

00362



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

**PELICULAS ELECTROCROMICAS DE OXIDO DE  
TUNGSTENO ( $WO_3$ )**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)**

**P R E S E N T A ,**

**FIS. JESUS MANUEL ORTEGA RUEDA DE LEON**

DIRECTOR DE TESIS: DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

COMITE TUTORAL: DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

DR. JUAN CARLOS CHEANG WONG



Posgrado en ciencias físicas  
UNAM

MEXICO, D. F.

DICIEMBRE 2005

0350016



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

A mi esposa quien me ha ayudado, apoyado e impulsado y compartido conmigo la obtención de mi proyecto personal del cual ella ya es parte.

# MARCELA

A MI INSPIRADOR

JESÚS GABRIEL ORTEGA ROMERO

A MIS PADRES

RUSWALDO ORTEGA VELÁZQUEZ

CELIA RUEDA DE LEÓN RUEDA DE LEÓN

Y HERMANOS

JESÉ LUÍS

MARTÍN ALONSO

MIRYA DEL CARMEN

ERIKA BEATRIZ

MARTINA GUADALUPE

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer muy especialmente al **Dr. Dwigth Roberto Acosta Najarro** por la dirección, su interés, atención, sabios consejos y todas-sus observaciones para la realización de la presente tesis pero sobre todo la confianza que deposito en mi de la cual no lo he defraudado.

Deseo expresar también mi agradecimiento a los tutores **Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez** así como al **Dr. Juan Carlos Cheang Wong**. También a los sinodales, Drs. **Ciro Falcony Guajardo**, **José Manuel Saniger Blesa**, **Raúl Escamilla Guerrero** y a la Dra. **Elizabeth Chavira Martínez** por sus valiosas observaciones, sugerencias y comentarios tan acertados en la revisión de este trabajo.

Dar un agradecimiento al **M. en C. Jesús Armando Lara Velásquez**. A quien le toco la difícil tarea de leer los primeros borradores lo cual permitió ordenar el texto para la versión final. Además por su apoyo técnico al inicio de la tesis; pero muy en especial por facilitarme un espacio en su oficina, así como la confianza, la paciencia, el respeto y la amistad cultivado durante todo el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al **DR. Jesús Ángel Arenas Alatorre** por la valiosa discusión y aportación en el tema de Microscopía Electrónica de barrido.

Agradezco al **M. en C. Arturo Isaías Martínez Enríquez** por la valiosa discusión en el tema de películas semiconductoras y fenómenos ópticos.

Agradezco al **M. en C. Carlos Magaña Zavala** el haber obtenido las micrografías de SEM en el laboratorio central de microscopía del IFUNAM, además de su valiosa aportación en el tema de electroquímica en la modalidad de voltametría cíclica.

Deseo agradecer al **M. en C. Manuel Aguilar Franco** por la obtención de los espectros de DRX y a su valiosa aportación en el tema.

Deseo agradecer al **M. en C. Juan Gabriel Morales Morales** por la obtención de las micrografías de fuerza atómica en el laboratorio central de microscopía del IFUNAM, así como su valiosa aportación en el tema de AFM.

Agradezco al **M. en C. Cesar Ruiz** por los cristales proporcionados, a la **Sra. Hilda Rodríguez Castillo**, a la **Sra. Martha Gabriela González Álvarez** por su apoyo moral. Al Sr. Carmelo Galindo González por las piezas elaboradas en el taller mecánico para el desarrollo experimental de esta tesis.

Agradeciendo a la **Lic. Marcela Romero Jácome**, a la también a la **Sra. Guillermina Moreno M.** y a la **Sra. Catalina García G.** por la recuperación de documentos. A **Lic. Cynthia Pardo Orozco** por la valiosa aportación del software para la impresión de las imágenes de esta tesis.

Agradezco a mi amiga **Fís. Clara Luz Quintanar Moreno**, a la **Sra. Margarita Enríquez Hernández** y **Sra. Guadalupe** por el ánimo, apoyo constante para el término de esta tesis.

TABLA DE  
CONTENIDO

## ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1	4
1 Electrochromismo	5
1.1 Dispositivos Electrocrómicos	8
1.2 Materiales Electrocrómicos orgánicos e inorgánicos	9
1.3 Materiales Catódicos	9
1.4 Materiales Anódicos	9
1.5 Proceso Red-Ox	10
1.6 Intercalación de Tres Electroodos	12
Capítulo 2	15
2 Películas Delgadas	16
2.1 Antecedente de las películas electrocrómicas de $WO_3$	17
2.2 Solventes	18
2.3 Rocío Pirólitico (RP)	19
2.5 Proceso de Pulverización	22
2.5 Cinética de Crecimiento	24
Capítulo 3	27
3 Caracterización Óptica	28
3.1 Propiedades ópticas	28
3.2 Constantes ópticas de un material	28
3.3 Reflexión óptica	30
3.4 El Proceso de Absorción	32
3.5 Transmisión óptica en el visible	37
3.6 Transmisión óptica en el infrarrojo	39
3.7 Análisis de pérdidas	41
3.8 Criterios de Evaluación para Contactos conductores Transparentes	42

Capítulo 4	45
4 Procedimiento Experimental	46
4.1 Preparación de Substratos	47
4.2 Aspectos Químicos para las Soluciones	47
4.3 Preparación de Soluciones	48
4.3.1 Solución de SnO <sub>2</sub> :F	48
4.3.2 Solución de WO <sub>3</sub>	49
4.4 Depósito de las Películas de FTO sobre Vidrio (corning) y Zafiro, y WO <sub>3</sub> sobre FTO por la técnica de Rocio Pirólítico	50
4.5 Caracterización de las Películas Electrocrómicas	52
4.5.1 Caracterización Eléctrica	52
4.5.2 Técnica de Van der Pauw	53
4.5.3 Caracterización Óptica	56
4.6 Caracterización Estructural	58
4.6.1 Difracción de Rayos X (XRD)	58
4.6.2 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	60
4.7 Caracterización Morfológica	61
4.7.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	61
4.7.2 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	63
4.8 Electrochromismo	64
4.8.1 Voltametría Cíclica	66
4.8.2 Eficiencia electrocrómica y Durabilidad	68
Capítulo 5	69
5 Resultados	70
5.1 Propiedades Eléctricas	70
5.2 Caracterización Óptica	72
5.3 Difracción de Rayos X (XRD)	78
5.3.1 Películas de FTO sobre Vidrio	78
5.3.2 Películas de WO <sub>3</sub> sobre Vidrio	78



