hidróxido Oxido de Níquel, la cual provoca la aparición del fenómeno electrocrómico. De acuerdo a la información que se encuentra en la literatura para películas con especies de níquel se determinaron los intervalos más adecuados para los parámetros relacionados con la técnica voltamétrica [3,5,6,8,9,24].

El tratamiento electroquímico de las películas se realizó bajo una solución de Hidróxido de Potasio (KOH) al 0.1M con un pH=12; este electrolito que se utilizó para el trabajo provee a la película de óxido de níquel de iones H^+ para la formación de una nueva especie de níquel electrocrómico, esto ocurre durante la reacción redox en donde se promueven, las propiedades electrocrómicas del material [29,32,33,34,77]. La estabilidad del hidróxido de níquel generado en medios alcalinos por el proceso mencionado facilita la formación de las especies electrocrómicas [1,3,4,13,27,62]

La configuración de la celda electroquímica que se empleo fue explicada en la figura 16 y el equipo con el que se trabajo se muestra en la figura 22.

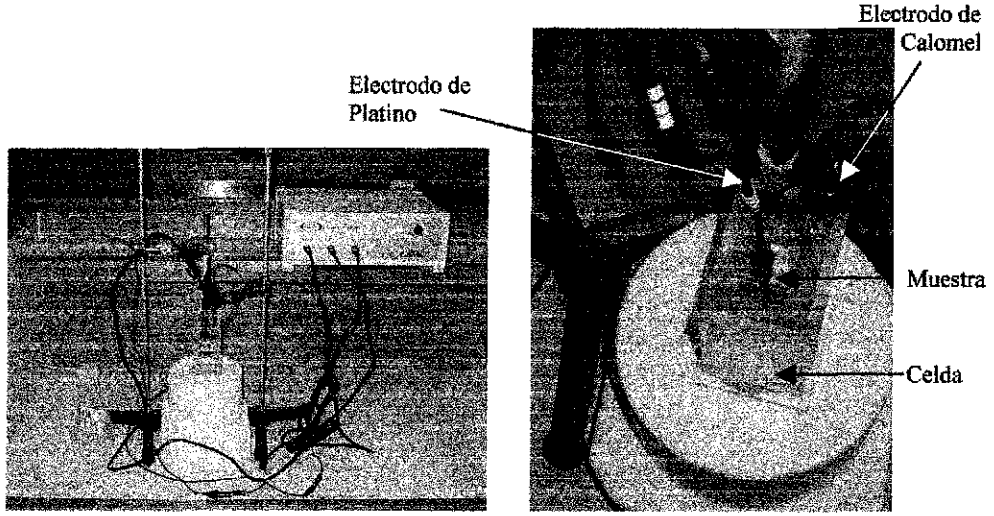
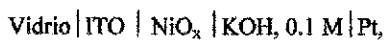


Figura 22. Equipo Potenciostato-Galvanostato Gilliac ACM empleado para la voltametría cíclica en las películas delgadas.

El arreglo que presenta nuestra celda electroquímica es:



para nuestro caso se utilizo un cable de platino como contra-electrodo, como electrodo de referencia se empleo un electrodo saturado de calomel y como electrodo de trabajo se empleo al sándwich de níquel. Se utilizo un equipo Potenciostato-Galvanostato Gilliac ACM el cual utilizo al potencial para controlar un sistema de tres electrodos.

Los valores de potencial empleados durante este proceso fueron:

$$\text{Potencial Inicial } E_0 = -400 \text{ mV.} \quad \text{y} \quad \text{Potencial Final } E = 600 \text{ mV.}$$

además se implementa la variación a 2 velocidades de barrido del ciclado voltamétrico; 400 y 600 mV/min., esto con el fin de poder conocer el efecto de la velocidad de ciclado en el fenómeno electrocromático sobre nuestra película. El área de trabajo que se utilizo fue de 1 cm². Es por esto, que la conversión de densidad de corriente a corriente será de forma directa. Todos los potenciales que se reportaran están dados con respecto al electrodo saturado de calomel (SCE).

La forma en que se realizaron los experimentos y se clasificaron se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3. Muestra las condiciones voltamétricas a las que se desarrolló el fenómeno electrocrómico

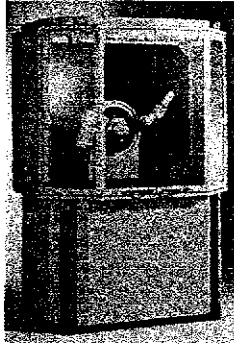
ITO	Ni-ITO	Velocidades mV/ min.	100 Ciclos.	2000 Ciclos.
Pirólisis	Ni Espurreo- ITO Pirólisis.	400	PA1	PB1
IP	P	600	PA2	PB2
Espurreo.	Ni Espurreo- ITO Espurreo.	400	EA3	EB3
IE	E	600	EA4	EB4

La durabilidad de una película se mide según el número de ciclos voltamétricos a la que es sometida sin mostrar deterioro en sus propiedades electrocrómicas y superficiales. Estas consideraciones se tomaron a partir de los estudios reportados con anterioridad, decidiendo que el número de ciclos límite para estudiar el efecto electrocrómico (aclaramiento-oscurcimiento) es de 2000 ciclos presentando el fenómeno de manera homogénea en toda la superficie de la película.

Caracterización Morfológica y Estructural de las películas.

Difracción de Rayos X (XRD).

Las fases estructurales presentes en los sandwiches de películas de óxido de níquel-ITO depositadas, fueron estudiadas mediante un Difractómetro de rayos-X (XRD), Bruker AXS D8 Advance. El cual cuenta con un tubo de cobre de R-X con radiación Cu K α , es decir una radiación producida con una longitud de onda de 1.506 Å, con un V = 40KV, I= 30mA, 400cps.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 23. Difractómetro de Rayos-X (XRD), Siemens D5000.

El análisis que se realizó fue a bajo ángulo debido al espesor de la película delgada y por ende se requirió un tiempo de exposición mayor.

Se planteo una serie de muestras a ser analizadas por rayos X, que cubren todas las etapas de la preparación que seria la terminación de los depósitos Níquel-ITO sin haber sido realizado los procesos electroquímicos y la caracterización de las muestras ya presentando el proceso electrocrómico a las 2 velocidades (400 y 600 mV/min), que se plantean con anterioridad.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Se empleo un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, JEOL JSM 5900 LV) ver figura 24, para analizar la morfología y topología superficial de las películas antes y después de la transformación electrocrómica.

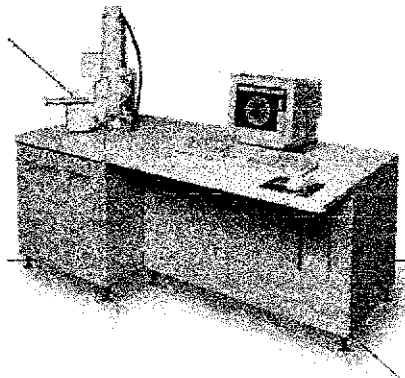


Figura 24 Microscopio Electrónico de Barrido SEM JEOL JSM 5900 LV

El microscopio cuenta con una resolución de 100 Å. Permite obtener imágenes de electrones retrodispersados, utiliza un filamento de tungsteno como fuente de iluminación. Tiene una potencia de 20 kV, utiliza nitrógeno líquido para el sistema enfriador del detector de R-X.

Las muestras fueron colocadas sobre cilindros de latón y pegadas con cinta de contacto lo cual favorece una conexión eléctrica para el bombardeo con los electrones

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM JEOL CX 100).

Dentro de la caracterización estructural y morfológica de nuestras películas se empleo la técnica de Microscopía de Transmisión empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM JEOL CX100) ver figura 25, bajo la técnica de difracción de área selecta y campo claro. Los aumentos que se utilizaron fueron de 76000x.

El microscopio cuenta con una resolución de 3Å y utiliza un filamento de tungsteno como fuente de iluminación.

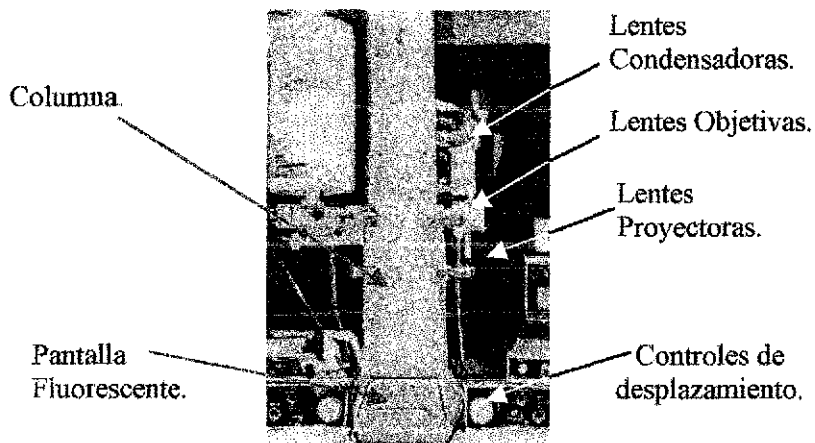


Figura 25. Imagen de un Microscopio Electrónico de Transmisión en la cual se pueden apreciar algunos de sus componentes.

La preparación de las muestras para TEM y HREM, requirió una técnica alterna para el desprendimiento de las mismas películas del sustrato de vidrio, en el cual se empleo ácido fluorhídrico (HF, al 1%), con lo cual disolvemos al vidrio y podemos recuperar a la película por tensión superficial en la superficie del líquido.

Las rejillas que se utilizan para la recolección y caracterización de la muestra son de marca comercial para microscopía, pero además presentan una mascarilla conductora de colodión preparada en el laboratorio de Microscopía del IFUNAM, para poder recolectar de manera sencilla la muestra desprendida.

Microscopio Electrónico de Alta Resolución (HREM).

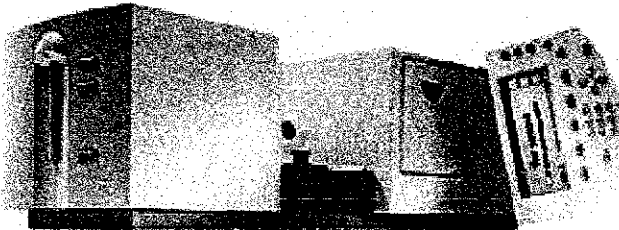
Las muestras fueron preparadas y caracterizadas mediante el uso de un Microscopio Electrónico de Alta Resolución (HREM) ver figura 14, con el fin de poder analizar el tipo de ordenamiento, bordes de grano, defectos estructurales que puedan presentar debido al efecto de la inserción / extracción de iones dentro de la película de níquel antes y después de la fase electrocrómica.

El tipo de preparación para estos materiales fue el mismo que se describe para la técnica de TEM.

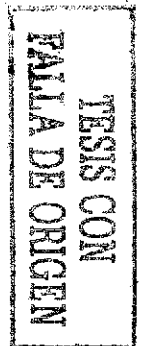
Espectroscopia visible de las películas.

Las mediciones espectrales fueron obtenidas mediante un espectrofotómetro Agillen 8453-G, estas mediciones nos dan información de las contribuciones en la transmitancia y absorbancia para las diferentes especies presentes en cada reacción oxidación-reducción que se presente.

Las propiedades ópticas de la película de óxido de níquel depositado por sputtering con sus respectivas películas conductoras fueron estudiadas antes y después de que estas presentaran el efecto electrocrómico, mediante el uso de esta técnica el barrido se realizó a diferentes longitudes de onda dentro de las cuales en una pequeña región dentro del rango ultravioleta (UV 200-400 nm), visible (400-800 nm) e infrarrojo cercano (800-2500 nm).



La figura 26. Espectrofotómetro Agillen 8453 donde se realizaron las pruebas.



La resolución de nuestros espectros es de dos nanómetros, el intervalo de longitud de onda que abarca el equipo es de 190 a 1100 nm.

Capítulo IV.

Capítulo IV.

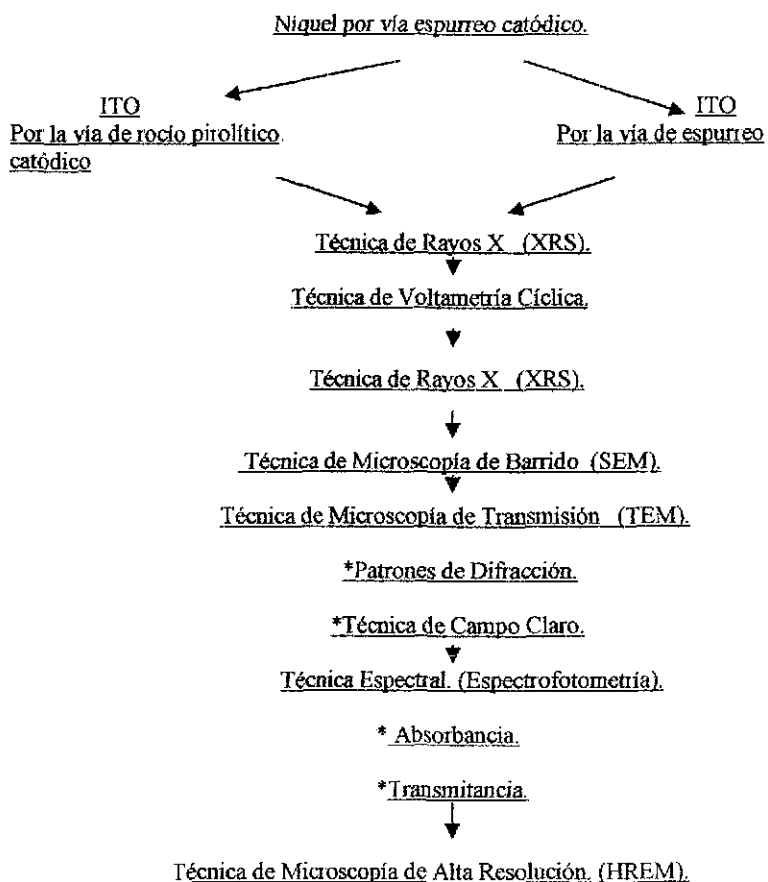
Capítulo IV.

RESULTADOS.

Para la presentación de los resultados que se reportan en este trabajo se muestra el siguiente esquema con el cual se trata de describir secuencialmente los resultados obtenidos en este trabajo

Los análisis de todos los gráficos y placas se realizan en forma detallada más adelante

Esquema de la presentación de resultados para las películas de Níquel soportadas en ITO.



Determinación de Espesores.

El espesor de las películas delgadas de Níquel-ITO se determinó de las observaciones por SEM: se realizaron mediciones directas de las imágenes adquiridas y se empleó el software del Microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL 5200); para este efecto se hicieron observaciones de sección transversal, después de inclinar convenientemente las muestras de manera que quedaran visibles o expuestos los diversos componentes de cada película delgada depositada la cual conforma nuestra muestra.

Los resultados que se presentan provienen de un promedio de mediciones en diversas películas. La micrografía de las películas que muestra el tamaño de los espesores correspondientes son determinados a partir del mismo software del equipo de SEM, pero se requiere de este ya que no se pueden mostrar e indicar estas las líneas de división sin el software de análisis del SEM pues el espesor de cada depósito es muy pequeño y difícilmente visible, es por esto que se optó por crecer las películas a mayores espesores para que en una micrografía tradicional y sin el uso de este software se pueda esquematizar de manera representativa la forma en que se realizaron la toma de los datos de los mismos espesores, lo cual se muestra a continuación:

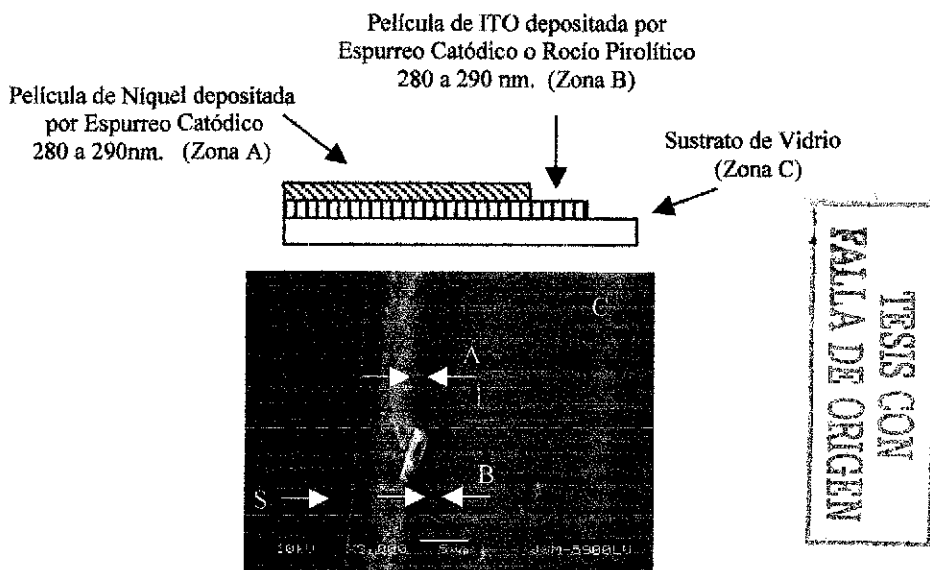


Figura 27. Esquema del sándwich de películas delgadas depositadas por diferentes técnicas crecidas a mayores espesores para que este sea representativo de la técnica empleada.

La Zona A, indica el níquel depositado por espurreo catódico, la zona B, muestra el depósito conductor de ITO por alguna de las técnicas empleadas, la Zona C es el sustrato de vidrio, la Zona S es la superficie de canto de la película de níquel.

Resultados para la película de Níquel.

Difracción de Rayos X (XRS).

Para establecer el material de partida que obtenemos a partir de los depósitos por espurreo catódico, empleamos la técnica de XRS con la cual se realizaron los análisis de la difracción de Rayos-X para las películas del material de níquel sin ITO, con el fin de conocer la especie de níquel obtenida a partir de estos depósitos. Para la película de níquel sin tratamiento electroquímico, ni depósito de ITO, las mediciones del difractómetro indican que se tiene una película del tipo policristalino de níquel (archivo JCPDS 4-0850); los picos del Níquel (111) y (200), asociados a una estructura cúbica, son prominentes; el difractograma correspondiente se muestra en la figura 28.

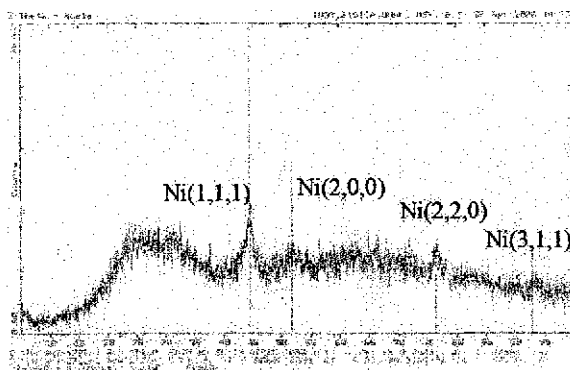


Figura 28 Espectro del patrón de difracción de Rayos-X para Níquel a 290 nm de espesor depositado en un sustrato de vidrio por espurreo catódico.

Este resultado nos confirma que nuestro material de partida corresponde a níquel metálico, el cual fue sometido en el desarrollo de nuestros experimentos a tratamientos electroquímicos para inducir las propiedades que nos interesan.

El resto del difractograma, muestra material amorfo lo cual es relacionado con el vidrio pues es donde se depositó el níquel.

Resultados para las Películas Electrocrómicas de Níquel-ITO (depositado el ITO por la vía de rocío pirolítico).

Voltametría Cíclica.

Durante la voltametría cíclica de la película de Ni-ITO, se observó, que para un intervalo de ciclado que va entre 50 y 100 ciclos, se comienza a presentar el efecto electrocrómico, esto es oscurecimiento y aclaramiento de las películas de níquel y esto se aprecia para las películas de ITO depositadas por ambas técnicas (vía rocío pirolítico y espurreo catódico).

Se generalizó que a partir del valor de 100 ciclos para ambos depósitos se presenta claramente el efecto electrocrómico, esto debido a que el níquel se ha transformado en una especie de hidróxido óxido de níquel inestable y a partir de este valor se realizaron los estudios pertinentes para conocer al fenómeno electrocrómico correspondiente. El efecto observado lo reportamos para las 2 velocidades: 400 y 600 mV/min, con las cuales se realizó la voltametría cíclica. El color de este material en su especie electrocrómica es de color café oscuro, la cual es la fase de oscurecimiento. Los valores que se obtienen en los gráficos de voltagramas están dados por densidad de corriente (mA/cm^2) versus potencial (V), pero como estamos trabajando para la voltametría con un tamaño de muestra de dimensiones de un centímetro cuadrado, nos queda que la conversión de densidad de corriente a corriente es directa.

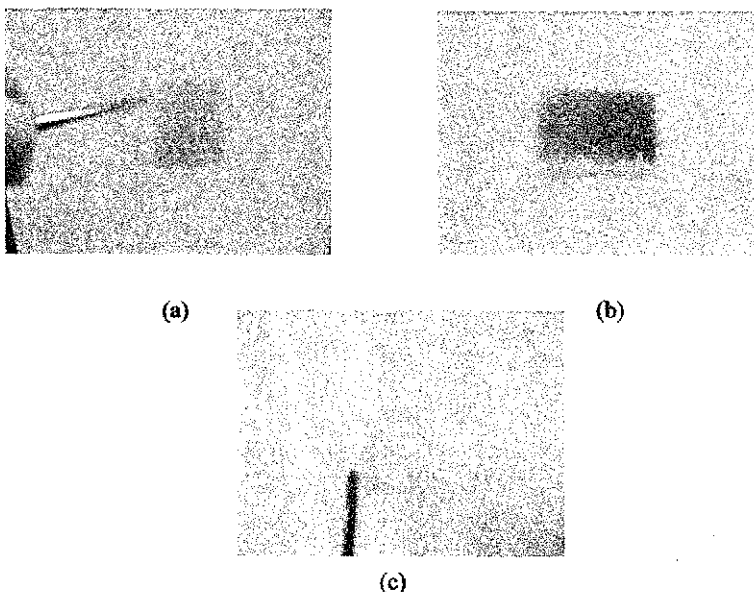


Figura 29. Secuencia física de los sandwiches de (a) Ni-ITO sin tratamiento electroquímico, Ni-ITO con tratamiento electroquímico (b) en la fase oscura y (c) en la fase clara.

Los voltagramas realizados para las películas delgadas de níquel se muestran en la figura 30; los resultados de los depósitos de películas de Ni-ITO (este último depositado por la vía de rocío pirolítico), como se mencionó con anterioridad fueron recabadas a 100 ciclos con respecto a las 2 velocidades planteadas, con el objeto de ver el comportamiento de estas cuando aparece el efecto electrocrómico.

En estos voltagramas, se puede observar que la forma del gráfico de los ciclos voltamétricos es muy parecida a la reportada para materiales de níquel electrocrómico bajo condiciones similares [21,22]; el rango de los valores a los cuales la reacción electrocrómica aparece en el sándwich Níquel-ITO por las diferentes técnicas nos muestra que para los depósitos vía rocío pirolítico tenemos un intervalo de corriente de respuesta que está entre -0.6 a 1.1 mA y para valores de potenciales tenemos que los intervalos van de 250 a 560 mV, aproximadamente.

Estos valores que se reportan se determinaron considerando el valor máximo y mínimo de las crestas y valles correspondientes para las reacciones de reducción y oxidación respectivamente en nuestro fenómeno electrocrómico. La forma de los ciclos de histéresis para los intervalos de voltaje y corrientes señalados, corresponden a la aparición del electrocromismo, esto se observó en el cambio de coloración de las muestras y es enteramente similar a lo reportado por Granqvist [21,22] en la literatura.

En los voltagramas de la figura 30, se puede observar que en cada ciclo voltamétrico el ciclo no pasa por el mismo lugar que el ciclo anterior, teniendo un aumento en el grosor del gráfico con respecto a cada ciclo más que este se forme, esto es debido a que hay un aumento en la producción de cantidad de las especies que se están formando en el proceso electroquímico, siendo nuestro proceso un sistema no-estacionario hasta los 100 ciclos.

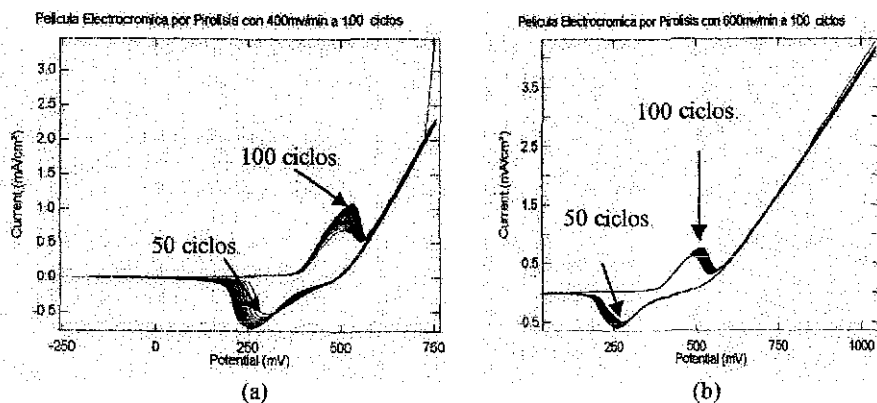


Figura 30 Voltagramas de las películas electrocrómicas de Ni-ITO por rocío pirolítico a dos velocidades diferentes (a) $400\text{mV}/\text{min}$ y (b) $600\text{mV}/\text{min}$ ambos depositados

En los voltagramas de la figura 31a, se muestra el comportamiento de las películas delgadas de níquel para 100 ciclos y a dos diferentes velocidades. Se observa que la forma y comportamiento (número de máximos y mínimos) de las gráficas para ambas velocidades es muy semejante a 100 ciclos; se puede apreciar que a valores similares de potenciales, las corrientes en los procesos de rédox difieren entre si, ya que las posiciones de los máximos presentan un corrimiento; es de esperarse que por los incrementos señalados durante el proceso electroquímico el efecto que pueda mostrar el fenómeno electrocrómico presentará variaciones en su comportamiento óptico o en las especies que se estén formando.

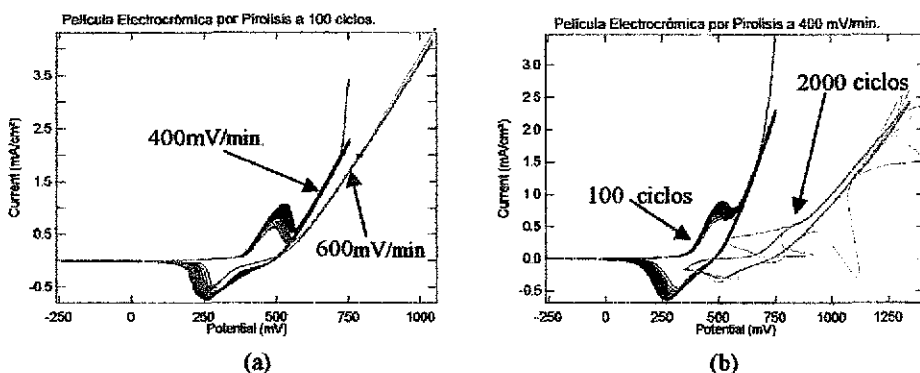


Figura 31. Comparación de voltagramas a partir de la técnica de rocío pirolítico a 100 ciclos con respecto a velocidades de 400 y 600mV/min (a) y con respecto a el número de ciclos realizados (100 a 2000 ciclos) para la velocidad de 400mV/min (b).

En la figura 31b se compara a una sola velocidad (400mV/min) contra los números de ciclos que se realizaron, estos fueron 100 y 2000 ciclos, esto con el fin de ver de manera mas tangible el efecto que presenta la velocidad en el fenómeno electrocrómico de nuestro material, ya que en los gráficos a 100 ciclos no se pudo observar gran diferencia.

A 2000 ciclos se observan grandes cambios por el efecto de una mayor inserción y extracción de los iones [10,22], pero a 2000 ciclos el gráfico se ha vuelto uno solo, el ciclo inicial pasa por la misma trayectoria que el ciclo siguiente lo cual nos indica que el sistema se ha vuelto, un sistema estacionario.

Algo importante que se noto fue que después de 2000 ciclos de exposición a las 2 velocidades de ciclado, dentro de la celda electroquímica y el material sumergido en el electrolito de hidróxido de potasio, la gran mayoría de las películas depositadas de Ni-ITO se desprendían del sustrato presentando poca adhesión. Por lo cual se presume que las propiedades mecánicas de la película electrocrómica de níquel disminuían conforme se incrementaba el número de ciclos voltamétricos realizados.

En la siguiente tabla se presentan las variaciones del potencial E (mV) que se le aplica a la muestra y su respuesta en forma de la densidad de corriente eléctrica I (mA/cm²) la cual se analizó para las diferentes velocidades de barrido en las etapas de oxidación y de reducción.

Los valores reportados en la tabla corresponden a los mínimos y máximos de los valles y crestas para las reacciones de reducción y oxidación respectivamente observados en los voltogramas correspondientes.

Tabla 4 Muestra los valores de potenciales y corrientes en donde es evidente el efecto de transparencia / oscurecimiento de las muestras de níquel.

	Oxidación			Reducción		
	50 ciclos	100 ciclos	2000 ciclos	50 ciclos	100 ciclos	2000 ciclos
0.4 V/min						
E (mV)	510	540	800	290	260	525
I (mA/cm ²)	0.67	1.1	0.5	-0.75	-0.52	-0.3
0.6 V/min						
E (mV)	500	554		321	285	
I (mA/cm ²)	0.6	0.8		-0.45	-0.6	

En la tabla 4, se puede ver, que para cada aumento en el número de los ciclos voltamétricos, la acción del efecto de transparencia / oscurecimiento se vuelve mas complicada por la presencia de especies secundarias las cuales son cada vez mas difíciles de re-disolver; estas especies son identificadas a partir del cambio en la conductividad que presenta nuestro sistema y se corroboran de manera alterna con los métodos de DR-X e indexaciones de los patrones de difracción obtenidos por TEM, así como en su parte de caracterización óptica de las mismas películas.

Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 32 se presenta el patrón de DRX de película delgada de Ni-ITO, después del tratamiento electroquímico a 100 ciclos y una velocidad de barrido de 400mV/min. Los picos más prominentes corresponden al Hidróxido del Oxido de Níquel (Ni₂O₃H); también se aprecian picos de baja intensidad que no se han identificado plenamente pero que pudieran corresponder al NiOOH_x u a otras fases provenientes del ITO o al mismo sustrato

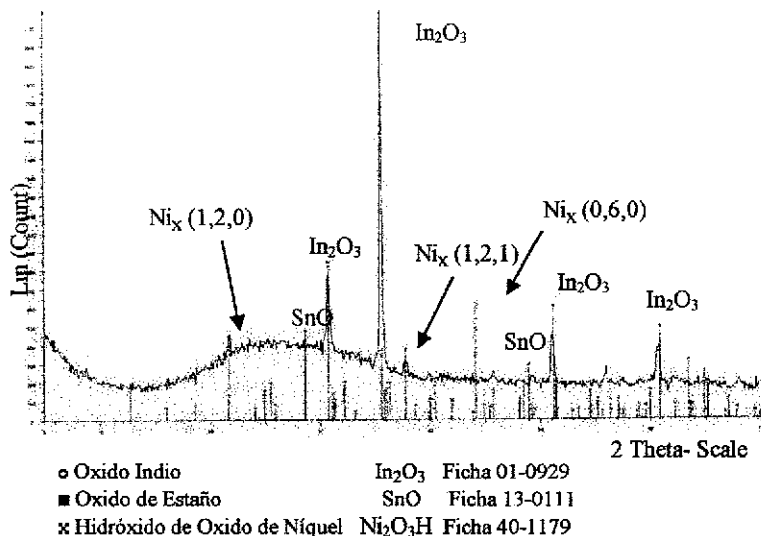


Figura 32. Patrón de difracción de Rayos-X de níquel-ITO depositado vía rocío pirolítico después del tratamiento electroquímico a 100 ciclos y 400mV/min. Las reflexiones indicadas corresponden al **Hidróxido Óxido de Níquel (Ni₂O₃H)**, que aparecen en la tarjeta JCPDS 40-1179, pero también se detectan reflexiones de otros compuestos asociados con los demás depósitos del ITO generados en el proceso.

La configuración del patrón de la figura 32, solo permite determinar la existencia de una especie electrocromática presente identificada como la que corresponde al **Hidróxido de Oxido de Níquel (Ni₂O₃H)**, descrita por la ficha del archivo JCPDS 40-1179. De los datos de voltametría cíclica se infiere que esta especie se genera durante el tratamiento electroquímico para un valor de corriente de 1.1mA. Esto es un dato importante en cuanto permite el generar una especie electrocromática a partir del sándwich de Ni-ITO. Es posible que existan otras fases electrocromáticas, que por las limitaciones de la técnica y las características de la película delgada, no sean notables en el patrón de difracción de rayos X, pero que se llegan a detectar en patrones de difracción de electrones de área selecta.

Microscopía de Barrido (SEM).

En la figura 33 se muestran imágenes de SEM donde se puede apreciar la evolución de la superficie de la película delgada de ITO, Ni-ITO (P) y para las diferentes condiciones de voltametría cíclica que se aplicaron a nuestras muestras.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

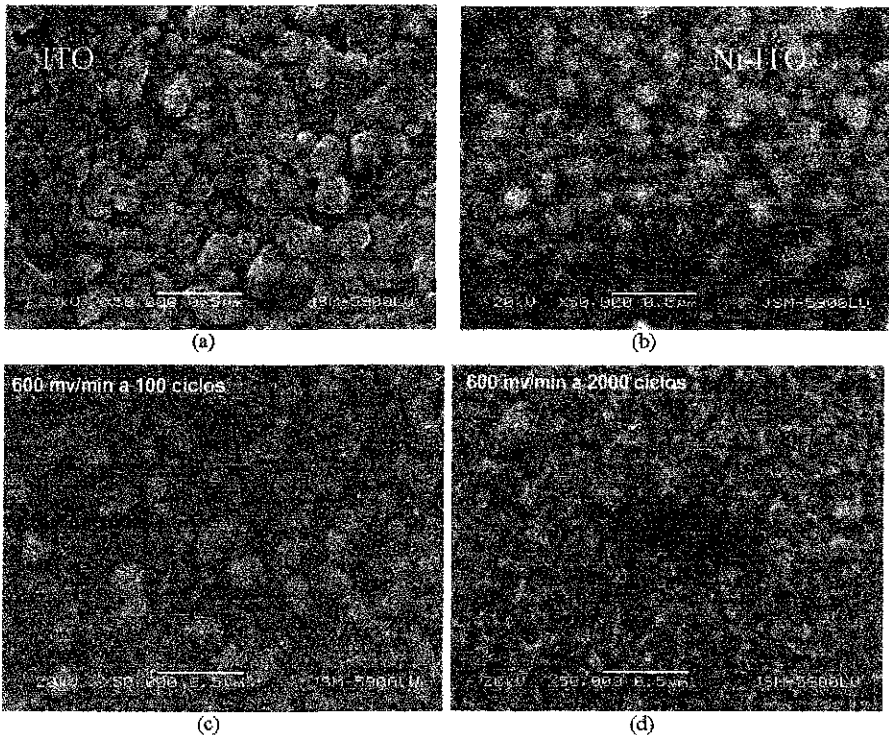


Figura 33 Micrografías de SEM para los depósitos rocío pirolítico se tiene (a) ITO puro, (b) Ni-ITO sin tratamiento electroquímico y con tratamiento a 600mV/min pero (a) a 100 ciclos y (b) a 2000 ciclos.

Para la figura 33a muestra al material de ITO el cual presenta una forma de granos muy semejantes entre ellos y se observa, también coalescencia de los mismos en diversas zonas y la configuración sugiere la presencia de textura en la superficie; en las figuras 33b es la muestra de partida Ni-ITO, la cual es sin ataque electroquímico, para las figuras 33c-d, las cuales presentan electrocromismo, se observa una notable disminución en el número de granos grandes comparadas con la figura 33b y se observa a la vez, la presencia de pequeños granos pequeños que pueden corresponder a otra fase diferente (ITO, NiO o alguna especie electrocromática en formación), en la figura 33d, es notable el cambio en la textura de la superficie de la película delgada (aumento en la rugosidad)

Mediante la utilización del software AnalySIS y a partir de imágenes digitalizadas es posible medir el tamaños de granos que se obtienen de las muestras que se están analizando, para cada micrografía se calibra la escala de medición del mismo software con respecto al aumento con el cual fueron tomadas las micrografías y el valor de la medición nos lo da de manera automática, esto mismo se realizara para todas las muestras que requirieran medir tamaños de grano.

de la medición nos lo da de manera automática, esto mismo se realizara para todas las muestras que requirieran medir tamaños de grano.

Estas mediciones de tamaños de grano son ejemplificadas por la figura 33e, para que se pueda mostrar la toma de datos que se realizaron en la micrografía mencionada solo se mostrara unos cuantos para no saturar la imagen de medidas y poder ilustrar el procedimiento que se esta mencionando, posteriormente estos datos serán reportados en la tabla 9 que se ubicara en el capítulo de análisis de resultados donde se muestran estas tendencias en el tamaño.