	ÍNDICE
5.3.3 Películas de WO <sub>3</sub> sobre FTO	80
5.3.4 Comparación de los Espectros de XRD	82
5.3.5 Películas de WO <sub>3</sub> /FTO tratadas por Voltametría Cíclica	84
5.4 Patrón de Difracción de Electrones	86
5.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	91
5.6 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	99
5.7 Voltametría Cíclica	100
Capítulo 6	109
Discusión	110
Capítulo 7	115
Conclusiones	116
Apéndice A	117
Referencias	122

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

Los materiales electrocrómicos son considerados actualmente de un gran interés tecnológico debido a relación que existe con el ahorro y generación de energía.

Desde que se creó el laboratorio de películas delgadas bajo la dirección del Dr. Dwight Acosta en el Instituto de Física, se han obtenido películas conductoras de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) entre otras, también películas electrocrómicas de  $\text{NiO}_2$ ; de las caracterizaciones eléctricas y ópticas hechas a estas películas en las cuales he participado, se han obtenidos resultados relevantes que han sido publicados en diferentes revistas del área científica (*Thin Solid Films* 490, (2005) 112-117 y en *Solar Energy* (2005) Artículo en prensa) en los cuales soy coautor. El Dr. D. Acosta, me propuso la continuación del tema con otros tipos de materiales, el cual involucraba al óxido de tungsteno  $\text{WO}_3$  sobre una película conductora de FTO con la finalidad de obtener una películas electrocrómicas selectivas a la radiación electromagnética en particular en el intervalo del visible y alcanzar un control dinámico y reversible de las propiedades eléctricas y ópticas, que es el tema principal de esta tesis de maestría.

Al final de los años 70, se desarrolló un extensa investigación sobre el fenómeno de bi-estabilidad óptica, con el objeto de obtener información para fabricar pantallas de baja emisividad [1]; en aquel entonces el campo estaba dominado por los materiales orgánicos entre los cuales cabe mencionar, los compuestos viológenos, sales de dipiridina y sales del tipo  $\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  donde M es un metal y  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  es el polímero de polianilina [2, 3].

Una categoría en estas películas, son aquellas cuyo control es dinámico, es decir, son función de impulsos externos ante los cuales el material varía proporcional y reversiblemente algunas de sus propiedades ópticas, como son la absorción, la reflectancia, la transmitancia, etc. Como ejemplo están las películas que varían su transparencia óptica ante impulsos de naturaleza eléctrica y que son llamadas **películas electrocrómicas**, su aplicación es particularmente importante en los dispositivos arquitectónicos, comúnmente conocidos como ventanas inteligentes (Smart windows), pantallas planas (Displays), en donde se puede controlar el flujo de la radiación lumínica hacia los ambientes habitacionales. En este trabajo se hace un estudio detallado por voltametría cíclica de películas electrocrómicas de óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), crecidas sobre un substrato de óxido de estaño dopado con flúor  $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO).

Nuestra investigación parte de los trabajos previos de Zou Guanghui y colaboradores donde reportan la evidencia del fenómeno electrocrómico en superficies  $WO_3$  [4].

En el capítulo 1 damos una breve explicación de lo que son las películas crómicas, las cuales son elaboradas a partir de materiales que poseen propiedades fotocromicas, termocromicas y electrocromicas, introducimos la teoría del método redox cómo la técnica comúnmente usada en la evaluación de la calidad de las películas electrocromicas.

En el capítulo 2 describimos el método de depósito de las películas que se utilizaron para obtener las películas de  $WO_3$ , FTO y  $WO_3$ /FTO.

En el capítulo 3 se resume la teoría de la absorbancia, transmitancia y la obtención del brecha óptica (propiedades ópticas) que se utilizan en el análisis de las películas obtenidas

En el capítulo 4 describimos el proceso experimental así como el análisis en la obtención de las películas  $WO_3$ , FTO y  $WO_3$ /FTO

En el capítulo 5 mostramos los resultados de los análisis eléctricos, óptico, estructural, morfológico y electroquímico.

Y finalmente en el capítulo 6 a partir de los resultados, discutimos la calidad, la eficiencia, así como las limitaciones, el tiempo de vida útil y las alternativas en el mejoramiento de la fabricación y caracterización de las películas de conductoras y electrocromicas.

Los resultados parciales de esta tesis se han presentados en los congresos:

**Jesús. Ortega.** A. Martínez, D. R. Acosta."Electrochromic Tungsten Oxide Films Deposited on Transparent Conductors Oxides by Spray Pyrolysis". XIII International Material Research Congress: **Solar Cells and Solar Energy Materials**, Q. Roo. México, 2004.

**Jesús. Ortega.** D. R. Acosta, Al. Martínez, C. R. Magaña, M. Franco, J. Morales, "Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films Deposited on Glass and Fluorine Thin oxide by Spray Pyrolysis method: The Influence of the substrate nanostructure". XIV Congreso Nacional de la **SMCTSM**. Q. Roo, México, 2004.

**Jesús. M. Ortega.** D. R. Acosta, C. R. Magaña "Estructural and Electrochemical studies of  $WO_3$  thin Films Deposited by Spray Pyrolysis". XIV Internacional Material Research Congress: **Solar Cells and Solar Energy Materials**, Q. Roo. México, 2005.