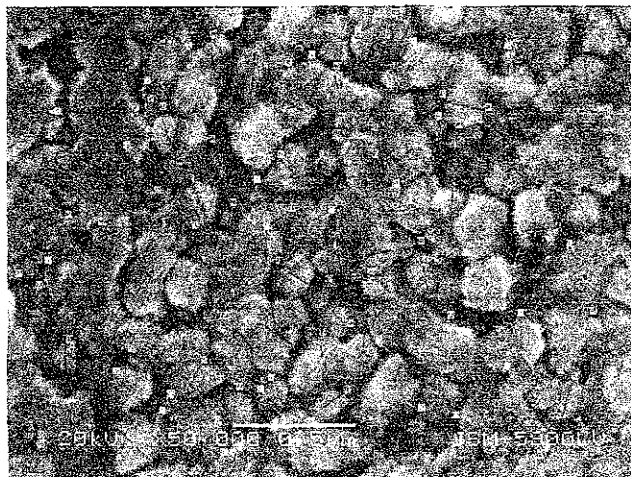


Figura 34. Micrografía representativa de la medición de los tamaños de grano a partir del software AnalySIS, de la película de ITO por rocío pirolítico.

Lo realizado con las muestras depositadas por rocío pirolítico, se cuantifican los tamaños de granos obtenidos por SEM mediante el programa AnalySIS, con el cual se obtuvieron los siguientes resultados: Para la película inicial del ITO (figura 33a), se presenta un tamaño de grano entre 250, 160 y 80 nm, para la muestra de Ni-ITO (figura 33b), se presentan de 200, 180 y 130 nm; para las muestra PA1, se presentan de 170, 60 y 35 nm, para la muestra PA2, se presentan de 180, 130 y 70 nm, para PB1 (figura 33c), se presentan de 90, 52 y 30 nm, para PB2 (figura 33d), se presentan de 80, 60 y 40 nm.

Microscopía de Transmisión (TEM).

En la serie de imágenes de la figura 35 se presentan patrones de difracción de área selecta de películas Ni-ITO en diversas etapas del tratamiento electroquímico.

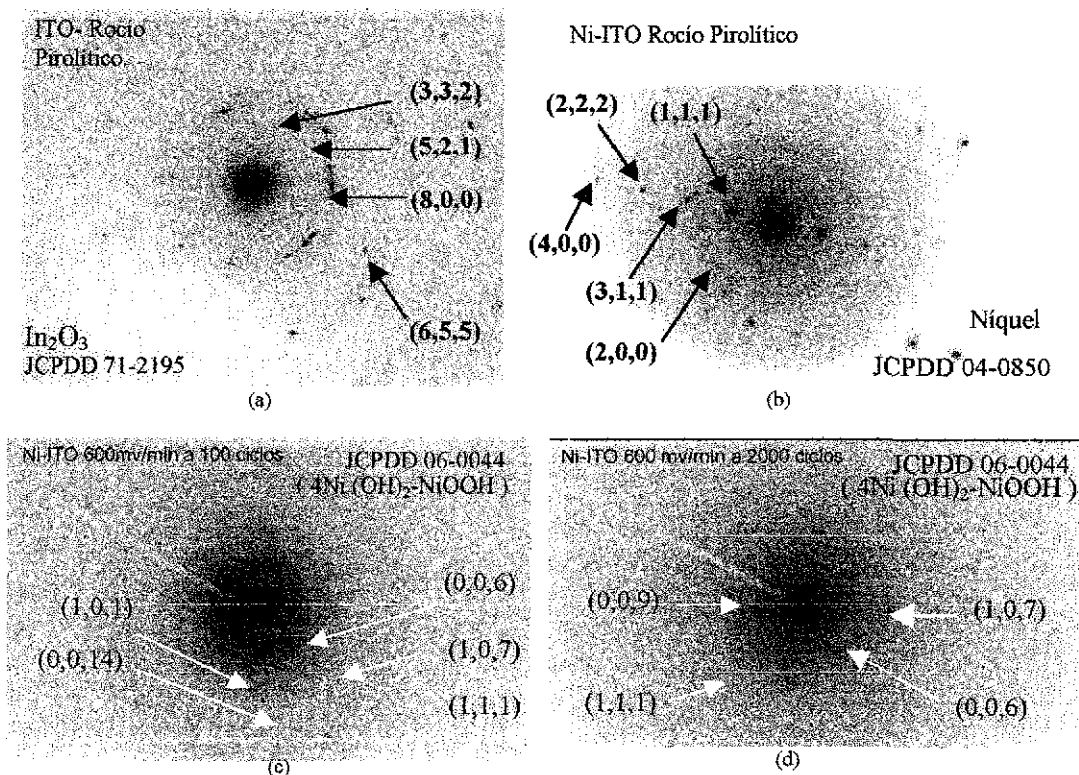


Figura 35. Patrones de difracción de las películas obtenidas por rocío pirolítico de: (a) ITO puro, (b) Ni-ITO sin tratamiento electroquímico y (c) Ni-ITO con tratamiento a 600mV/min con 100 y (d) 2000 ciclos

A partir de las mediciones en el patrón de difracción de la figura 35a, se encontró un alto número de correspondencias con el In_2O_3 . En la práctica, esto corresponde al ITO dado que el estaño, entra como impureza en el óxido de indio correspondiente. En forma análoga y a partir de las distancias interplanares derivadas, para la figura 35b tenemos al Níquel (Ni) y en las figuras 35c-d, las distancias halladas coincidieron notablemente con las reportadas en la tarjeta JCPDS 06-0044, que corresponde a la fórmula química de **Hidróxido de Óxido de Níquel** ($4\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiOOH}$), la cual se identifica como una especie electrocromática por el fenómeno óptico que presenta esta a partir de la película de níquel, durante tratamiento electroquímico correspondiente.

En los patrones de difracción, además de las especies identificadas, se observan reflexiones adicionales que pueden indicar la presencia de otras fases individuales o mezcla de las mismas que componen nuestra muestra y que a su vez pudieran corresponder a otras fases electrocromáticas

Tabla 5. Se muestran las distancias obtenidas a partir de las mediciones en los patrones de difracción obtenidos por TEM y su correspondencia de las distancias reportadas en las fichas de los elementos encontrados, así como sus índices que presentan estos.

Rocio Pirolítico	d Experimental	d Reportados	Planos
Ficha	Å	Å	(h,k,l)
In ₂ O ₃	2.07	2 1569	3,3,2
JCPDD 71-2195	1.81	1.8471	5,2,1
	1.26	1.2646	8,0,0
	1.08	1.0909	6,5,5

Ficha	d Experimental	d Reportados	Planos
Ni-ITO	Å	Å	(h,k,l)
JCPDD 04-0850	2.1	2.034	1,1,1
	1.79	1.762	2,0,0
	1.11	1.062	3,1,1
	1.05	1.017	2,2,2
	0.81	0.88	4,0,0

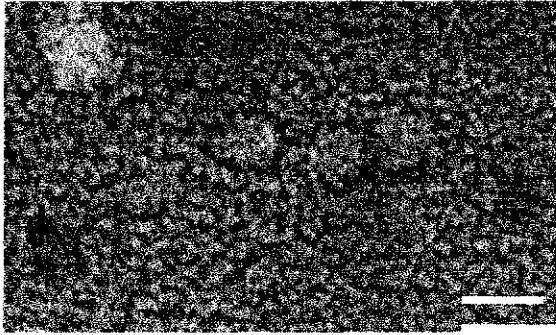
Ficha	d Experimental	d Reportados	Planos
4Ni(OH) ₂ -NiOOH	Å	Å	(h,k,l)
JCPDD 06-0044	3.79	3.85	0,0,6
	2.61	2.63	1,0,1
	2.52	2.56	0,0,9
	2.06	2.09	1,0,7
	1.6	1.66	0,0,14
	1.5308	1.53	1,1,1

De esta manera podemos detectar una evolución del níquel a la especie electrocromica del mismo níquel, esta última se va estabilizando conforme el proceso electroquímico se incrementa, afectando de esta manera el tipo de estructura inicial de níquel y el que nos resulta de la especie de níquel electrocromico.

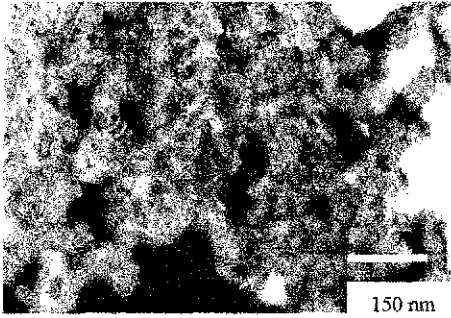
Técnica de Campo Claro.

En la figura 36 se presentan imágenes de campo claro donde se pueden apreciar detalles morfológicos y de textura de las superficies de las películas delgadas de Ni-ITO

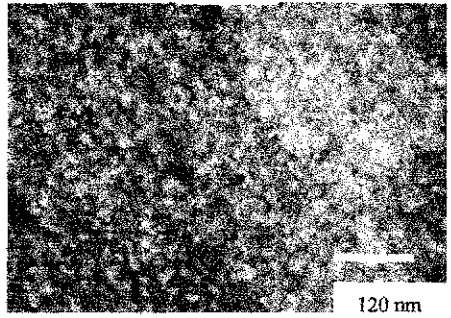
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



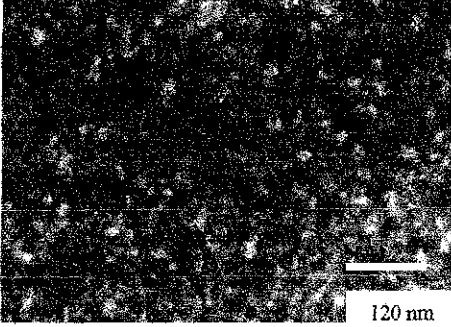
(a) ITO Rocío Pirolítico 900 nm



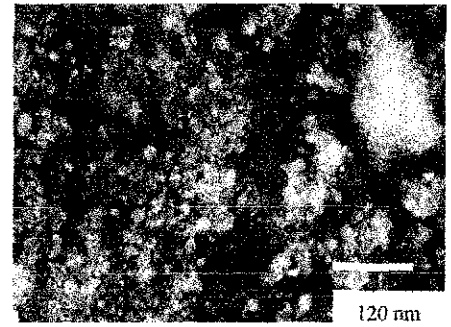
(b) Ni-ITO Spray Pirólisis 150 nm



(c) Ni-ITO 400mV/min a 100 ciclos 120 nm



(d) Ni-ITO 600mV/min a 100 ciclos 120 nm



(e) Ni-ITO 600mV/min. a 2000 ciclos 120 nm

Figura 36 Micrografías de TEM en la modalidad de campo claro para las películas por la vía de rocío pirolítico (a) ITO puro, (b) Ni-ITO sin tratamiento electroquímico y con tratamiento a las diferentes velocidades de barrido a 100 ciclos y 400mV/min (c), a 600mV/min (d), para 2000 ciclos pero a 600mV/min (e). Las zonas oscuras corresponden a hoyos producidos durante la preparación de la muestra para su observación.

En la figura 36a ITO, se aprecia que la película delgada es uniforme y que esta creció en forma regular y continua, también se observa que presenta una alta cantidad de granos presentes en la superficie y formación de aglomerados. Para la figura 36b se tiene una película Ni-ITO, la cual muestra una superficie irregular y con mayor cantidad de granos presentes en la superficie de la película, que la mostrada en 36a. En las imágenes 36c-d, la evolución de la superficie con cada tratamiento electroquímico es evidente: La alteración de la cantidad de granos presentes en la superficie de la película es más notable y con diferentes geometrías en cada caso. Esto nos indica que el tratamiento electroquímico aunado al transporte de carga y masa de los iones está modificando las superficies de la película en contacto con el electrolito.

Auxiliándonos del software AnalySIS que se explicó anteriormente y a partir de imágenes digitalizadas es posible medir la distribución de tamaños que se obtienen de las muestras que se están analizando. Para la película inicial del ITO (figura 36a), se presenta un tamaño de grano heterogéneo entre 36, 22 y 15 nm, para la muestra de Ni-ITO (figura 36b), se presenta un tamaño de grano de 35, 10 y 4 nm; para las muestra PA1 (figura 36c), presentan tamaños de granos de 16, 13 y 10 nm, para la muestra PA2, se presentan de 11, 9 y 7 nm, para PB1 (figura 36d), se presentan de 22, 16 y 9 nm, para PB2 (figura 36e), se presentan de 20, 17 y 11 nm. La heterogeneidad de tamaños en cada una de las fases del experimento, sugiere un grado apreciable de rugosidad en la superficie de nuestras películas. Se puede afirmar también de que hay evolución de los tamaños de las partículas con los tratamientos electroquímicos. Esto puede ser debido a fenómenos cinéticos que ocurren durante el ataque electroquímico; pero la información que se posee no permite una explicación adecuada del fenómeno. Se requerirían para trabajos posteriores usar un mayor número de métodos alternos de electroquímica como impedancia, ruido electroquímico, curvas de polarización, entre otras para tener una idea más clara de lo que pasa en la cinética de las reacciones presentes en nuestro material.

Espectrofotometría

Las mediciones de absorbancia y transmitancia en las películas delgadas de óxido de níquel electrocromático se realizaron a las diferentes condiciones que se han planteado con anterioridad. Estas propiedades ópticas fueron caracterizadas a longitudes de onda dentro del intervalo del ultravioleta (UV 200-400nm), el visible (400-800nm) y el infrarrojo cercano (800-2500nm). El intervalo de interés para el cual queremos que estas películas electrocromáticas sean utilizadas como selector espectral o filtro óptico está entre 300 y 1100 nm, cabe mencionar que como el sustrato donde se deposita el Ni-ITO es vidrio, el intervalo que se obtendrá del material está acotado, ya que el vidrio no deja pasar la señal para un intervalo entre 200 y 350nm, es por eso que analizaremos los valores de 350 a 400nm para el intervalo ultravioleta, los demás intervalos no serán afectados y seguirán con sus mismos rangos.

El espesor que presentan las películas entre sí, es muy semejante para estas y es debido a esto que los valores ópticos que se obtengan podrán ser comparados entre sí.

En la teoría encontramos que el valor de la transmitancia reportado para el níquel electrocrómico se encuentra un pico a los 638 nm y de aquí compararemos lo que se obtenga en nuestras películas.

Absorbancia

En la figura 37 se muestran los gráficos obtenidos por espectrofotometría en la modalidad de absorbancia mediante el uso del equipo que se describe en el capítulo III para las películas Ni-ITO por rocío pirolítico.

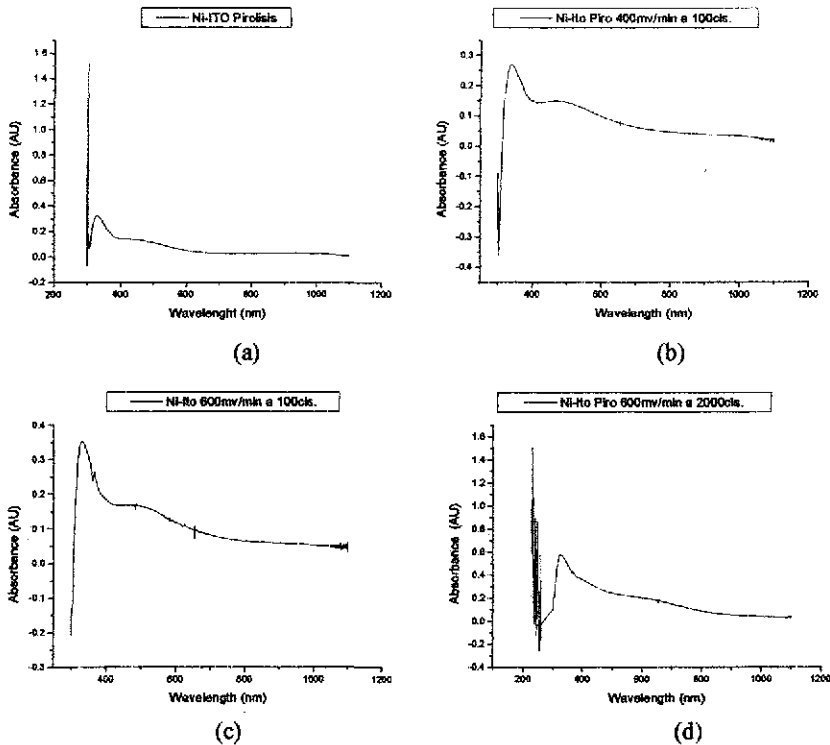


Figura 37. Espectros de absorbancia de las películas de (a) Ni-ITO vía rocío pirolítico y a diferentes velocidades de barrido que van de: (b) 400mV/min. con 100 ciclos, (c) a 600mV/min con 100 ciclos, (d) a 600mV/min. con 2000 ciclos.

Se puede observar que en las gráficas se presenta un solo máximo principal para todas las gráficas y este se ubica para valores entre 350 y 400nm, lo cual afecta de manera directa a la longitud de onda del ultravioleta. Después de este máximo la tendencia que presentan en todas las diferentes condiciones a la que fueron sometidas los depósitos de níquel nos indica una disminución para los valores de absorbancia conforme se aumenta la longitud de onda.

Transmitancia

En la figura 38, se muestran los gráficos de los espectros obtenidos por espectrofotometría en la modalidad de transmitancia y de manera comparativa se muestran los diversos comportamientos obtenidos en las diferentes condiciones de voltametría cíclica.

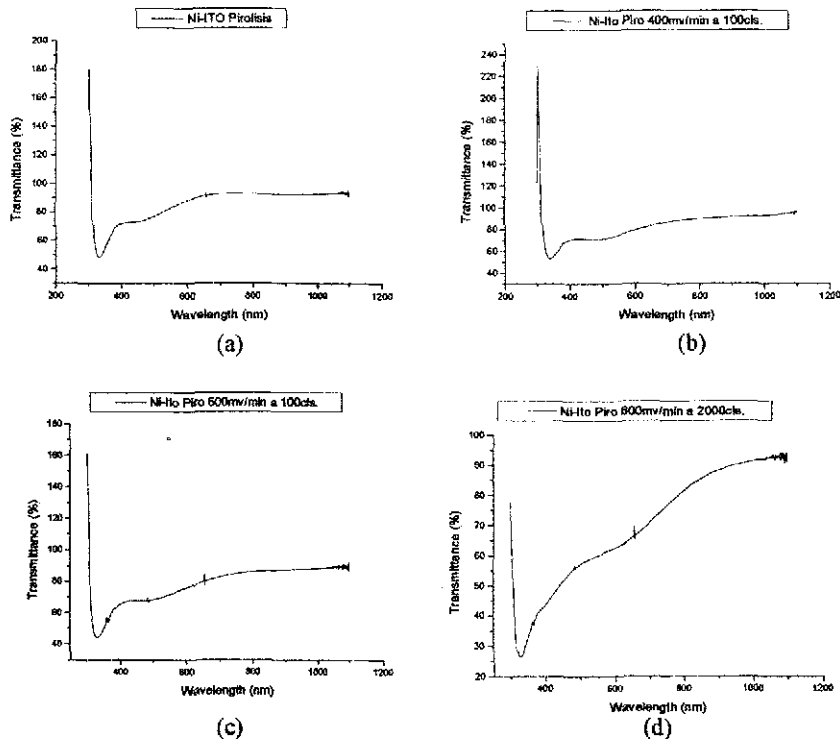


Figura 38 Espectros de transmitancia de las películas de Ni-ITO vía rocío pirolítico (a) y a las diferentes velocidades de barrido que van de: 400mV/min con 100 ciclos(b), a 600mV/min. con 100 ciclos(c), a 600mV/min con 2000 ciclos(d)

El comportamiento que existe entre las muestras es muy similar, ya que presentan su único mínimo en un intervalo de 350 y 400nm, lo cual coincide con la parte de absorbancia. De manera inversa, lo que para absorbancia indica una disminución para transmitancia indica un aumento, con respecto a la muestra 38d. Se observa entonces que a valores altos del ciclado aumenta la transmitancia; este comportamiento podría estar asociado al comportamiento observado en la serie de imágenes de SEM mostrados en la figura 33.

Resultados para las películas electrocrómicas de Níquel-TO (ambos depositados por la vía de Espurreo Catódico).

Voltametría cíclica

De la misma manera en que se realizaron los experimentos electroquímicos para la técnica de Ni-ITO (rociado pirolítico) ahora se reportan los resultados de la experimentación para las películas de níquel por la técnica de Ni-ITO (espurreo catódico) y estos son mostrados en la figura 39. Para los depósitos de las películas de Ni-ITO los resultados fueron tomados a 100 ciclos con respecto a las 2 velocidades planteadas, con el objeto de ver el comportamiento de éstos al aparecer el efecto electrocrómico. Para los depósitos vía espurreo catódicos los límites voltamétricos van desde -0.17 a 0.2 mA/cm² y para valores de potenciales tenemos que los intervalos van de 300 a 550 mV aproximadamente

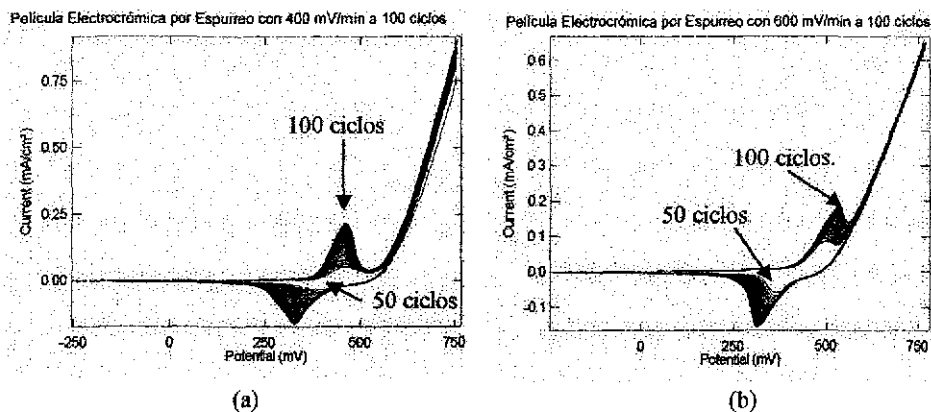


Figura 39. Voltagramas de las películas de Ni-ITO electrocrómicas por espurreo catódico a dos velocidades diferentes (a) 400 mV/min y (b) 600 mV/min.

Se observa que los gráficos presentan picos muy bien definidos; se puede observar además, que a medida de que aumenta el número de ciclos voltamétricos el área interna de nuestro gráfico también tiende a aumentar, lo cual puede indicar, entre otros, una mayor [10,22,27] cantidad de especies que se están formando en nuestro material, este comportamiento corresponde a un sistema no estacionario.

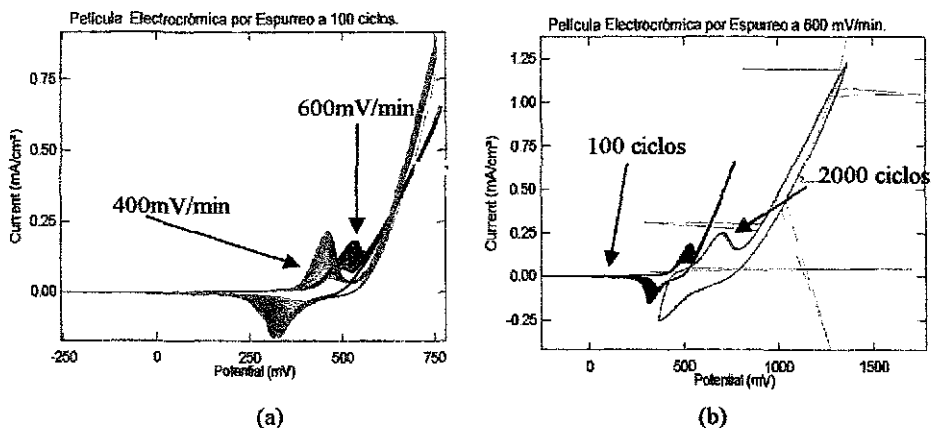


Figura 40. Comparación de voltagramas a partir de la técnica de Espurreo Catódico a 100 ciclos con respecto a velocidades de 400 y 600 mV / min (a) y con respecto a el número de ciclos realizados (100 a 2000 ciclos) para la velocidad de 600 mV / min (b).

Para los voltagramas que se muestran en la figura 40a, se comparan de manera sobrepuesta los depósitos de películas de Ni-ITO vía de espurreo catódico con respecto a las 2 diferentes velocidades, donde podemos observar que su comportamiento es semejante entre ellas describiendo solamente un máximo y un mínimo, lo cual corresponde a la oxidación y reducción de una sola especie presente en nuestro sistema el cual lo definimos como: electrolito, electrodos y películas delgadas de Ni-ITO.

La presencia de más picos nos indicarían la formación o presencia de más especies [2,6,8,9,11,25,41,63] presentes dentro nuestro sistema. Se puede observar un ensanchamiento de las líneas en los voltagramas en ambos casos lo cual nos indica que para cada nuevo ciclo que se esté realizando hay una mayor cantidad de especie electrocrómica que se están formando y presenta estabilidad.

Es debido a esta cantidad de la nueva especie presente, que la conductividad presente de nuestro sistema tiende a cambiar; lo anterior, se puede apreciar en los gráficos voltamétricos por un aumento en la densidad de corriente con respecto al aumento en el número de estos ciclos que se están llevando a cabo.

Ahora se observa que a mayor velocidad de barrido, la formación de especies con respecto a la cantidad del material electrocrómico presente es menor que a la obtenida a mayor velocidad de barrido. Pero esta formación requiere de mayor cantidad de potencial eléctrico para que el proceso pueda culminar un nuevo ciclo voltamétrico completo. Con esto nos estamos refiriendo a nuestro sistema electroquímico como un sistema no estacionario, el cual varía la cantidad de materia electrocrómica formada con respecto al tiempo en que dure el proceso electroquímico.

En la figura 40b se compara a una sola velocidad de 600 mV/min contra los números de ciclos: 100 y 2000 ciclos respectivamente, donde se observa que a un mayor número de ciclos el voltagrama está desplazado a la derecha como se puede observar y su configuración es notablemente diferente. Esto es un claro indicio de que el sistema tiende a gastar más energía para completar un ciclo durante la realización del fenómeno electrocrómico. El cambio en la forma del gráfico se puede atribuir a la aparición de especies secundarias electrocrómicas, las cuales pueden no ser muy solubles y de esta manera afectar al proceso electroquímico, además de que se observa que el trazado de las líneas entre los ciclos iniciales y finales es de diferente espesor. Esto puede ser debido a que durante el ciclo la misma cantidad de material que se está reduciendo es la misma que se está oxidando; a su vez esto indica que se ha alcanzado un proceso estacionario durante el tratamiento electroquímico.

De manera semejante a lo analizado para el Ni-ITO por la vía de rocío pirolítico pero ahora con respecto a lo observado en las películas de Ni-ITO por espurreo catódico después de 2000 ciclos de exposición a las 2 velocidades de ciclado, dentro de la celda electroquímica y el material sumergido en el electrolito de hidróxido de potasio, las películas depositadas de Ni-ITO no se desprendían del sustrato presentando una buena adhesión después de esta cantidad de ciclos. Por lo cual se presume que las propiedades mecánicas de la película electrocrómica de níquel no son tan severamente afectadas conforme se incrementaba el número de ciclos voltamétricos como las obtenidas por la vía alterna.

De la misma manera en que se obtuvieron los datos de los voltagramas para las películas de níquel con ITO, este último depositado por la vía de rocío pirolítico. Ahora considerando los mismos parámetros pero para Ni-ITO por la vía de espurreo catódico, se realizó la siguiente tabla.

Tabla 6. Se presentan las variaciones del potencial E (mV) que se le aplica a la muestra y su respuesta en forma de la densidad de corriente eléctrica I (mA/cm²) la cual se analizó para las diferentes velocidades de barrido en las etapas de oxidación y de reducción

	Oxidación			Reducción		
	50 ciclos	100 ciclos	2000 ciclos	50 ciclos	100 ciclos	2000 ciclos
0.4 V/min						
E (mV)	470	490		400	410	
I (mA/cm ²)	0.13	0.23		-0.142	-0.17	
0.6 V/min						
E (mV)	499	550	700	380	310	360
I (mA/cm ²)	0.08	0.18	0.25	-0.05	-0.15	-0.25

Los valores reportados corresponden a los mínimos y máximos de los valles y crestas para las reacciones de reducción y oxidación respectivamente.

Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 41, se presenta el patrón de DRX de película delgada de Ni-ITO, Esta presenta dentro de todo a un material amorfo, el cual es el vidrio y este afectara la limpieza de nuestras lecturas Ahora después del tratamiento electroquímico a 100 ciclos y con una velocidad de barrido de 400mV/min. Los picos más prominentes corresponden al **Hidróxido de Níquel Hidratado ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)**, de la misma forma que se obtuvo por el proceso alterno (rocío pirolítico), aquí también se aprecian picos de baja intensidad los cuales no se han identificado plenamente y estos pueden corresponder a alguna fase del níquel electrocromico o de alguna especie del mismo sándwich

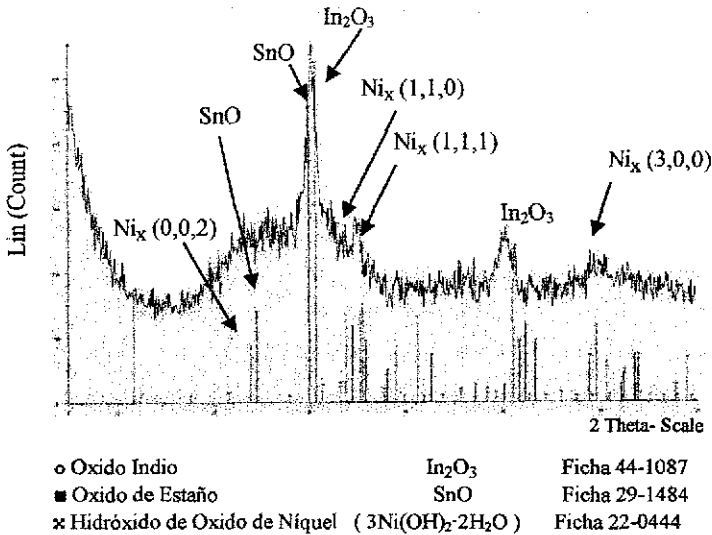
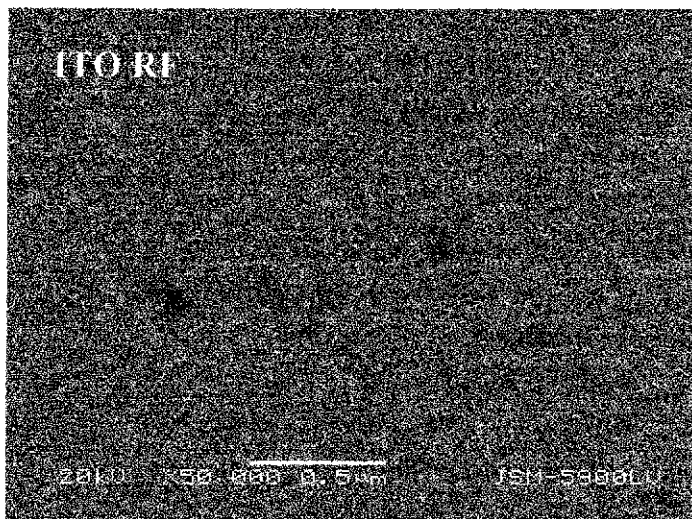


Figura 41 Espectro del patrón de difracción de Rayos-X para depósitos de níquel depositados vía por espurreo catódico después de 100 ciclos. Las reflexiones indicadas corresponden a la tarjeta JCPDS 22-0444 de la especie ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pero también se detectan reflexiones de otros compuestos asociados con los demás depósitos del ITO generados en el proceso Ver el texto para la explicación

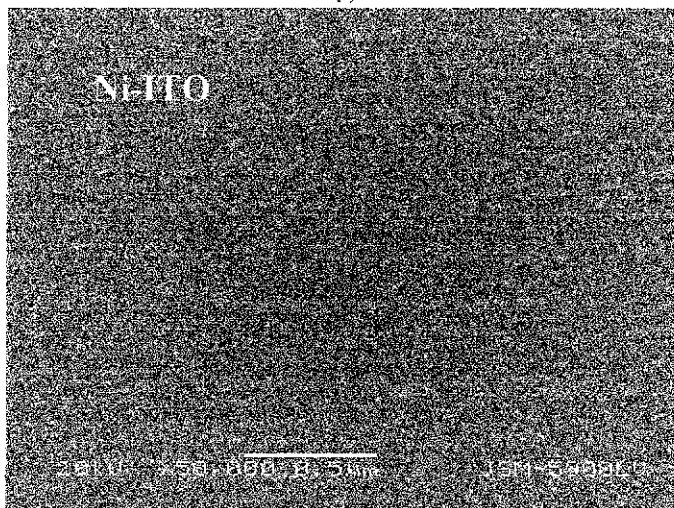
El difractograma de rayos X muestra la existencia de la especie ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sus direcciones preferenciales que corresponden a la ficha del archivo JCPDS 22-0444 la cual debe de ser la responsable del comportamiento electrocromico observado que se reporta en las figuras 39a y que podemos identificar con la ayuda del voltagrama electroquímico, para un valor de corriente de 0.2mA, que es cuando se genera esta especie electrocromica. Es posible que existan otras fases electrocromicas, que por las limitaciones de la técnica y las características de la película delgada, no sean notables en el patrón de difracción de rayos X, además de que se ven fuertes aportaciones del mismo vidrio en este difractograma por lo cual es tan amorfo

Microscopía de Barrido (SEM).

Las micrografías de SEM nos permiten conocer la morfología y topología de las superficies de las películas de NI-ITO antes y después de que estas presenten el fenómeno electrocrómico; en la figura 42 se muestran los resultados obtenidos por SEM de manera comparativa mostrando la diversas texturas presentes obtenidas por el método de rocío pirolítico y por espurreo catódico.

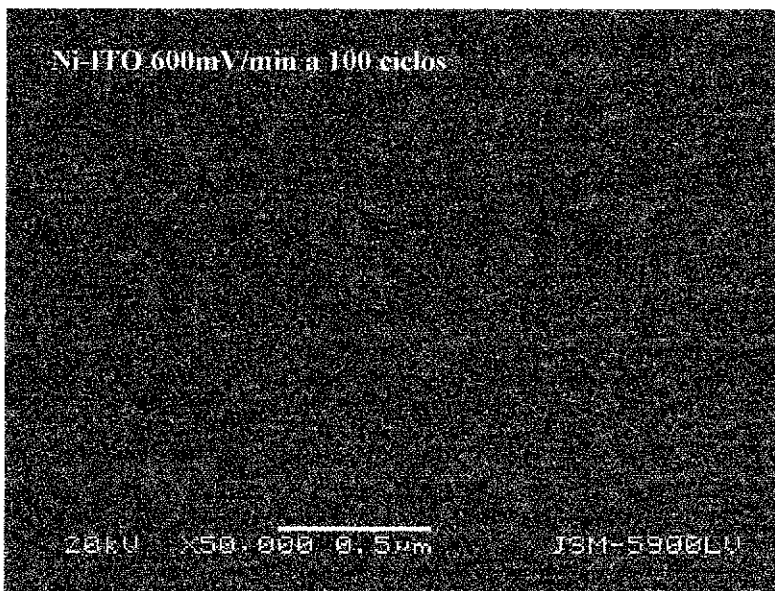


(a)

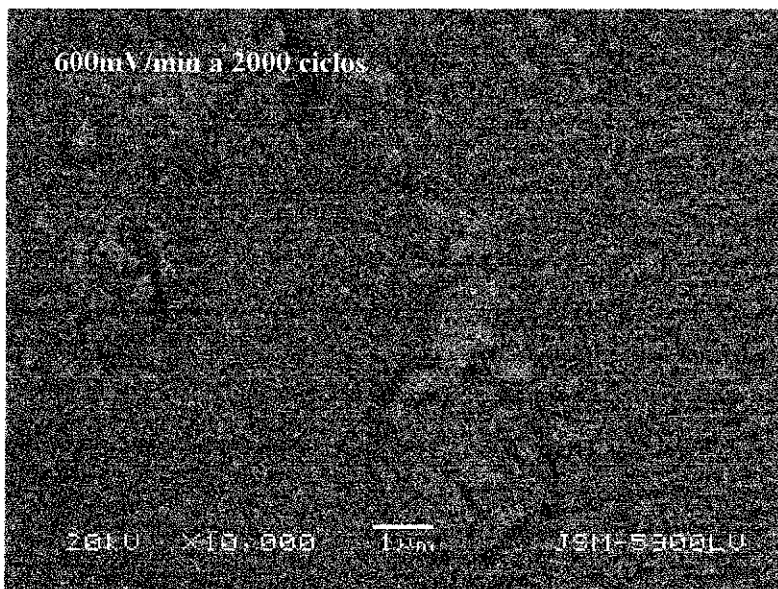


(b)

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



(c)



(d)

Figura 42. Caracterización superficial por SEM para los depósitos por vía espurreo catódico de (a) ITO, (b) Niquel- ITO y (c) a 600mV/min con 100 y (d) 2000 ciclos.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La figura 42a muestra a la película de ITO depositada por espurreo catódico, la cual expone una superficie con diferentes contrastes. A su vez nos indica que no es una superficie homogénea, las partes oscuras que se tienen en la figura muestran que el depósito de ITO adopta la forma de la superficie del vidrio el cual no es totalmente liso y es por esto que este presenta valles por el mismo sustrato en su superficie y estas irregularidades en la calidad del vidrio inducen a ver este tipo de defectos.