D. R. Acosta, **Jesús. M. Ortega**, Al. Martínez, C. R. Magaña, M. Franco, J. Morales "Estructural and Electrochemical studies of  $WO_3$  thin Films Deposited by Spray Pyrolysis". 8<sup>th</sup> IV Inter American **Congress of Electron Microscopy**, La Havana, Cuba, 2005.

Con los resultados finales de la investigación ha sido posible la elaboración de un artículo, y se ha enviado a la revista Solar Energy para ser evaluado con la posibilidad de ser publicado y se tiene un segundo en desarrollo.

- 1).- **Jesús M. Ortega**, Dwight R. Acosta\*, Carlos R. Magaña, Arturo I. Martínez.  
"STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF  $WO_3$  /FTO THIN FILMS DEPOSITED BY PULSED SPRAY PYROLYSIS".
- 2.- Dwight R. Acosta\*, **Jesús M. Ortega**. "FTO THIN FILMS USED AS SUBSTRATE FOR ELECTROCHROMIC  $WO_3$  FILMS DEPOSITIONS: THE EFFECT OF SYNTHESIS PARAMETER"

# CAPÍTULO 1

## 1 ELECTROCROMISMO

Los materiales absorben, reflejan y transmiten la radiación electromagnética en forma diferente, y este comportamiento es consecuencia de sus constantes ópticas como son el índice de refracción y el coeficiente de extinción, que dependen intrínsecamente de cada material [5]. Por lo tanto, al cambiar la selectividad espectral de las propiedades ópticas, se pueden obtener valores que se ajustan para una aplicación específica en los distintos intervalos del espectro de radiación electromagnética. Las **películas ópticamente selectivas**, son materiales de configuración "laminar" de varias capas con espesores de miles de ángstroms (Å), que poseen propiedades ópticas con características diferenciadas, para determinados intervalos de longitud de onda del espectro de radiación electromagnética. Así se tiene una gama de películas con diferentes tipos de selectividad óptica como son los llamados espejos de calor, espejos absorbentes, enfriadores por radiación, etc. [5,6].

El tipo de recubrimiento a elegir para seleccionar y controlar el flujo de radiación solar depende de la aplicación específica que se busca; así por ejemplo, en lugares donde el clima es cálido se presentan problemas de sobrecalentamiento en el interior de las habitaciones, debido a que la energía radiante que ingresa por las ventanas tiene un alto porcentaje de radiación infrarroja. En este caso es conveniente usar un recubrimiento en el vidrio de las ventanas, cuya selectividad esté orientada a dejar pasar la radiación en el intervalo del visible y reflejar el infrarrojo. Estos recubrimientos se llaman, superficies de control solar y es así como se puede disminuir el recalentamiento hasta en un 50% sin perder significativamente visibilidad [7].

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 en el cual se tenga alta transmitividad tanto en el intervalo 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  $3 \mu\text{m} < \lambda < 100 \mu\text{m}$ . A estos recubrimientos se les llama espejos de calor.

Las películas ópticamente selectivas para el control de flujo de radiación pueden ser clasificadas en **estáticas y dinámicas**:

**Las películas estáticas** se caracterizan porque sus propiedades ópticas, una vez fijadas por algún método externo, permanecen sin cambios al variar las condiciones físicas externas como son: intensidad de radiación, presión, etc; estos recubrimientos pueden servir para control solar o para control de la emisividad térmica; como ejemplo de algunos de los materiales que se usan están: el óxido de estaño dopado con flúor  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (FTO) [8, 9], el óxido de indio dopado con estaño (ITO) [10, 11] y el  $\text{TiO}_2$  que son buenos espejos de calor de baja emisividad.

Donde las condiciones climatológicas son variables, es evidente la ventaja funcional de tener de **películas dinámicas**, respecto a las de carácter estático, ya que estas últimas no podrían adecuarse a la variabilidad climatológica.

Las películas con propiedades dinámicas son llamadas cromogénicas, y son las que bajo la acción de estímulos externos, tales como el cambio de la intensidad de una radiación incidente, temperatura o un voltaje eléctrico aplicado, varían de manera proporcional 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 [12].

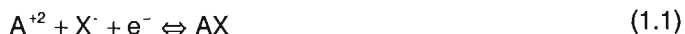
**Películas Fotocromáticas:** Cambian sus propiedades ópticas cuando son expuestos preferentemente a la luz ultravioleta y regresan a sus propiedades originales cuando están en ausencia de ella [12]. En su mayoría estos materiales responden absorbiendo energía en el intervalo que va del ultravioleta cercano, pasando por el visible y con algunas excepciones muestran absorción en el infrarrojo cercano. Esta propiedad se aplica comúnmente en la fabricación de vidrios oftálmicos.

Los mecanismos de las transformaciones fotocromáticas dependen del material, los materiales fotocromáticos pueden ser tanto de naturaleza inorgánica u orgánica.

**Películas Termocromáticas:** Cambian sus propiedades ópticas cuando se alcanza cierta Temperatura crítica ( $T_c$ ), y recuperan sus propiedades originales cuando regresan a la temperatura inicial. Es así como estos materiales controlan de manera activa el paso de la radiación a través de una ventana. El termocromismo se presenta en materiales tales como óxidos de vanadio y polivinilo [12].

**Películas Electrocrómicas:** cambian sus propiedades ópticas debido a la acción de un campo eléctrico, y recobran 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.).

La reacción electroquímica que se lleva a cabo por ejemplo en un compuesto “viológeno” es representada por:



Donde  $A^{+2}$  es polímero y  $X^-$  es el ion del electrolito. El producto  $AX$  formado sobre la superficie del electrodo durante la reacción de reducción es insoluble y posee un color violeta intenso, que es causado por el catión viológeno (de ahí el nombre). Invirtiendo nuevamente la corriente, el compuesto se vuelve a oxidar y la película que se forma está hecha de especies solubles. Un segundo paso de reducción puede ser posible, pero éste debe ser evitado debido a que el proceso no es completamente reversible.