La figura 42b es la muestra estándar de Ni-ITO la cual presenta una superficie muy homogénea en todo el depósito con un grano muy fino; esta imagen nos servirá como referencia para mostrar la diferencia de texturas para cada método electroquímico que será aplicado a las películas delgadas de Ni-ITO.

En la figura 42c, se observan granos pequeños y una distribución homogénea de ellos por toda la película. La figura 42d, tenemos diferencias evidentes para la superficie de la película, ya que desaparece por completo la existencia de granos finos distribuidos homogéneamente para la aparición de aglomeraciones de granos de formas irregulares; también se puede observar un gran deterioro de la superficie de la película, esto debido al aumento en intercambio de iones por una mayor tiempo de contacto de la película con el electrolito.

En forma análoga a lo realizado con las muestras depositadas por rocío pirolítico, se cuantifican los tamaños de granos obtenidos por SEM mediante el programa AnalySIS, con el cual se obtuvieron los siguientes resultados: Para la película inicial del ITO (figura 42a), se presenta un tamaño de grano entre 10, 8 y 6 nm, para la muestra de Ni-ITO (figura 42b), se presentan de 8, 4 y 2 nm; para las muestra PA1 (figura 42c), se presentan de 11, 8 y 6 nm, para la muestra PA2, se presentan de 10, 8 y 4 nm, para PB1 (figura 42d), se presentan de 16, 13 y 10 nm, para PB2 (figura 42e), se presentan de 12, 10, 8 nm

Microscopía de Transmisión (TEM).

En la figura 43, tenemos los patrones de difracción de las películas de ITO, Níquel-ITO y para después de la aparición de la fase electrocrómica durante el tratamiento electroquímico. De la misma manera que se realizó con anterioridad, ahora se muestran los patrones de difracción los cuales posiblemente presentan una mezcla de varios elementos que componen nuestra muestra y las indexaciones que se muestran son las aproximaciones de especies de níquel, que nos interesa identificar.

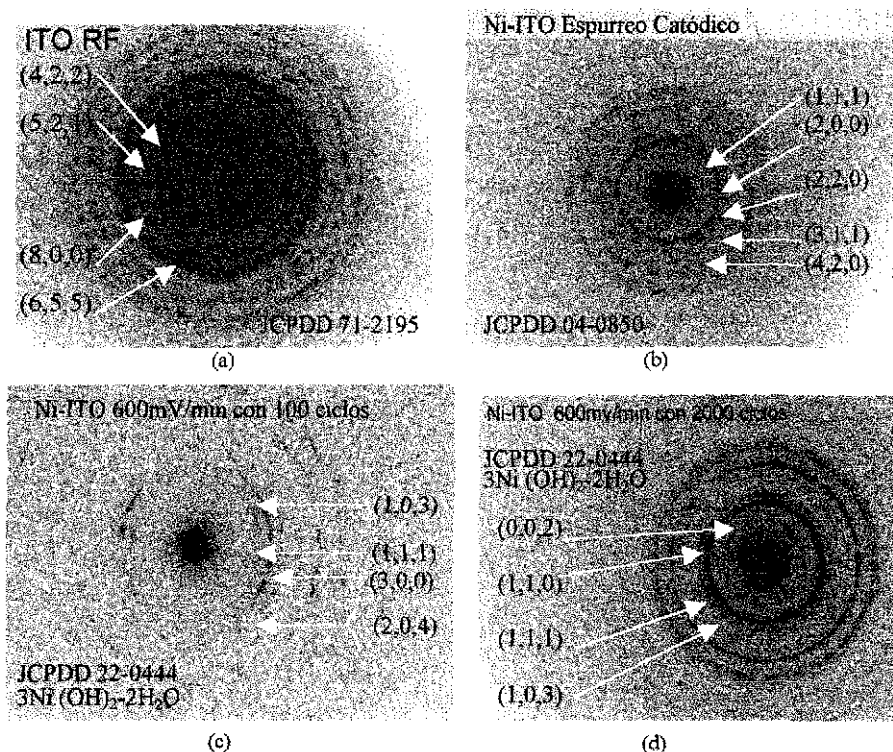


Figura 43 Patrones de difracción de las películas obtenidas por vía espurreo catódico de: (a) ITO puro, (b) Ni-ITO sin tratamiento electroquímico y (c) Ni-ITO con tratamiento a 600mV/min con 100 y (d) 2000 ciclos.

A partir de las mediciones en el patrón de difracción de la figura 43a, se encontró un alto número de correspondencias con el In_2O_3 , lo cual corresponde en la práctica al ITO dado que el estaño entra como impureza en el óxido de indio.

En forma análoga y a partir de las distancias interplanares derivadas, para la muestra de partida de Ni-ITO (figura 43b) los valores de su indexación en gran parte concuerdan con los de la ficha JCPDD 04-0850 que describe a la especie de Níquel y para el

material electrocrómico figura 43c-d se reporta con la ficha JCPDD 22-0444 a la especie de **Hidróxido de Níquel Hidratado $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** .

De estos patrones se encuentra que como consecuencia de los procesos de voltametría cíclica se desarrollaron cambios de fase sólida. Estas diferencias se pueden asociar a los resultados voltamétricos en donde observamos como la conductividad cambia con respecto al número de ciclos a que se somete la muestra, (figura 40b) lo cual sugiere la formación de diferentes tipos de estructuras o fases electrocrómicas que se están presentando para estas condiciones electroquímicas a las que se someten las muestras. Las muestras presentan una evolución de la estructura inicial de la muestra antes de ser tratada electroquímicamente y como esta va cambiando la configuración de su patrón a medida en que aparece el fenómeno electrocrómico.

En la siguiente tabla se muestran las distancias obtenidas a partir de las mediciones en los patrones de difracción obtenidos por TEM y su correspondencia de las distancias reportadas en las fichas de los elementos encontrados, así como sus índices que presentan estos.

Tabla 7. Comparación de distancias interplanares indexadas de los patrones de difracción y los reportados.

Espureo Catódico.	d Experimental	d Reportados	Planos
Ficha	Å	Å	(h,k,l)
In_2O_3	2.07	2.065	4,2,2
JCPDD 71-2195	1.81	1.8471	5,2,1
	1.26	1.2646	8,0,0
	1.08	1.0909	6,5,5

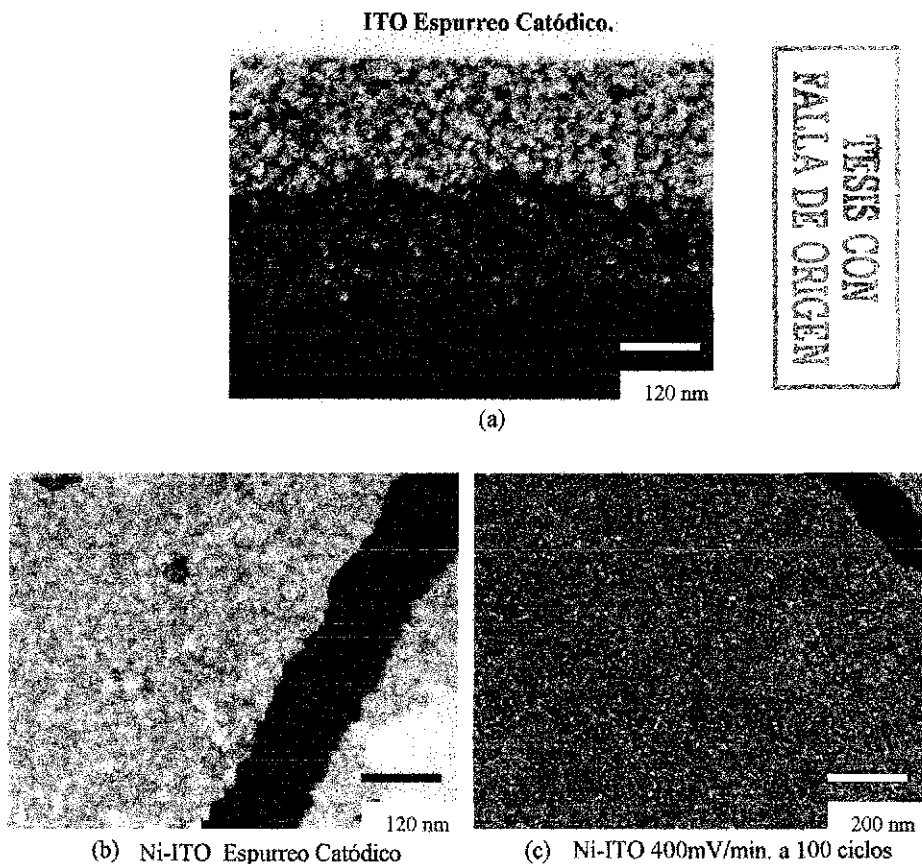
Ficha	d Experimental	d Reportados	Planos
Ni ITO	Å	Å	(h,k,l)
JCPDD 04-0850	2.1	2.034	1,1,1
	1.79	1.762	2,0,0
	1.11	1.062	2,2,0
	1.05	1.017	3,1,1
	0.81	0.88	4,2,0

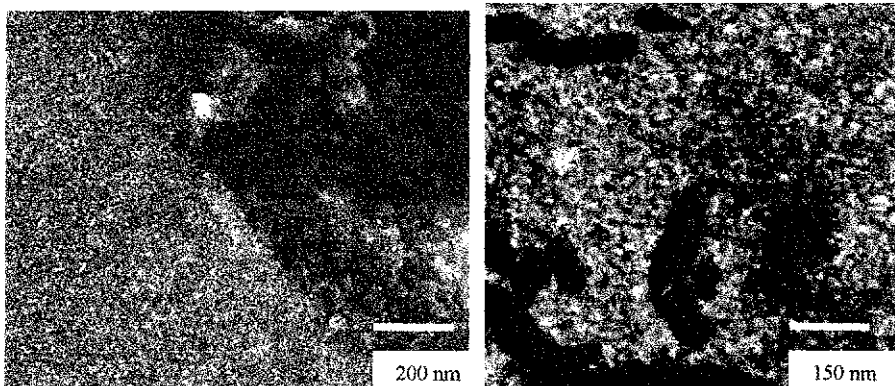
Ficha	d Experimental	d Reportados	Planos
$3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Å	Å	(h,k,l)
JCPDD 22-0444	3.79	3.85	0,0,2
	2.68	2.66	1,1,0
	2.52	2.548	1,1,1
	2.15	2.19	1,0,3
	1.59	1.55	3,0,0
	1.4	1.45	2,0,4

Se puede detectar de manera complementaria una evolución para la especie del níquel hasta que llega a formar una especie electrocrómica del mismo níquel, de la misma manera que para el proceso anterior, esta última se va estabilizando conforme el proceso electroquímico se incrementa y afecta el tipo de estructura final que resulta de la especie electrocrómica.

Técnica de Campo Claro.

En la figura 44, se presentan micrografías de TEM de la película de Ni-ITO por espurreo catódico y luego de estar sometida a ataque electroquímico en las condiciones señaladas en cada imagen. Se puede apreciar cambios notables de una imagen a otra como se describe más adelante.





(d) Ni-ITO 600mV/min a 100 ciclos (e) Ni-ITO 600mV/min. a 2000 ciclos

Figura 44. Micrografías por TEM en la modalidad de campo claro para los depósitos de las películas por espurreo catódico de ITO (a), Ni-ITO (b) y a las diferentes velocidades que van de: 400mV/min con 100 ciclos(c), 600mV/min con 100 ciclos(d), 600mV/min. con 2000 ciclos(e).

De la misma manera se empleo para las muestras de Ni-ITO este último depositado por la vía de rocío pirolítico, el software ANALYSIS a partir de imágenes digitalizadas con el cual se cuantifica la distribución de tamaños obtenidos de las muestras que se están caracterizando.

Para las películas depositadas por espurreo catódico, en general se ve sobre la superficie de la película un tamaño de grano pequeño y fino, pero al medir los tamaños de grano se presenta una distribución inhomogénea sobre la superficie con distribuciones centradas alrededor de 3 tamaños representativos dentro de los cuales tenemos para la película delgada de ITO tamaños de grano de 30, 20, 13 nm, para Ni-ITO se presentan los tamaños 26, 18 y 14 nm, para la muestra EA3 se presentan los tamaños de granos de 9, 5 y 3 nm, para EA4 se presentan de 11, 8 y 4 nm, para EB3 se presentan de 16, 12 y 9 nm y para EB4 se presentan de 12, 9 y 6 nm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectrofotometría.

Absorbancia.

En la serie de figuras 45a-d se presentan espectros de absorbancia en el intervalo de interés para los propósitos de este trabajo

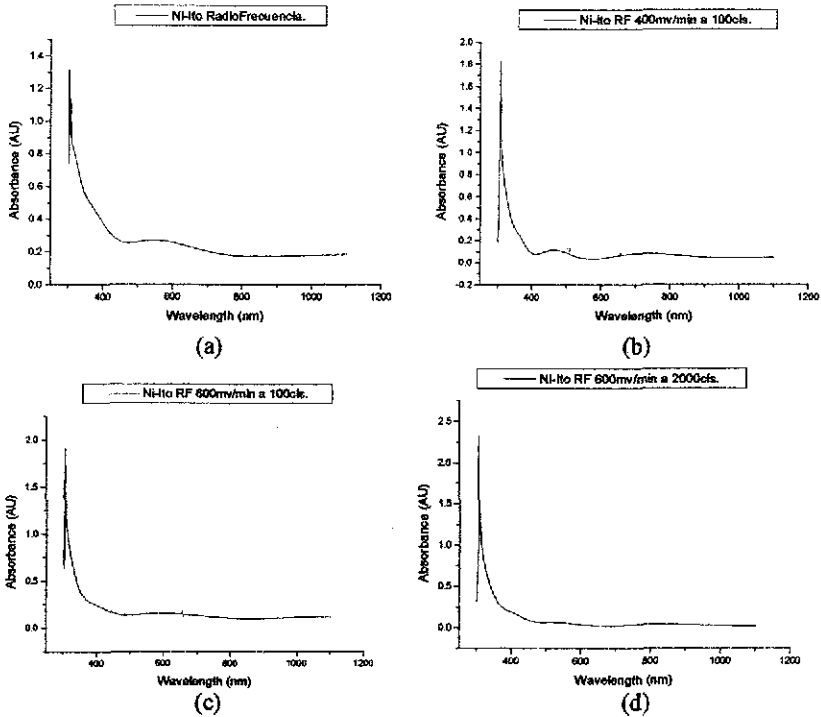


Figura 45 Espectros de absorbancia de las películas de (a) Ni-ITO vía espurreo catódico y a las diferentes velocidades de barrido que van de: (b) 400mV/min con 100 ciclos, (c) 600mV/min con 100 ciclos, (d) 600mV/min con 2000 ciclos.

Para estos gráficos se puede observar que el máximo proviene de valores entre 350 y 400 nm, mas en el comportamiento posterior se puede apreciar que se presenta diferencias o variaciones con respecto al comportamiento del material inicial y el material ya electrocromico, pues estos presentan una irregularidad entre 600 y 1100 nm, esto solo se estabiliza para la muestra 45d, la cual se vuelve mas estable para el mismo intervalo de longitud de onda.

Transmitancia

En la serie de figuras 46a-d, se muestran los gráficos obtenidos por espectrofotometría en la modalidad de transmitancia y de manera comparativa se muestran los diversos comportamientos obtenidos a partir del método de voltametría cíclica

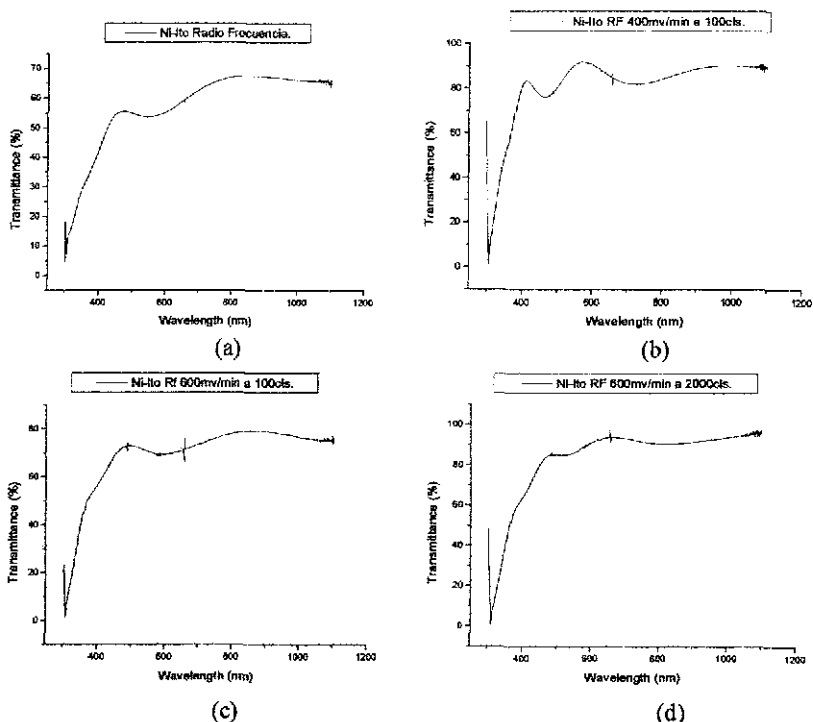


Figura 46. Espectros de transmitancia para las películas de (a) Ni-ITO vía espurreo catódico y a las diferentes velocidades de barrido que van de: (b) 400mV/min. con 100 ciclos, (c) a 600mV/min. con 100 ciclos, (d) a 600mV/min. con 2000 ciclos.