Los sistemas electrocrómicos viológenos poseen entre sus ventajas:

- A).- Dar tiempos de respuesta rápidas.
- B).- Requieren de un bajo voltaje de operación.

La variación de las propiedades ópticas se evidencia en un cambio de coloración en el material entre un estado oscuro y uno transparente, que será determinado por la cantidad de iones intercalados dentro de él, es decir, por la inserción o extracción de iones del material, causado por la acción de un pequeño voltaje.

Algunos materiales se tornan oscuros en una **reacción catódica** y otros en una **reacción anódica**. Los primeros materiales con cambio de color asociado a la inserción o extracción de iones fueron reportados por Brimm [13] en sales de sodio-tungsteno.

Actualmente se conocen muchos materiales en los que se presenta el electrocromismo, como son óxidos de metales de transición  $W$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Ti$ ,  $Ir$ , etc. [14] y en algunas sustancias orgánicas [6,14, 15]. Desde 1980 se han intensificado las investigaciones sobre materiales y dispositivos electrocrómicos [16, 17, 18].

Algunos materiales electrocrómicos también se caracterizan por presentar propiedades ópticas que se pueden modificar en forma paulatina y reversiblemente, 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, se puede fijar en un estado o condición óptica temporalmente después de suspender el campo eléctrico, con una duración que varía según el material.



## 1.1 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

El ensamblaje típico de un dispositivo electrocrómico para ventanas inteligentes es el de tipo batería, como se esquematiza en la figura (1.1); se inicia con un sustrato de vidrio (corning) al cual se le deposita por la técnica de **rocío pirolítico** una **película conductora**; para esta tesis es de óxido de estaño dopado con flúor  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO), el cual tiene una conductividad eléctrica casi metálica y una alta transparencia. Sobre esta película conductora, se deposita por rocío pirolítico el material electrocrómico, en nuestro caso es  $\text{WO}_3$ . Siguiendo el esquema de la figura (1.1) entre las **películas electrocrómicas** se coloca un conductor iónico "**electrolito**" que proporciona y recibe los iones que entran y salen de los materiales electrocrómicos. Para fines de investigación se acostumbra sustituir esta celda tipo batería por la celda de tres electrodos, la cual se describe en detalle en las últimas secciones del capítulo.

Entre las placas conductoras se aplica una diferencia de potencial, esto con el fin de que la película conductora pueda proveer a la película electrocrómica la suficiente cantidad de electrones durante todo el proceso, lo cual favorece y promueve la transición de la fase primaria a fase electrocrómica.

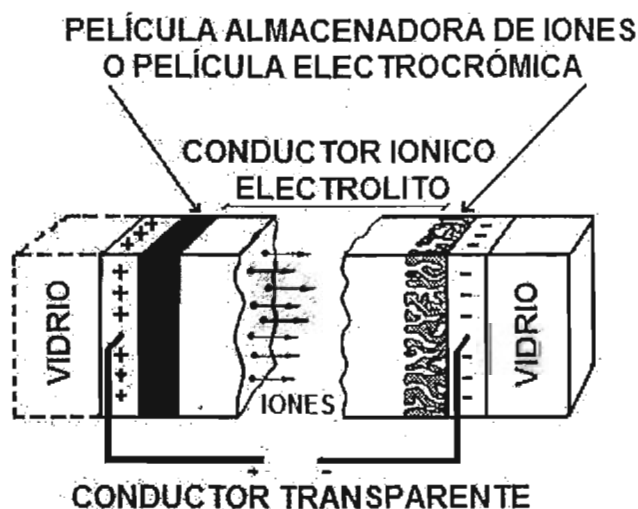


Figura (1.1)

Ensamblaje típico de un dispositivo electrocrómico para ventanas inteligentes.

La coloración/transparencia, viene justamente acompañada de la inserción/extracción de iones [20]. El tiempo de máxima decoloración, es el tiempo de respuesta del dispositivo y es un factor importante, aunque no crítico, para los dispositivos electrocrómicos, en los cuales son aceptables tiempos del orden de minutos.

## 1.2 MATERIALES ELECTROCRÓMICOS INORGÁNICOS

El electrocromismo era conocido a finales de los años 60 en varios materiales inorgánicos [1]. Se pensaba que los inorgánicos eran relativamente más estables como son los óxidos de metales de transición  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $NiO_xH_y$  y  $V_2O_5$ , estos son fácilmente evaporados para formar películas, que es característico en materiales que poseen propiedades electrocrómicas; recientemente se ha corroborado su durabilidad y su buena eficiencia electrocrómica por lo que son de gran interés.

A diferencia, los compuestos orgánicos presentan poca durabilidad por lo tanto no poseen mayor aplicación en los dispositivos denominados "Ventanas Inteligentes".

En los óxidos, el electrocromismo es producido por un proceso alternado de inserción y extracción de iones y se pueden distinguir 2 tipos de materiales: catódicos y anódicos.

## 1.3 MATERIALES CATÓDICOS

Requieren una reacción de reducción de la fase primaria para la formación de la fase electrocrómica; presentan coloración en estados de reducción y se aclaran cuando son sometidos a estados de oxidación.

Estos procesos se representan por medio de la reacción:



donde  $C^+ = H^+, Li^+, Na^+, \text{etc.}$ , y  $M = W, Mo, \text{etc.}$

## 1.4 MATERIALES ANÓDICOS

Requieren una reacción de oxidación de la fase primaria para la formación de la fase electrocrómica; presentan coloración en estados de oxidación y se aclaran cuando son sometidos a estados de reducción.

Estos procesos se representan por medio de la reacción:



$C^+ = H^+, Li^+, Na^+, \text{etc.}$ , y  $M = Ni, Ir, \text{etc.}$

La figura (1.2) ilustra su clasificación dentro de la tabla periódica; éstos se encuentran principalmente en los óxidos de metales de la 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																		

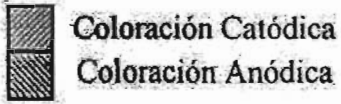


Figura (1.2)

Materiales electrocrómicos dentro de la tabla periódica, Granqvist C. G.[14].

## 1.5 PROCESO REDOX

La voltametría cíclica es un método electroquímico dinámico para la medición de procesos reducción-oxidación comúnmente llamado Red-Ox. El proceso red-ox es usado para estudiar el comportamiento de difusión de las especies en la superficie de un electrodo, así como la intercalación del agente oxidante y/o fenómeno intersticial entre la superficie del electrodo y el electrolito.

La reacción heterogénea Red-Ox es discutida con más detalle en los libros de procesos electroquímicos [21, 22]. En general, el proceso red-ox de las especies de un electrolito puede ser descrito por la ecuación.



Esquemático en la figura (1.3), los iones de la especie  $O_x$ , en el electrodo (ET) son reducidos, cuando un potencial apropiado es aplicado al electrodo de trabajo. La especie reducida (Red), producto del proceso de reducción, se difunde del electrodo de nueva cuenta a la solución electrolítica. Este proceso establece una corriente entre electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (ER) de la celda. Suponiendo que la variación de transferencia de electrones es suficientemente rápida, entonces el flujo de corriente sólo será limitado por la razón de difusión de la especie  $O_x$  de la solución electrolítica a la interfase del electrodo de trabajo. El Proceso Red-Ox es una reacción heterogénea y la transferencia de carga tiene lugar en la interfase Electrodo - Electrolito

La descripción matemática de este proceso está regida por la segunda ley de Fick's [20, 23]:

$$\frac{\partial C_{Ox/Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox/Red} \frac{\partial^2 C_{Ox/Red}(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

donde  $C_{Ox/Red}$  es la concentración de las especies Ox o Red y  $D_{Ox/Red}$  es el coeficiente de difusión.

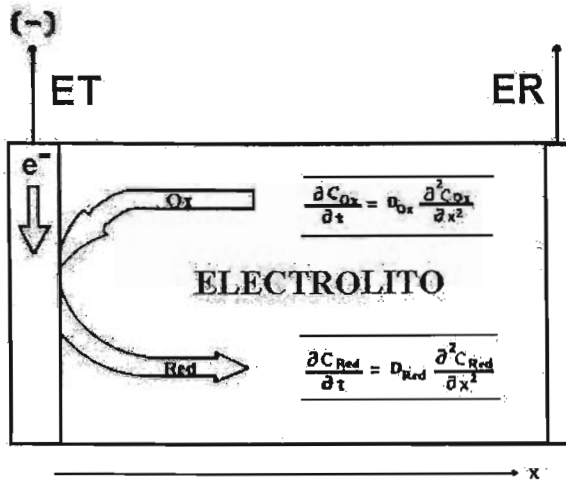


Figura (1.3)  
Proceso Red-Ox.

La solución a la ecuación (1.5) está sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

- i) En el tiempo igual a cero, sólo la especie Ox estará presente, en la concentración  $C_{Ox}^{Volumen}$ ; es decir,

$$C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^{Volumen} \quad (1.6)$$

o

$$C_{Red}(x,0) = 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_{Red}(x,0) = 0 \quad (1.7)$$

- ii) El volumen de la solución no ha sido alterado:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}^{Volumen} \quad (1.8)$$

- iii) La continuidad de flujo se establece por la condición de estabilidad:

$$D_{Ox} \left( \frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Red} \left( \frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (1.9)$$

La ecuación (1.5) y las condiciones de frontera proporcionan la concentración de las especies Ox o Red en la interfaz  $x=0$  para cualquier momento. La densidad de corriente  $j(t)$  en la interfase es proporcional al gradiente de concentración, y está dada por [20, 23]:

$$j(t) = zFD_{Ox/Red} \left( \frac{\partial}{\partial x} C_{Ox/Red} \right)_{x=0} \quad (1.10)$$

donde  $z$  es la carga iónica y  $F$  es la constante de Faraday.

La ecuación (1.10) tiene implícitamente una función integral numéricamente evaluada, llamada  $\chi(t)$  y se puede escribir como:

$$j(t) = zFC_{Ox} (\pi D_{Ox} \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (1.11)$$

donde  $\sigma$  es una constante definida por:

$$\sigma \equiv \left( \frac{zF}{R_g T} \right) v \quad (1.12)$$

donde  $R_g$  es la constante de los gases y  $v$  es el "potencial scan rate" generado por la interfase electroquímica cuando  $E=E_0+vt$ , donde  $E_0$  es el potencial inicial,  $v$  es voltaje por segundo,  $t$  es el tiempo.

Durante el proceso de intercalación de los iones del electrolito se insertan en el electrodo de trabajo como se muestra en la figura (1.4), de conformidad con una particular respuesta voltaje-corriente. Debido a la baja movilidad de iones en el electrodo, se espera un comportamiento controlado por la difusión.

En experimentos con materiales electrocromicos como  $WO_3$ , las especies de reducción de iones son proporcionadas por los metales de transición en el electrodo de trabajo, en ves de la movilidad de los iones Ox que llegan desde la solución. Esto significa que la ecuación (1.10), describe el proceso heterogéneo red-ox y no puede ser aplicado directamente a los procesos electrocromicos. Como se mostrará en la siguiente sección, la intercalación de iones puede ser mejor explicada por métodos termodinámicos utilizando diferencias de potenciales químicos debido a cambios de composición en el electrodo.

## 1.6 INTERCALACIÓN VÍA TRES ELECTRODOS

Los procesos electroquímicos de inserción de cationes en electrodos sólidos han sido estudiados exhaustivamente [24]. La técnica de intercalación de tres electrodos hace uso de la voltametría cíclica; el primer electrodo es el electrodo de trabajo que contiene a la película electrocromica, el segundo electrodo es un electrodo auxiliar, que reacciona con la solución electrolítica produciendo los iones Ox; para que esto ocurra, se requiere de un potencial de

activación y este potencial es referido a partir de un tercer electrodo llamado electrodo de referencia. Este potencial es una función del grado de inserción, y su gráfica es llamada curva calorimétrica; en la figura (1.5) se esquematiza la disposición de los electrodos.