Para los gráficos obtenidos por esta técnica su mínimo máximo se observa alrededor de 350 nm, para todas las condiciones ya que este no se puede apreciar de forma representativa por la técnica de absorbancia, lo cual solo se reportaba como irregularidades en el gráfico. Esta técnica deja expuesto mayores variaciones en los gráficos que describe las propiedades ópticas de nuestro material, pues se ven mas acentuados los efectos ópticos que por la otra técnica óptica. La figura 46b da los valores de picos ubicados en 430 y 580nm; para las demás muestras los mismos picos se ubican para 46a en 470 y 820 nm, para 46c en 480 y 850nm, para 46d en 500 y 700 nm; se ve que el fenómeno para cada condición electroquímica presenta variaciones, este comportamiento se puede explicar en términos de las estructura y composición encontradas así como en la textura y comportamiento electroquímico correspondientes.

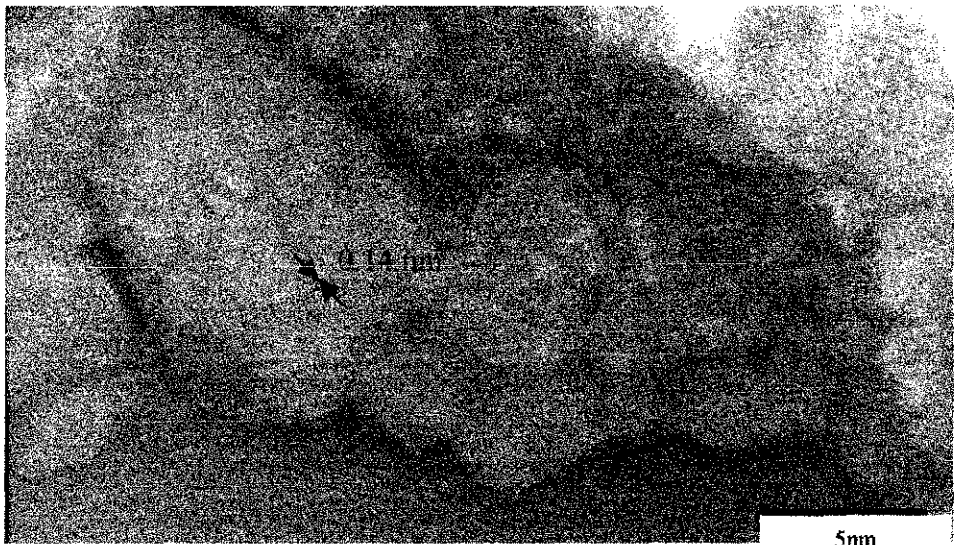
Microscopía de Alta Resolución. (HREM).

Empleando la técnica que de Microscopía de Alta Resolución (HREM), que se describió en el capítulo II y III, se realizaron los estudios de las películas delgadas que fueron depositadas por espurreo catódico.

El propósito del estudio fue detectar las posible variaciones estructurales y/o morfológicas o la generación de posibles nuevas fases de los materiales depositados en diversas etapas del ataque electroquímico y eventualmente poder correlacionar esto con el comportamiento electrocrómico. Las observaciones se hicieron en la siguiente secuencia:

- 1) Película conductora de ITO
- 2) Ni-ITO sin tratamiento electroquímico
- 3) Ni-ITO con 600 mV/min a 100 ciclos.

En la figura 47 se muestra una micrografía de HREM de la película de ITO donde se pueden apreciar la morfología de los granos, su estado de agregación y las fronteras de grano correspondientes[64]. En la figura 47b se puede apreciar en forma más amplia los detalles de las fronteras de grano así como la resolución de red en los granos.



(a)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

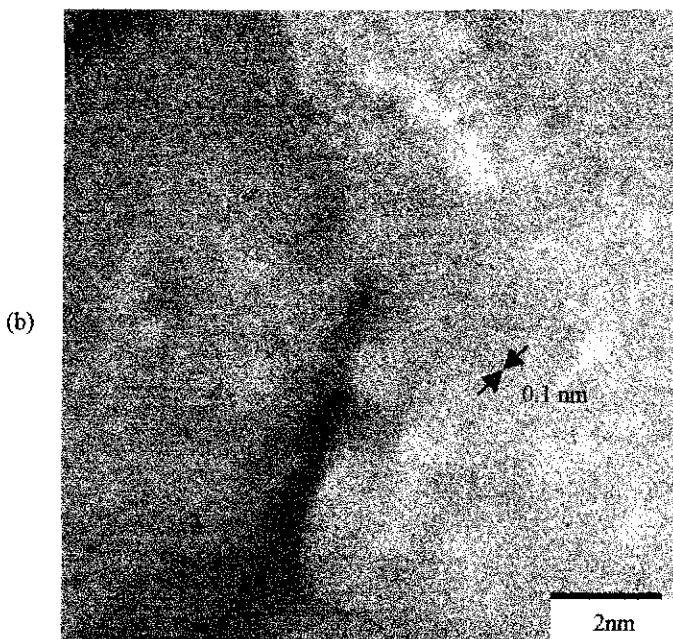


Figura 47. Micrografías por HREM de películas conductoras de (a) ITO (vía espurreo catódico) y (b) ITO con más detalles de una frontera de grano

En la figura 48 tenemos una serie de micrografías por HREM para las películas (a) Ni-ITO y (b) Ni-ITO electrocromático a 600mV/min. con 100 ciclos, las cuales fueron obtenidas por el proceso de espurreo catódico. En la columna izquierda tenemos a las películas Ni-ITO sin tratamiento electroquímico y en la columna derecha, imágenes después de haber sido sometidas a un ataque electroquímico.

Se puede observar a lo largo de las columnas, que las imágenes de HREM para las muestras cicladas no presentan la misma calidad y riqueza de detalles estructurales atómicos que en las muestras de partida.

Esto puede indicar que efectivamente se producen cambios estructurales en la película de Ni-ITO cuando aparece el fenómeno electrocromático en nuestra muestra de níquel. Al comparar las columnas de las muestras de Ni-ITO tal como fueron depositadas y las cicladas según se indica, no es posible seguir una evolución estructural, dado que no fue el mismo espécimen el observado en cada una de las etapas del experimento. No obstante en algunas imágenes, de las cuales solo se muestran algunas en esta tesis, es posible detectar que las muestras cicladas, empiezan a mostrar desarreglos en planos cristalinos así como zonas aparentemente amorfas como se aprecia en las figuras 48d-f, mediante el uso de círculos se exhiben algunos de estos defectos estructurales encontrados en la superficie de la muestra.

Películas de Ni- ITO

Ni- ITO a 600mV/min. con 100 ciclos.

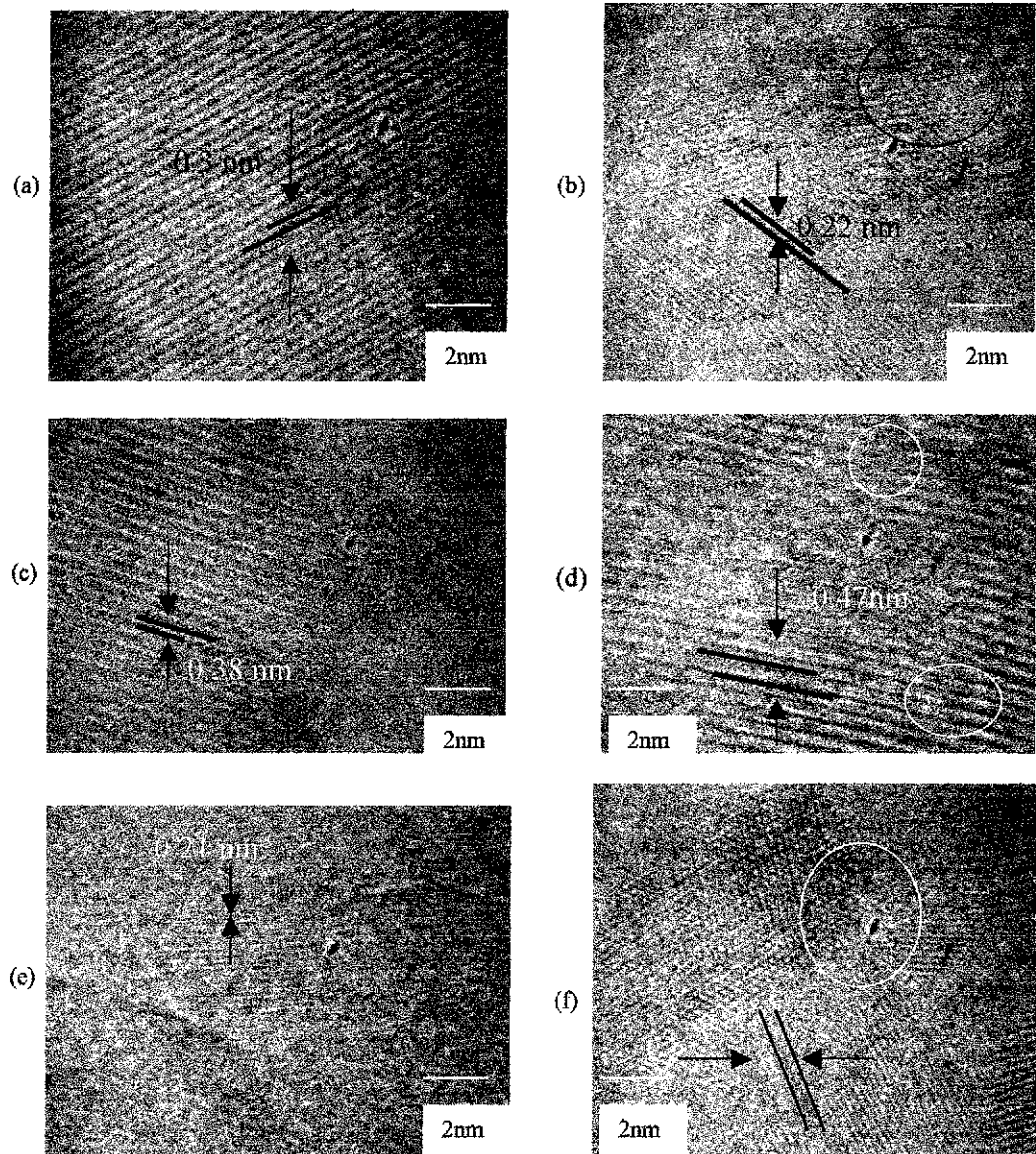
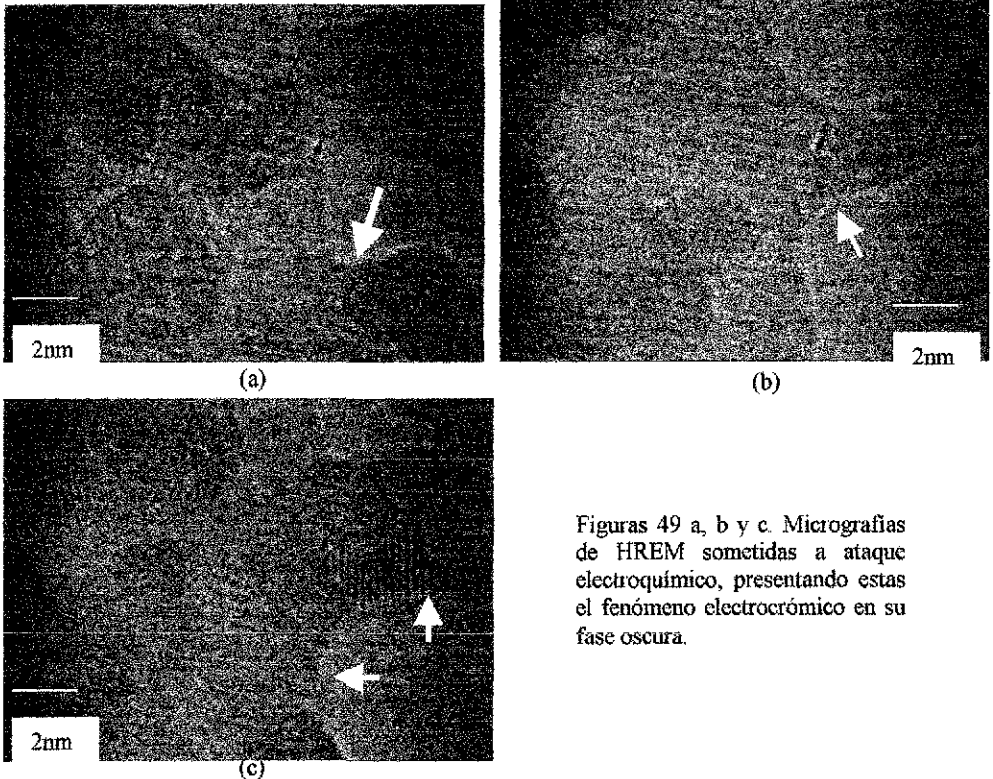


Figura 48. Micrografías de las películas de óxido de níquel antes (columna izquierda) y después (columna derecha) de aparecer el fenómeno electrocrómico (vía espurreo catódico) por HREM.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para las micrografías de la película de Ni-ITO, se observa que el apilamiento estructural de la película de níquel es muy ordenado, cuando el material no ha sido sometido al proceso electroquímico (figuras 48a, c, y e). Al mostrar las micrografías ya de especies electrocromáticas (figuras 48b, d, f), se puede observar un ligero desordenamiento estructural. Esto último se puede atribuir al efecto que tiene la inserción y extracción de los iones H^+ , los cuales terminan por afectar el arreglo estructural de la red, observando planos incompletos e intercalación de planos. Además de que hay un ataque preferencial en los límites de grano, dejando a éstos expuestos.

Respecto a las distancias interplanares con los datos obtenidos no se puede llegar a pensar en una tendencia pues tenemos valores muy semejantes entre los procesos que se están estudiando y sería más conveniente seguir estudiando este fenómeno con más precisión.



Figuras 49 a, b y c. Micrografías de HREM sometidas a ataque electroquímico, presentando estas el fenómeno electrocromático en su fase oscura.

En la serie de figuras 49 a, b y c, son muestras sometidas a 100 ciclos de voltametría cíclica y es posible identificar a las zonas que presentan una configuración cóncava, estos sitios son donde se han estado produciendo preferencialmente una devastación por un intercambio catiónico o aniónico, pero tenemos que aclarar que las muestras analizadas no presentan daño por radiación de la misma técnica de microscopía.

Este mismo fenómeno es el responsable de la generación de las fases electrocromicas detectadas por técnicas de difracción que complementaran la caracterización del fenómeno electrocromico. Así mismo se puede observar de los arreglos cristalinos de las tres imágenes y que estas mismas al final presentan diferentes configuraciones cristalinas.

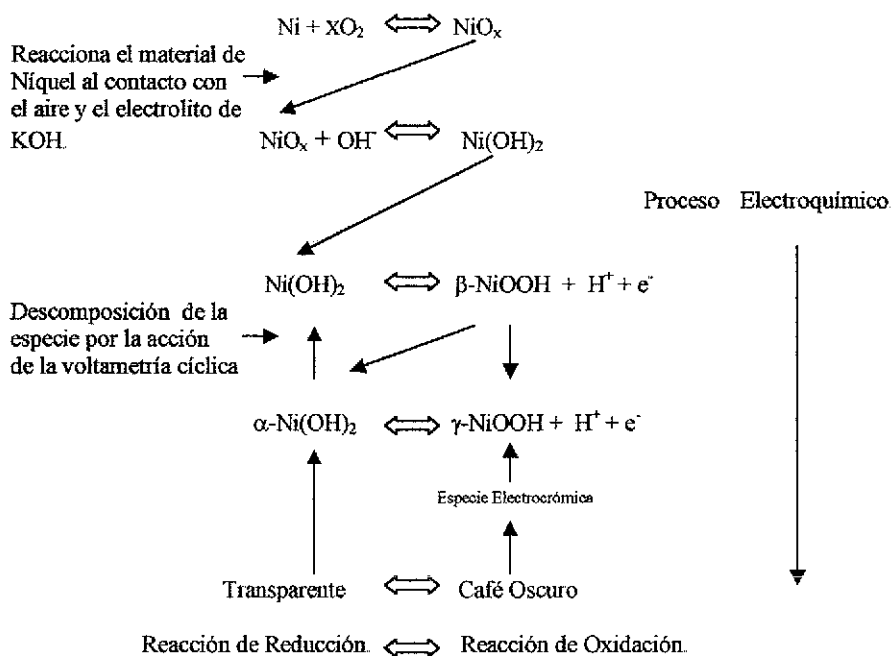
ANÁLISIS DE RESULTADOS.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Voltametría cíclica.

En las películas de Ni o NiO_x depositadas en un soporte no conductor, no se observa efecto electrocrómico en las pruebas de voltametría cíclica correspondientes, dado que los fenómenos electrocrómicos están asociados directamente con la inserción o desalojo de cargas provenientes de un medio con condiciones específicas y externo a la muestra.

En nuestro caso analizamos las muestras Ni-ITO sometidas a diferentes ciclados y velocidades de barrido. Para ambos tipos de depósitos, ITO (P) e ITO (E) en las figuras 30a,b y 39a,b el efecto del ciclado se manifiesta en un aumento del área de las curvas y desplazamiento de las posiciones de los picos. Se ha reportado que los cambios en la coloración de la película de óxido de níquel [2,6,8,9,10,11,25,41,63,65], ocurre por la extracción del hidrógeno que se plantea en la figura 3, en donde ahora nosotros completamos un comportamiento alterno para la reacción electroquímica:



El níquel obtenido por la técnica de espurreo catódico interactúa con el aire y el electrolito formando óxidos de los cuales no conocimos su estequiometría pues para propósitos de este trabajo no nos interesaba, a este material ya sumergido dentro del electrolito y al inyectarle electrones mediante la técnica de voltametría cíclica, este

empieza a interactuar, produciendo reacciones redox, las cuales empiezan a formar diferentes especies de hidróxidos de níquel antes de formar las especies electrocromáticas de níquel, a estas últimas se les favorece su formación debido a la inserción y extracción del ión, promoviendo además la inserción del protón de hidrógeno en la especie a formar [2,6,8-11,25,41,63,65] el cual induce a la coloración de las películas de níquel.

Las posibles causas [8,9,65] que envuelven la alteración de conductividad dentro de las películas de níquel para el fenómeno electrocromático son: transformaciones de fase, deterioración mecánica (cambios en la superficie) por la acción de inserción / extracción de iones dentro de la microestructura de la película, deterioración mecánica por esfuerzos cíclicos, formación de nuevas especies más estables que no sea tan fácil su redisolución, efecto de interfases, etc. Se reporta que aún no se tiene completamente claro el mecanismo fundamental de la reacción electrocromática [6,8,9,10,25,64,65].