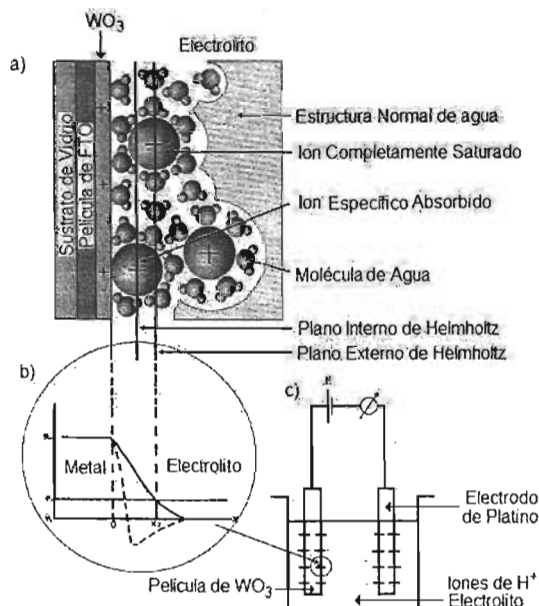


Figura (1.4)

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

Los electrodos de intercalación son hechos de materiales con estructuras rígida, los cuales tienen pequeñas cavidades favorables para la inserción de iones, durante este proceso se producen cambios mínimos en la red cristalina y durante la extracción del producto red-ox de las cavidades éstas permanecen intactas.

La intercalación de iones  $A^+$  en la red óxido-metal  $M_{etal}O_2$  se puede representar por la ecuación:



El potencial  $\varepsilon$  entre el electrodo de intercalación y el electrodo de referencia, es función de la fracción molar, esto es deducido en el apéndice A y se expresa como:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - \frac{\mu_e^{ox}}{F} - br \quad (1.14)$$

donde el primer termino  $\epsilon^0$  es el potencial del electrodo de referencia, el segundo término  $\frac{R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right)$  es la contribución de configuración que explica la distribución de los iones sobre un sitio equivalente, el tercer término representa el potencial químico de los electrones en la red del óxido-metal, considerando a los electrones introducidos y considerando una distribución de Fermi y donde  $\mu_e^{OX}$  es el potencial químico. Para el caso de los iones, pueden ser obtenidos de manera similar, y esto se muestra en el apéndice A y resulta ser un término de configuración tanto para iones como para electrones.

El último término  $-br$  en la ecuación explica las interacciones entre los iones insertados en la red óxido-metal. Esta contribución al potencial es proporcional a la fracción molar y al factor b el cual es llamado el parámetro de interacción.

En el inicio del proceso de intercalación, el término de interacción iónica puede ser omitido ( $r \rightarrow 0$ ). Si suponemos el mismo término de configuración y lo aplicamos a dos materiales X y Y la diferencia entre los potenciales químicos, se puede expresar usando la ecuación (1.14) como:

$$\Delta\epsilon = \text{const} - \frac{1}{F}(\mu_e^X - \mu_e^Y) \tag{1.15}$$

Por consiguiente la derivada nos lleva a:

$$\frac{d(\Delta\epsilon)}{dr} = -\frac{1}{F} \left[ \left( \frac{d\mu_e^X}{dr} \right) - \left( \frac{d\mu_e^Y}{dr} \right) \right] = -\frac{1}{F} (m^X - m^Y) \tag{1.16}$$

donde  $m^X$  y  $m^Y$  representan las pendientes de la curva potencial-carga (conocido como la curva de colorimetría titration) en el instante inicial de la intercalación. La ecuación anterior expresa una manera cualitativa, de ver las diferencias entre los niveles de energía electrónicos de los materiales.

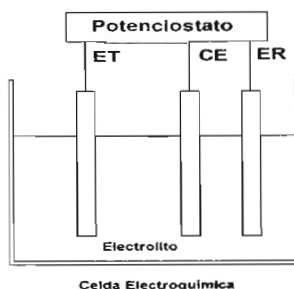


Figura (1.5)

Uso de los electrodos.

# CAPÍTULO 2



## 2 PELÍCULAS DELGADAS

Por varias décadas, se han fabricado materiales en forma de películas delgadas; debido a su amplio campo de aplicaciones tecnológicas; su impulso tecnológico provino de la demanda en la industria de la microelectrónica, también a partir de consideraciones económicas, de la aplicación de celdas solares, fototérmicas, fotovoltaicas y electrocrómicas en áreas grandes. Para aplicaciones electrocrómicas se requiere de una película conductora que tenga **una transparencia alta y una conductividad eléctrica** casi metálica, ambas características no se pueden obtener en un material semiconductor intrínseco [9]. Los metales en forma de películas delgadas presentan un comportamiento eléctrico aceptable, pero con una transparencia pobre (menos del 50%), las únicas opciones para obtener un conductor eléctrico con una conductividad eléctrica casi metálica y una transparencia óptica alta, es la de inducir **la degeneración electrónica del metal**; esto se logra al introducir una impurificación apropiada, lo que en general tienen un ancho de banda óptico mayor de 3 eV. Estas características se pueden obtener en óxidos de cadmio, estaño, indio, zinc y sus aleaciones.

Existen distintos métodos para la elaboración de películas delgadas de materiales electrocrómicos, pero esencialmente se dividen en dos ramas; los que utilizan los métodos físicos y los químicos (incluyendo los electroquímicos). Entre los primeros se encuentran, el depósito de vapores producidos por medios físicos a).- (PVD), tales como espurreo (sputtering) usando DC o RF., b).- el depósito de vapores producidos por un haz de electrones y el espurreo por haz de iones. En el segundo método se encuentra a) el electrodeposición catódica, b) la oxidación anódica, el depósito de vapores químicos (CVD), c) el recubrimiento por sol-gel, d) el rocío pirólítico y e) las variantes de CVD que se consideran métodos híbridos.