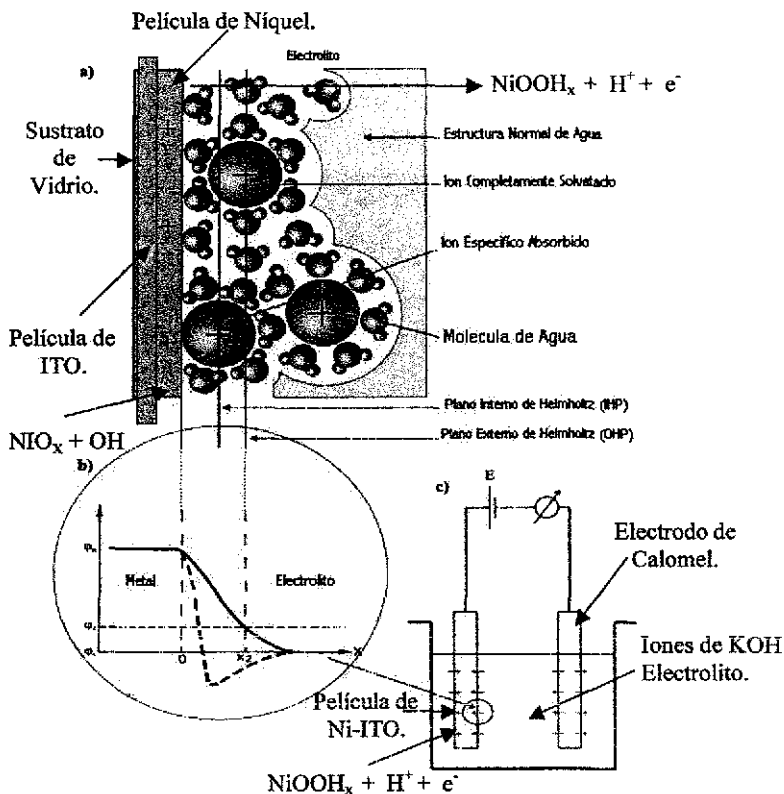


Figura 50. Esquema de las interacciones que ocurren durante la voltametría cíclica del Níquel hasta formar el material electrocromático (a) Interfase física del metal y el electrolito, (b) esquema representativo electroquímico, (c) Esquema de la celda electroquímica.

Si comparamos las diferentes conductividades que se presentan en los voltagramas electroquímicos bajo las diferentes condiciones experimentales, observando diferentes manifestaciones en coloraciones en la película delgada, esto se observa en la figura 29, por esto mismo, asumimos la presencia de especies electrocromáticas de níquel en nuestro sistema. Esto último se corrobora en los gráficos obtenidos por voltametría cíclica de la figura 31a,b donde la película de Ni-ITO por rocío pirolítico presenta una mayor área bajo la curva conforme se incrementa el número de ciclos, por lo tanto se requiere de hacer un mayor trabajo o en otras palabras se requiere un mayor consumo de energía para que en el sistema se pueda llevar a cabo un nuevo ciclo y que se pueda seguir presentando el fenómeno electrocromático.

En comparación con la muestra de película delgada de Ni-ITO por la vía de espurreo catódico que se muestra en la figura 39a,b, esta requiere menor consumo de energía para favorecer este fenómeno aunque se siga incrementando el número de ciclos. Encontrando así que el proceso electrocromático de níquel con origen en el depósito vía espurreo catódico presenta un menor consumo de energía que el obtenido por la vía de rocío pirolítico.

Estas diferencias en los depósitos de película delgada de Ni-ITO están asociadas directamente a la estructura, morfología y conductibilidad de la superficie de las películas de ITO, así como la interfase Ni-ITO. Hay que recordar que la película de Ni fue depositada sobre ambas películas conductoras bajo las mismas condiciones y las condiciones de voltametría cíclica que se emplearon fueron las mismas en todos los casos, descartando de esta manera alguna contribución extra que pueda alterar el proceso electrocromático. Así podemos identificar que la movilidad de los iones sobre la superficie en la película de níquel, y como esta interactúa con la solución rica en iones, es fundamental para el fenómeno electrocromático.

Así que sería interesante para un estudio posterior ver el efecto de las interfases ITO-Ni, Ni-NiOOH_x y NiOOH_x-Electrolito para conocer cuantitativamente la contribución al fenómeno electrocromático ya que no hay trabajos reportados que indiquen este efecto.

Difracción de Rayos-X (DRX).

El espectro de la película de Níquel-ITO vía rocío pirolítico, mostrado en la figura 32, detectamos la presencia de la especie **Hidróxido de Óxido de Níquel (Ni₂O₃H)**, lo cual se determinó a partir del archivo JCPDS 40-1179. En esta especie se observó el comportamiento electrocromático ya que presenta el fenómeno óptico correspondiente cuando se le aplica un voltaje. Un comportamiento similar se observa en la figura 41, de la película de Ni-ITO por la vía de espurreo catódico, pero en este caso aparece la especie de **Hidróxido de Níquel Hidratado (3Ni(OH)₂·2H₂O)** - ficha JCPDS 20-0444 y de la misma manera se detecta que es una especie electrocromática, realizados durante el proceso electroquímico.

La formación de las fases mencionadas tiene que ver de manera directa con los diversos fenómenos de interacción: movilidad de electrones sobre la superficie de la película de

níquel, cinética electroquímica, intercambio iónico entre el electrolito y las fases iniciales de la película y por la influencia de la película conductora de ITO. Esto se observa en las figuras 30a y 39a, las cuales muestran cambios de conductividad conforme el sistema evoluciona a mayor número de ciclos voltamétrico, en ambos depósitos conductores.

Microscopía de Barrido (SEM).

Las texturas para los diferentes métodos de deposición que se emplearon para obtener las películas de Ni-ITO, por rocío pirolítico (P) sin ataque electroquímico presentan una mayor rugosidad en su textura de manera heterogénea sobre toda su superficie de la película. Cosa contraria a las obtenidas por espurreo catódico (E), ya que estas presentan un grano muy fino y su textura es regular y homogénea en toda la película.

Cuando se presenta el efecto electrocromático a los 100 ciclos, la textura de nuestras películas se ve en mayor grado afectadas para las películas via rocío pirolítico PA1 y PA2 (figura 33c), ya que los granos iniciales para ambas velocidades han cambiado con respecto de la muestra inicial, presentando una reducción de éstos. A partir de aquí podemos entender un proceso de recristalización en la superficie. Algo muy parecido ocurre en los obtenidos via espurreo catódico EA3 y EA4 (figura 42c), pero aquí el grano es demasiado fino el cual no es posible de observar, tan solo se puede percibir aglomeraciones de ellos.

Las películas que se observan a 2000 ciclos (PB2 y EB4, figuras 33d, 42d), muestran diversos grados de alteración superficial en ambos casos. Pero esta alteración es mas notoria para el proceso de rocío pirolítico PB2 que para el de espurreo catódico EB4. Los granos que alguna vez estuvieron presentes en la superficie de la película de níquel, al final estos han sido reemplazados por una estructura irregular figuras 33d y 42d. Este tipo de textura se presenta en ambos procesos

Microscopía de Transmisión (TEM).

Con el análisis de las distancias interplanares de los patrones presentados en las figuras 35 y 43 respectivamente se encuentra que hay fases diferentes de la originales producidas por cada una de las diferentes técnicas de depósito y de las interacciones durante los experimentos de voltametría ciclica. Es probable que las diferencias encontradas se deban a la existencia de interfases Ni-ITO, Ni-electrolito, entre otras; estas se generan como resultado de los diferentes tipos de depósitos presentes y a los fenómenos de transporte que se dan entre ellas.

En la tabla 8, se presenta la secuencia en que se realizaron los estudios estructurales por técnicas de difracción y permite hacer una primera comparación de la evolución de las muestras cuando fueron sometidas a tratamiento electroquímico además de que a partir

de que se pudo identificar las diferentes especies o fases presentes en cada muestra gracias a el empleo de los patrones SAED y con el uso de los de rayos X.

En las películas depositadas sobre ITO (E) se observó que hay una tendencia mayor a producirse cambios estructurales (nuevas fases entre otros), según se pudo observar por técnicas de difracción y que se pudo corroborar con la configuración de los voltagramas correspondientes. Este comportamiento tiene que ver en definitiva con la configuración estructural, morfológica y topológica de las superficies (Ni e ITO) producidas por la técnica de espurreo catódico.

También se observó a partir de los patrones de difracción de electrones que en las muestras que presentan electrocromismo, se observa la presencia de más de una fase presente en la película. Es posible, a partir de lo observado directamente en el microscopio y que no pudo ser registrado, que en algunos casos se presente una recristalización en las muestras al producirse el efecto electrocromico. Se ha reportado que la inserción y extracción del protón H^+ es responsable de los cambios de coloración electrocromica pudieran inducir a modificaciones en la red cristalina de alguna de las fases presente en las películas estudiadas.

Tabla 8. Comparación de las diferentes estructuras obtenidas por los diversos procedimientos electroquímicos

	ITO	Ni Espurreo-ITO	Velocidades mV/ min.	100 Ciclos.	2000 Ciclos.
Roció Pirolítico.	Amorfo Y Poco Cristalino. In ₂ O ₃	(P) Amorfo y Cristalino con crecimiento Preferencial. Ni-ITO	400	(PA1) Policristalino. Ni ₂ O ₃ H	(PB1) No se realizo. Ni ₂ O ₃ H
			600	(PA2) Amorfo Y poco Cristalino. Ni ₂ O ₃ H	(PB2) Amorfo Y poco Cristalino. Ni ₂ O ₃ H
Espurreo Catódico.	Amorfo Y Policristalino. In ₂ O ₃	(E) Amorfo Y Policristalino. Ni-ITO	400	(EA3) Amorfo Y Policristalino 3Ni(OH)2·2H ₂ O	(EB3) No se realizo. 3Ni(OH)2·2H ₂ O
			600	(EA4) Amorfo Y Policristalino. 3Ni(OH)2·2H ₂ O	(EB4) Amorfo Y Policristalino. 3Ni(OH)2·2H ₂ O

De las micrografías de TEM (figuras 36 y 44) se puede observar que en la configuración inicial del Ni-ITO (P, fig 36b) y el NI-ITO (E, fig 44b) presentan diferencias en la

morfología y topología de los granos que conforman las películas, las cuales se deberán tomar en cuenta a la hora de explicar como influyen éstas en el comportamiento del fenómeno electrocrómico.

En las primeras se presenta un grano de mucho mayor tamaño y no presenta una forma preferencial. Además se puede observar que la textura es muy heterogénea y a su vez muy burda, esto se puede acreditar a que la textura de la superficie por rocío pirolítico es formada a partir de gotas grandes, a comparación de la de espurreo catódico, y cómo sobre de ésta se deposita la de níquel, esta adoptará la forma de la película conductora; esa explicación la podemos acreditar a la superficie inicial (P) Cosa contraria a la de espurreo catódico en la cual se ve una superficie con grano pequeño y fino, muy homogéneo y de la misma manera repartido sobre toda la superficie (E).

Las placas que presentan el fenómeno electrocrómico (ésto a 100 ciclos), presentan una superficie muy diferente a la original, pero presentan cierta lógica, para los materiales electrocrómicos vía rocío pirolítico (PA1 y PA2, figuras 36c-d respectivamente). La superficie de la película sigue siendo muy heterogénea y el tipo de granos es irregular sobre toda la superficie. En la placa de la muestra PA2, donde se observan pequeños granos redondos, esto puede ser atribuible a un fenómeno de coalescencia del grano, lo cual se puede corroborar con los patrones de difracción, produciendo nuevas estructuras al ser aplicada una voltametría cíclica y que aparezca la especie electrocrómica en la muestra

Para las placas vía espurreo catódico (EA3 y EA4, figuras 44c-d) se muestra una superficie homogénea de tamaño pequeño y fino sobre la superficie. Además se observa que el tamaño del grano disminuye de manera notoria comparándolo con el inicial, esto se puede deber por el efecto de la inserción y extracción del protón H^+ , presentando un re-arreglo estructural.

Esto se evidencia a partir de las placas de patrones de difracción y de campo claro lo cual muestra cambios significativos antes y después de que la muestra se vuelve electrocrómica. Esto también se puede constatar de manera directa al observar la superficie de la textura en la película

Para las superficies a más de 2000 ciclos (figuras 36d y 44d), se puede observar una superficie muy devastada en ambos caso. Pero la que ha sufrido un cambio mas severo se observa para la película con sustrato conductor por la vía de rocío pirolítico PB2 (figura 36e), la cual cambio nuevamente su textura. La estructura en forma de gotas en su gran mayoría ha casi desaparecido presentando ahora una estructura acicular en toda la superficie y dejando ver que la fase tiende a modificarse nuevamente y esta presentara solo una nueva textura. Esto sucede también, pero no del mismo grado de destrucción, para la muestra EB4 (figura 44e), en donde exhibe una superficie erosionada pero no al grado de que se desprenda por si sola. Se puede entender que si la superficie ha sido erosionada de gran manera, las propiedades electrocrómicas y mecánicas han sido alteradas de la configuración inicial y su eficiencia tendera a cambiar.

Tabla 9. Comparaciones de Tamaños de grano de las diferentes estructuras obtenidas por los diversos procedimientos electroquímicos.

Muestras	ITO rocío pirolítico (IP)	ITO espurreo catódico (IE)	Ni (E) - ITO (P)	Ni (E) - ITO (E)
Espesores (nm)	285	281	280	283
Tamaño de Grano (nm)TEM	36, 22, 15	30, 20, 13	35, 10, 4	26, 18, 14
Tamaño de Grano (nm)SEM	250, 160, 80	10, 8, 6	200, 180, 130	8, 4, 2
Muestras	400mV/min a 100ciclos PA1	600mV/min a 100ciclos PA2	400mV/min a 100ciclos EA3	600mV/min a 100ciclos EA4
Espesores (nm)	286	284	288	290
Tamaño de Grano (nm)TEM	16, 13, 10	11, 9, 7	9, 5, 3	11, 8, 4
Tamaño de Grano (nm) SEM	170, 60, 35	180, 130, 70	11, 8, 6	10, 8, 4
Muestras	400mV/min a 2000ciclos PB1	600mV/min a 2000ciclos PB2	400mV/min a 2000ciclos EB3	600mV/min a 2000ciclos EB4
Espesores (nm)	286	280	289	290
Tamaño de Grano (nm) TEM	22, 16, 9	20, 17, 11	16, 12, 9	12, 9, 6
Tamaño de Grano (nm) SEM	90, 52, 30	80, 60, 40,	16, 13, 10	12, 10, 8

En la tabla 9, se resumen los resultados de los tamaños de grano representativos encontrados, los cuales son el promedio de una distribución inhomogénea toma de datos realizada mediante el programa analySIS a partir de los datos de SEM y TEM.

Para esta tabla se reportan los espesores muy similares y se pueden comparar entre si, ahora los tamaños de grano más comúnmente observados en las muestras estudiadas por SEM y TEM, se observa que los tamaños mas grandes (entre 250 y 30 nm) se encuentran en los depósitos de Ni-ITO por la vía de pirólisis, ya que para los depósitos de Ni-ITO por la vía de espurreo catódico se presentan tamaños mas pequeños (entre 30 y 2 nm) pero se requiere de un estudio mas completo para poder explicar algún tipo de tendencia en las propiedades electrocrómicas del material.

Técnica de Espectrofotometría.

Absorbancia.

A partir de los gráficos correspondientes a absorbancia, y que se muestran en las figuras 37 y 45, se conforma la tabla 8 donde se muestra los datos obtenidos por esta técnica y por las diferentes técnicas de depósito realizadas para la obtención de materiales electrocrómicos de óxido de níquel, mostrando de esta manera los diversos comportamientos que presenta las especies electrocrómicas.

Mediante el uso de las tablas anteriores se puede comparar 3 regiones del espectro electromagnético simultáneamente. De esta manera podemos analizar el comportamiento que puedan presentar nuestras películas electrocrómicas cuando las pretendamos emplear como filtros ópticos, por lo cual pretendemos valores altos de absorbancia.

Tabla 10. Valores de absorbancia para las películas electrocrómicas de níquel depositadas por espurreo catódico a diversas condiciones electroquímicas

Ni-ITO	Espurreo Catódico.		
	350-400 nm	400-600 nm	600-1100 nm
Intervalo (nm)			
Ni-ITO	0.51 - 0.38 AU	0.38-0.28 AU	0.2 AU
400 mV/min. 100 Ciclos.	0.35 - 0.1 AU	0.05 AU	0.1 AU
600 mV/min. 100 Ciclos.	0.4 - 0.25 AU	0.22 AU	0.18 AU
600 mV/min. 2000 Ciclos.	0.35 - 0.2 AU	0.2-0.05 AU	0.02 AU

Tabla 11. Valores de absorbancia para las películas electrocromáticas de níquel depositadas por rocío pirolítico a diversas condiciones electroquímicas

Ni-ITO	Rocío Pirolítico.			
	Intervalo (nm)	350-400 nm	400-600 nm	600-1100nm
Ni-ITO		0.25 – 0.15 AU	0.08 AU	0.01 AU
400 mV/min. 100 Ciclos.		0.25 – 0.15 AU	0.1 AU	0.025 AU
600 mV/min. 100 Ciclos.		0.31 – 0.18 AU	0.12 AU	0.05 AU
600 mV/min. 2000 Ciclos.		0.48 – 0.35 AU	0.35-0.2 AU	0.2-0.02 AU

Analizando cada caso de las regiones del espectro electromagnético se obtiene lo siguiente:

De los datos de las tablas 10 y 11, los valores más altos de absorbancia se detectan para la muestra tratada a una velocidad de barrido de 600mV/min y 100 ciclos, la cual fue depositada por espurreo catódico y en donde encontramos distribuciones de tamaños de partículas, las cuales están entre 4 y 11 nm.

Para los depósitos de Ni-ITO sometidos a 2000 ciclos, tenemos que las películas que presentan comportamiento electrocromático y mejores propiedades ópticas son las depositadas por la vía de rocío pirolítico, además de que cuentan con una distribución de tamaños de grano que van de 11 a 20 nm.

Transmitancia.

En la tabla 12, se muestran los resultados de transmitancia de manera comparativa para los depósitos de las películas electrocromáticas de óxido de níquel obtenidos de los gráficos reportados de las figuras 38 y 46.