El proceso de **rocío pirólítico (RP)** se utilizó por primera vez para la obtención de películas transparentes de óxidos en 1944, posteriormente fue aplicada para la elaboración de compuestos en base al selenio y azufre, para su aplicación en fotodetectores (1960), desde entonces, esta técnica se ha aplicado extensivamente para la elaboración de diferentes compuestos, los que han sido utilizados en una gran variedad de dispositivos electrónicos tales como: electrodos para celdas fotoquímicas, sensores de gas, optoelectrónicos y también electrocrómicos, etc.

Se eligió en nuestro trabajo la técnica de rocío pirolítico sobre las otras técnicas de elaboración de películas delgadas, por la disponibilidad de adquirir el material y el equipo, así como los solventes y reactivos para la elaboración de las soluciones de las películas conductoras y electrocrómicas, etc. Aunado a esto, está su bajo costo, la sencillez de la técnica, la posibilidad de producir películas delgadas que pueden ser impurificadas a partir de las soluciones de partida, la producción de multicapas de diferentes compuestos y la elaboración de películas delgadas en áreas grandes, todo esto sin tener que modificar sustancialmente el diseño del equipo original.

Con este método, la obtención de los materiales en forma de película delgada, sólo está limitada por la imaginación del investigador y no por la técnica misma. También se pueden producir compuestos binarios tales como los óxidos metálicos de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}_x\text{H}_y$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

## 2.1 ANTECEDENTE DE LAS PELÍCULAS ELECTROCRÓMICAS DE $\text{WO}_3$

En 1973, Deb S. K et. al. [25], publicaron los primeros trabajos de electrocromismo en películas delgadas de  $\text{WO}_3$ .

Para 1986, Colbow y colaboradores [26], reportan la cristalinidad de las películas de  $\text{WO}_3$ , las cuales fueron depositadas sobre sustratos de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) óxidos metálicos por la técnica de rocío pirolítico, también reportaban los primeros voltamogramas. El electrocromismo observado dependía de la temperatura y la cristalinidad del sustrato de FTO, así como del depósito de las películas de FTO, sobre los diferentes sustratos de vidrio usados. En el trabajo de (1988) [4], ellos reportan los parámetros de depósito de películas de  $\text{WO}_3$  sobre varios sustratos de FTO y para 1990 [27], reportan la variación en resistividad eléctrica, así como la evidencia en los cambios de la estructura de la película de  $\text{WO}_3$  durante la fase clara y oscura.

Hasta la fecha Colbow y colaboradores continúan su investigación en la línea de propiedades eléctricas y ópticas, más no reportan estudios profundos de voltametría cíclica, y es a partir de este punto donde nosotros retomamos nuestra investigación, depositando las películas de óxido de tungsteno sobre los sustratos de FTO para los estudios de voltametría cíclica, aunque si bien ya existen trabajos [28, 29, 30] de la película electrocrómica de  $\text{WO}_3$  obtenidas a partir de otras técnicas de depósito (Sputtering, CVD, etc.).

## 2.2 SOLVENTES

En el caso de los óxidos metálicos, el solvente más comúnmente usado es el agua que actúa como el agente oxidante; una mezcla de alcohol y agua como solvente también proporciona un medio para obtener una reacción pirólitica deseada. Se ha probado que bajo condiciones equivalentes de preparación, las películas delgadas elaboradas con solventes basados en alcohol requieren de temperaturas más bajas que las elaboradas con soluciones basadas en agua, ya que el calor de evaporación de los alcoholes es mucho menor que el del agua y lo que es más importante, presentan mejores propiedades optoelectrónicas y electrocrómicas [31, 32].

Las películas delgadas de FTO son elaboradas al rociar una solución de  $\text{SnCl}_4$  sobre un sustrato caliente. La sal  $\text{SnCl}_4$  es diluida en alcohol etílico con el objeto de reducir la tensión superficial de las gotas y aumentar su volatilidad en el aerosol. También se han usado otros solventes tales como: alcohol metílico, propanol, 2-propanol; el uso de estos alcoholes trae como consecuencia que la solubilidad del  $\text{SnCl}_4$  disminuya y se favorezca la formación de hidróxido de estaño haciendo que la solución se vuelva turbia. Para conservar a la solución transparente, es necesario agregar cierta cantidad de HCl [33, 34].

En principio, la reacción química que se espera que ocurra cuando la solución es rociada sobre un sustrato caliente, es la siguiente [35, 36].



Si la reacción anterior se satisface, entonces es de esperarse que el material elaborado tenga muy “baja conductividad” a temperatura ambiente, debido a que se está produciendo un material en proporción estequiométrica; pero se ha observado que las películas así producidas, presentan una “alta conductividad” como resultado de una alta concentración de portadores. Luego entonces, debemos de postular que se tiene una oxidación incompleta del material resultante.

J. C. Manificier y colaboradores [10, 11] han propuesto que al no tenerse una oxidación completa, la presencia de las vacancias iónicas de oxígeno ( $\text{Vo}^{2+}$ ) está asociada con la conversión de  $\text{Sn}^{4+}$  a través de las relaciones:



y



Para formar:



De esta manera, el número de las vacancias iónicas de oxígeno ( $Vo^{2+}$ ) es igual al número de las especies iónicas  $Sn^{4+}$  que son reducidas a  $Sn^{2+}$ , formándose así una banda de estados donadores (**d**). Podemos sustituir **d** moles de iones de oxígeno por iones de cloro para obtener un semiconductor de valencia controlada del tipo  $Sn^{4+}_{1-d} O_{(2-d)} Cl_d^-$ .

Ya que el cloro tiene un orbital 2p menos que el oxígeno para participar en el enlace, entonces el átomo de estaño retiene un electrón extra 5s que proporciona niveles donadores poco profundos que dan una alta conductividad [37, 38]. Así que la conductividad eléctrica en el óxido de estaño, elaborado por el proceso de rocío pirólítico, es atribuido a la presencia de iones de estaño multivalentes (vacancias de oxígeno) y/o a iones de cloro.