De la misma forma en que se analizó la absorbancia, ahora se realizó el análisis para las películas por transmitancia en donde para los depósitos de Ni-ITO electrocromático a 100 ciclos el comportamiento es el mismo que para absorbancia. De esta manera la película que presenta los valores más bajos en la mayoría de la longitud de onda es lo que estamos requiriendo, y la muestra que presenta estas propiedades a un número de ciclos de 100 es la que presenta una velocidad de barrido de 600 mV/min la cual es obtenida

por la vía de espurreo catódico para ambas películas de Ni-ITO, ésto para todos los intervalos

Tabla 12. Valores de transmitancia para las películas electrocromáticas de níquel depositadas por espurreo catódico y rocío pirolítico, a diversas condiciones electroquímicas

Ni-ITO	Espurreo Catódico		
Intervalo (nm)	350-400 nm	400-600 nm	600-1100 nm
Ni-ITO	36%	53%	65%
400 mV/min. 100 Ciclos.	75%	90%	91%
600 mV/min. 100 Ciclos.	58%	70%	78%
600mV/min. 2000 Ciclos.	61%	90%	98%

Ni-ITO	Rocío Pirolítico.		
Intervalo (nm)	350-400 nm	400-600 nm	600-1100 nm
Ni-ITO	72%	82%	92%
400 mV/min. 100 Ciclos.	70%	80%	95%
600 mV/min. 100 Ciclos.	68%	78%	90%
600 mV/min. 2000 Ciclos.	42%	63%	94%

Para las películas de Ni-ITO electrocromático a 2000 ciclos, la evolución de las propiedades ópticas es el mismo que el obtenido para el análisis de absorbanza, ya que los valores minoritarios ahora se presentan en los depósitos por la vía de rocío pirolítico

y esto se presenta en todos los intervalos. Se ha podido corroborar, como era de esperarse, la complementariedad de las medidas de transmitancia y absorbancia en todos los casos estudiados.

El comportamiento de nuestras películas como filtros o selectores espectrales se hace evidente, en las películas de Níquel-ITO obtenidas por la vía de espurreo catódico para 100 ciclos y una velocidad de barrido electroquímico de 600 mV/min, como se puede observar en las Tablas 10, 11 y 12. En forma similar, para valores a 2000 ciclos y con una velocidad de barrido de 600 mV/min, se observa que las películas Ni-ITO depositadas por rocto pirolítico, presentan las mejores propiedades ópticas.

Se observa también que el comportamiento electrocrómico y óptico varía según sea el origen de la película conductora de ITO, pues estas diferencias del comportamiento óptico están ligadas a la aparición de diferentes fases electrocrómicas del óxido de níquel, las cuales son diferentes para cada sándwich de níquel, estas ya que se han identificado por las técnicas de DR-X y TEM, Estas nuevas fases electrocrómicas de níquel muy posiblemente tendrán diferentes ancho de bandas energéticas por lo cual afectaran de manera directa a las propiedades ópticas de nuestro material, esta suposición es muy interesante y podría ser estudiada en posteriores trabajos.

Del pico que tenemos reportado en la teoría a 632 nm, nosotros vemos que para nuestras películas este pico no concuerda con este valor, esto lo podemos acreditar a que las especies electrocrómicas que identificamos para esta investigación son diferentes a las reportadas en otros trabajos, estas especies alternas fueron corroboradas también por las técnicas de DR-X, SEM y TEM.

Microscopía de Alta Resolución. (HREM).

Las imágenes de HREM, mostradas permiten detectar cambios relativamente poco notables en los arreglos estructurales de una muestra a otra; sin embargo para las muestras sometidas a tratamiento electroquímico y que presentan comportamiento electrocrómico después de un cierto número de ciclos es posible detectar variaciones como se mostró en la serie de micrografías de las figuras 47, 48 y 49.

Efectos similares deben de ser observables en las fronteras de grano o en los bordes de las películas por ser sitios preferenciales de ataque catiónico o aniónico durante la aplicación del potencial correspondiente, estudios anteriores revelan que se presenta durante el fenómeno electrocrómico una transportación catiónica, en donde la parte de oscurecimiento y aclaramiento se explica cuando los iones metálicos son extraídos o insertados de la película bajo la exposición del campo eléctrico externo.

Durante el proceso de oscurecimiento la inserción de iones ocupan las vacancias del níquel y los defectos son compensados. La estequiometría del óxido del níquel en los límites de grano disminuye y es por esto que la película se oscurece. Durante la subsecuente reacción de coloración anódica de la película, esto es su aclaramiento, los cationes son extraídos y las vacancias del níquel recuperadas [66,67]. Esto no ha sido

posible observarlo en forma determinante en nuestras películas por razones experimentales y dado que no se planteó como objetivo del estudio.

También en las imágenes de HREM no se detecta la formación de encapsulamiento de granos por las fases electrocromáticas formadas. Así mismo no se ha detectado la generación de defectos estructurales (dislocaciones, maclas, etc) como consecuencia del tratamiento electroquímico.

No se ha realizado un estudio cuantitativo exhaustivo para determinar por HREM: cambios de fases e identificación de las mismas, grado de erosión de superficies de los granos, medición de propiedades mecánicas, etc.

Con respecto al níquel antes de ser electrocromático y siéndolo, comparando las micrografías de la figura 47, se observa un fuerte ataque superficial en los depósitos que han sido tratados electroquímicamente, los cuales dejan expuestos el tipo de alineación de planos atómicos que estas presentan. Se observa con mayor definición los límites intergranulares entre granos, así como los defectos en la red que quedan expuestos por los depósitos que presentan al Ni-ITO electrocromático, lo cual es atribuido a los esfuerzos realizados superficialmente por esfuerzos mecánicos debidos a la inserción y extracción de los cationes H^+ , los cual causa un desarreglo estructural en la red promoviendo planos incompletos, dislocaciones de borde, fallas de apilamiento, entre otras

Se puede observar que los materiales electrocromáticos presentan una mayor cantidad de desórdenes estructurales, lo que repercute directamente en la conductividad de estos, por los defectos en la estructura del material, pues la movilidad de los electrones será afectada. Esto se puede observar en los ciclos voltamétricos a 2000 ciclos en su desplazamiento a la derecha y al incremento en los potenciales para la formación de las especies electrocromáticas que se encontraron.

Estos desórdenes estructurales se presentan predominantemente en el límite de grano, donde se tiene un mayor ataque intergranular, debido a la las reacciones redox que son favorecidas en esta zona. Esto se puede observar en las fotos de alta resolución donde observamos que estos límites de grano quedan expuestos después de aparecer el efecto electrocromático figura 48 a-c.

En la serie de figuras 49 a, b y c, de muestras sometidas a 100 ciclos de voltametría cíclica, es posible identificar en las zonas que presentan configuración cóncava, sitios donde se ha estado produciendo preferencialmente una devastación debida presuntamente a un intercambio catiónico o aniónico, también se puede notar la presencia de diferentes fases sobre la superficie de la muestra, donde hay zonas en las que se encuentra una superficie completamente lisa, otras mas rugosas y en otras zonas de la misma muestra presentan por su diferencia de contrastes lo cual lo podemos atribuir a las diferencias en la profundidad de la superficie

Conclusiones.

Conclusiones

- 1 El níquel metálico en configuración de película delgada no es electrocromico per se; adquiere esta propiedad cuando es sometido a un tratamiento electroquímico en condiciones muy específicas para este material. En esta tesis se ha verificado de que es necesario **depositarlo sobre un soporte conductor**, que en nuestro caso fue el ITO (óxido de indio dopado con Estaño) como interfase entre el vidrio y la película de níquel, para que se induzca la aparición del fenómeno electrocromico en las especies de níquel durante el tratamiento voltamétrico.
- 2 No se logro optimizar en este trabajo la calidad de los materiales electrocromicos de óxido de níquel, pero se logró entender más de los procesos que ocurren durante este fenómeno electrocromico y se entiende que se debe continuar con la línea de producción de materiales obtenidos por la vía de espurreo catódico ya que estas presentan un mayor tiempo de vida útil, sin que estas se despeguen del sustrato.
3. Para el fenómeno electrocromico de níquel, se concluyó que **están presentes más de una especie de óxido de níquel con propiedades electrocromicas**. Este comportamiento se ve influenciado dependiendo del procesos de depósito de las películas conductoras usadas como sustrato (sea vía rocío pirolítico o espurreo catódico). Las evidencias de fases nuevas y sus cambios, etc se pudieron detectar con las diversas técnicas de caracterización usadas: espectrometría óptica, DR-X, SEM, TEM, HREM y voltametría cíclica, como se reporta en el capítulo IV de esta tesis. Para diferentes condiciones de voltametría se generaron diferentes especies electrocromicas de níquel.
4. Las características de la superficie en las películas delgadas (morfología, topología, rugosidad, etc) es un factor importante para obtener buenas propiedades electrocromicas; esto se pudo derivar de las imágenes de microscopia electrónica de barrido y correlacionándolas con las pruebas voltamétricas y ópticas; las películas que presentaron una mayor rugosidad fueron las que presentaron las mejores propiedades ópticas.
5. La durabilidad de la película de níquel electrocromico, se ve fuertemente afectada por la naturaleza de las películas conductoras de ITO. En este punto **el método usado para el depósito de la película de ITO influye en forma notable el comportamiento electrocromico**, donde los mejores resultados ópticos se encontraron en los depósitos obtenidos por la vía de rocío pirolítico, pero estos a su vez presentaron las peores propiedades mecánicas y un tiempo de vida útil menor.

6. El tamaño de grano en la película de Níquel influye en las propiedades mecánicas, ópticas y electrocrómicas; se observó que hay un intervalo que relaciona estas propiedades con el tamaño de grano de las películas depositadas, el cual se encuentra entre 4 y 80 nm, esto se deduce de los datos de la tabla 9
7. **La eficiencia del electrocromismo está muy marcada dependiendo del tipo de depósito de la película conductora.** Esto se puede observar en las propiedades ópticas obtenidas por espectrofotometría, tablas 10, 11 y 12. **Las más indicadas para su potencial uso como ventanas inteligentes son las basadas en las películas Níquel-ITO, con la película conductora por la vía de rocío pirolítico.**
8. Se encontró que la adhesión en las películas electrocrómica de óxido de níquel es mayor cuando tenemos un depósito de película conductora por espurreo catódico. Esto es un dato importante para la durabilidad de la película pues éstas presentan mejores propiedades mecánicas.
9. El proceso de intercambio iónico (catiónico o aniónico) se realiza aparentemente de forma más favorable en los bordes de los granos, y en las respectivas fronteras de grano, como se deriva de las observaciones de microscopía electrónica. Esto podría estar ligado directamente con el deterioro de las propiedades mecánicas del material.
10. Las películas electrocrómicas de óxido de níquel que presentan las mejores propiedades ópticas son las obtenidas con un sistema de Níquel-ITO depositado por la vía de espurreo catódico y una velocidad de barrido de 600 mV/min y a 100 ciclos voltamétricos. Esto se muestra en las tablas 10, 11 y 12
11. Las propiedades ópticas más afines a las planteadas en los objetivos, fueron las que se presentan para el sistema de Níquel-ITO sometidas a 2000 ciclos y 600 mV/min y depositado por la vía de rocío pirolítico, pero debemos tener en cuenta que estas películas no presentan un tiempo de vida largo (2000 ciclos). Es por eso que aunque se obtienen los mejores valores ópticos, observados en las tablas 10, 11 y 12, estas no tienen una durabilidad con respecto a las propiedades mecánicas que se requieren (adhesión). La optimización de las condiciones de depósito por espurreo catódico debe de facilitar la mejora en las propiedades de adhesión entre películas y sustrato, con lo cual aseguraremos un mayor tiempo de vida útil de nuestras películas electrocrómicas.

Bibliografía.
Bibliografía.

Bibliografía.

1. **Azens**, A; Kullman L.; Solid State Ionics 113-115 (1988) pp449.
2. **Baucke**, F.G.K. Material Science. Engr B10 (1991), pp 285
3. **Conway**, B.E.; Sattar, J. Electroanal. Chem. (1968), 19, 351.
4. **Estrada** W, Andersson A, Decker F, Goreinstein A Electrochem, Soc. Vol 90-2 (1990), Pag 54.
5. **Gomez** León Mónica Marcela, Estudio electrocrómico, Estructural y Morfológico de las Películas Delgadas de Oxido de Níquel preparadas por la técnica de Rociado Pirofítico. Tesis de Licenciatura en la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, Perú, (1995)
6. **Kitao**, M; Izawa, K ; Urabe, K J Appl. Phys 1994, 33(12A), 6656
7. **Stuart**, R.V. Vacuum Technology Thin Films, and Sputtering Academic Press, Inc. London (1983)
8. **Wruck**, D.A; Dixon M.A , Rubin, M J.Vac Sci. Technol A 9 (4), Jul/Aug 1991 pp2170
9. **Wruck**, D.A.; Rubin, M; J Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 1097.
10. **Wu**, Y.G., G.M Wu, X.Y.Ni, X. Wu Ion Transportart in electrochromic nickel oxide thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells (2000), 63, pp217-226.
11. **Yamada**, S.; Tatsuo Y.; Masatoshi M; J. Appl. Phys. 63 (6), 15 March 1988 pp 2116
12. **Yang**, C.S. Poc of SPIE (1988), 1034.
13. **Yanzhong**, Xu; Muqing Q; Jing Q; J Phys. III France 5, (1995) pp1491.
14. **Edington**, J.W. Practical Electron Microscopy in Materials Science, MacMillan, New York, (1975).
15. **Granqvist** CG y Niklasson GA, (1990) Thin Film Tecnology (Compendium, Chalmers University of tecnology, Sweden).
16. **Olivia**, P., Leonardi J. J Power Sources 1982, 8, 229.
17. **Anderson**, A.B.; Ph D Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, (1992).
18. **Rusling**, J.F., Suib S.L Adv. Mater. (1994), 6(12) 922.
19. **Duffie**, J. Beckman W. Solar Energy Thermal Processes (1974).
20. **Brimm**, E.O, J.C.Branntley J. Am. Chem. Soc. 73, (1951) pp5427-5432.
21. **Granqvist** CG, (1987) in Physics of Non Conventional Energy Sources and Materials Science for Energy eds, Furlan G, Nobili D, Sayingh AM and Seraphin Bo (World Scientific, Singapore).
22. **Granqvist** CG Handbook of Inorganic Electrochromic Materials Ed Elsevier (1995).
23. **Carpenter**, M.K ; Conell, R.S ; Corrigan, D.A. Solar Energy Mater (1987), 16, 333.
24. **Estrada** W., Tesis Fac. de Ciencias U.N.I. Doctorado en Física, Perú. (1990).
25. **Fantini**, M. Goroestein A., Solar Energy Mater. 16, (1987) pp487.
26. **Gorenstein** A. SIBBE VII/ USP (1989).
27. **Yoshimura**, K, Takeshi M., Sakae T, Nickel Oxide Electrochromic Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering Jpn J. Appl. Phys. Vol.34(1995).
28. **Granqvist** CG Springer Proc. In Phys (1992), 62, 237.
29. **West**, J.M. Corrosión y Oxidación Fundamentos Ed Limusa Méx. (1986).

- 30 **Briggs**, G. W D ; Stott, G. W.; Wynne Jones, F K *Electrochimica Acta* (1962), 7, pp249.
- 31 **Mac Arthur**, D M *J. Electrochem. Soc.* (1970), 117 (4), 422
- 32 **Chigane**, M, Ishikawa , M; *J. Electrochem Soc* (1994), 141, 3439.
- 33 **Visscher**, W.; Barendrecht, E. *Electrochimica Acta* (1980), 25, 651
- 34 **Lampert** C M; *Solar Energy Mater* 11 (1984)pp1-27
- 35 **Shalimova**, K. V. *Física de los Semiconductores* Edit. MIR (1975)
- 36 **Song**, X Y; He Y. X; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63 (2000) pp227.
- 37 **Maruyama**, T.; Arai, S. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (1993), 30, 257.
- 38 **Arakaki**, J.; Reyes R.; Horn, M.; Estrada, W *Solar Energy Materials & Solar Cells* 1995, 37, 33.
- 39 **Misho**, R.H.; Murad, W A. *Physica Status Solidi A* (1988), 109, 101.
- 40 **Corrigan**, D.A.; *Solar Energy Materials & Solar Cells* (1992), 25, 293.
- 41 **Conell**, R S ; Corrigan D.A ; Powell, B.R. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 1992, 25,pp301.
- 42 **Bode**, H.K. Dehmelt & J. Witte *Electrochim. Acta* 11, (1966), pp1079-1087.
- 43 **Bode**, H.K. Dehmelt & J. Witte, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 366 (1969) pp 1-21.
- 44 **Lampert**, C M , R. S C Popowich; *SPIE Vol 1149* (1989), pp56
- 45 **Chen**, X; Hu X; *NanoStructured Materials. Vol 6*,(1995) pp309.
- 46 **Sears**, W.M; Gee, M.A. *Thin Solid Films* (1988), 165, 256.
- 47 **Oktik**, S. *Prog. Cristal Growth & Character* (1988), 17, 171
- 48 **Gorenstein** A. *SIBBE VII/ USP* (1989).
- 49 **Werner**, K. John L. *Thin Film Processes* Academic Press Inc. (1987).
- 50 **Westwood**, W.D. *Sputter Deposition Processes MRS Bulletin Dic.* (1988).
- 51 **Westwood**, W.D. *Handbook of Plasma Processing Technology* Edit S.M. Rossnagel.(1990).
- 52 **Chopra**, K.L.; *Thin Film Phenomena* McGraw-Hill, New York, (1969)
- 53 **Granqvist** CG, *Appl. Phys. A* (1993), 57, 3
- 54 **Boeing**, H.V., *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology.* Technomic Publishing Co. Inc (1988).
- 55 **Yacaman**, M.J. Reyes G.J. *Microscopia Electrónica CONACYT Fondo de Cultura Economica Mex.* (1995).
- 56 **Norden**, H., Tholen, A *Electron Microscopy & Microanalysis, Compendium* Chalmers University of Technology, Sweden, (1987).
- 57 **Cullity**, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction* Addison Wesley Publishing Company Inc. (1976).
- 58 **Bockris**, J. O.M, *Modern electrochemistry* Plenum, New York (1973).
- 59 **Green**, M. *Electrochromism and Electrochromic Displays* Ed. B. Scrosati Univ. Rome (1982).
- 60 **Beiser**, A.. *Conceptos de Física Moderna* McGraw-Hill (1988).
- 61 **Blakemore**, J.S. *Solid State Physics* W.B. Saunders Co. (1969).
- 62 **Andersson** A, Granqvist M., y Stevens J.R (1989) *Appl. Opt.* 28 3295
- 63 **Estrada** W, Andersson A, Granqvist C G, *J. Appl. Phys* 64 (7), Oct 1988 pp 3678
- 64 **Tanji**, T. & Hashimoto H., *Acta Cryst A*34 (1987) pp453-459.
- 65 **Miller**, Erick L. & R R E , *J Electrochem Soc.* Vol. 44,(6) Jun 1997,pp1995-2003.
- 66 **Nishida**, I; *J Phys. Soc. Jpn* 26, 1225(1969)
- 67 **Chen**, X; Hu X; *NanoStructured Materials. Vol 6*,(1995) pp309-312.