La desviación de la estequiometría (deficiencia de oxígeno) puede ser causada por el agua y/o alcohol contenido en la solución, ya que las moléculas de agua proporcionan el oxígeno y el alcohol actúa como agente reductor, o también, por la absorción de oxígeno que se lleva a cabo durante el enfriado de la muestra después de elaborarse.

### 2.3 ROCÍO PIRÓLÍTICO (RP)

A continuación se examinarán los principios básicos de la técnica de rocío pirólítico (RP), su simplicidad la hace una técnica muy prometedora, que está jugando un papel importante para el desarrollo de películas electrocrómicas de bajo costo. Sin embargo, como en los métodos simples, hay que distinguir entre lo que es operacionalmente y lo que es física ó químicamente simple. RP tiene su propia complejidad la cual debe de ser entendida y manejada, si lo que se pretende es obtener con este proceso materiales con propiedades físicas reproducibles, de buena calidad y que puedan ser usadas en un dispositivo electrocrómico.

El proceso RP se lleva a cabo cuando una solución química (usualmente en forma acuosa), que contiene sales solubles del compuesto deseado, es finamente "atomizada" y posteriormente depositada a través de una cabeza atomizadora o pulverizadora, sobre un substrato caliente, cada gota del rocío golpea al substrato caliente; efectuándose una reacción química pirolítica formándose así un cristal o cúmulos cristalinos del producto. El substrato proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, seguida por una sinterización y recristalización de los cúmulos cristalinos, dando como resultado una película delgada y uniforme.

Los productos de desecho y los solventes usados para formar la solución acuosa escapan en forma de vapor y no se incorporan a la película.

Con la palabra "atomizada" se entiende que la solución acuosa es transformada en gotas finas usando el dispositivo de rocío y un gas portador, el cual puede o no jugar un papel activo en la reacción pirolítica. Los solventes líquidos usados para formar la solución sirven para llevar a los agentes reactivos y distribuirlos uniformemente sobre el área del substrato durante el proceso, y en algunos casos, pueden tomar parte en la reacción pirolítica.

Ya que la fenomenología del proceso de RP involucra una reacción química estimulada térmicamente ya sea entre los cúmulos de líquido o las gotas o el vapor, las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material obtenido en la película delgada dependen fuertemente de parámetros físicos, como la geometría de las boquillas, la tasa del flujo, el tamaño y distribución de las gotas, la temperatura del proceso, la distancia entre la cabeza rociadora y el substrato, y la rapidez de extracción de compuestos volátiles.

Dentro de los parámetros químicos que influyen están: los tipos de materiales a reaccionar, las concentraciones de partida, los solventes a utilizar y el tipo de gas portador así como su tasa de flujo.

Todos estos parámetros se deben controlar adecuadamente, si se pretende elaborar películas delgadas con propiedades optoelectrónicas y electrocrómicas reproducibles.

En la figura (2.1) se muestra un diagrama esquemático de un sistema de rocío; éste tiene como elemento principal la cabeza pulverizadora, que es en donde llegan a través de válvulas controladoras de flujo, tanto la solución a rociar, así como el gas portador, que proporciona la fuerza necesaria para "pulverizar" a la solución.

La temperatura del sustrato se mantiene constante a un valor predeterminado usando un controlador de temperatura; es común usar como calentador un baño de estaño fundido para obtener temperaturas uniformes en el sustrato.

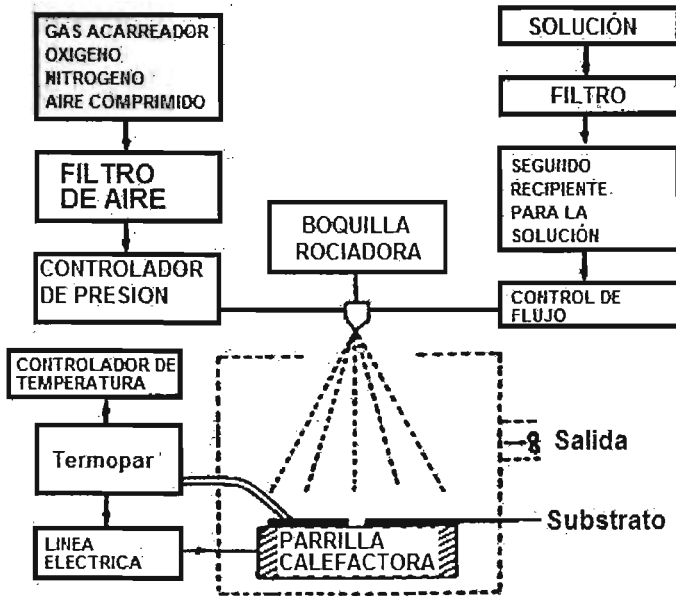


Figura (2.1)

Dibujo esquemático del sistema rocío pirolítico.

El área de rocío está limitada por el diámetro de la boquilla pulverizadora, por la distancia de la boquilla al sustrato y/o por la presión del gas portador, obteniéndose áreas de rocío de unos cuantos centímetros cuadrados. Pero si se colocan mecanismos neumáticos o electromecánicos de desplazamiento suave en la cabeza rociadora, o en el sustrato, o en ambos, que desplace al sistema, es posible cubrir áreas tan grandes como se requieran llegando a ser del orden de metros cuadrados. Tanto el calentador como la cabeza rociadora se encuentran dentro de una cámara sellada, con un sistema de extracción para remover los vapores producidos en la reacción pirolítica y para obtener un patrón estable de flujo de rocío.

Para ambos sistemas se ha desarrollado una gran variedad de boquillas rociadoras; en la figura (2.2) podemos ver un corte transversal de algunas de las boquillas que son

usadas comúnmente en esta técnica; estas boquillas se pueden fabricar usando materiales tales como vidrio corning, teflón, acrílico, cuarzo, latón y acero inoxidable.

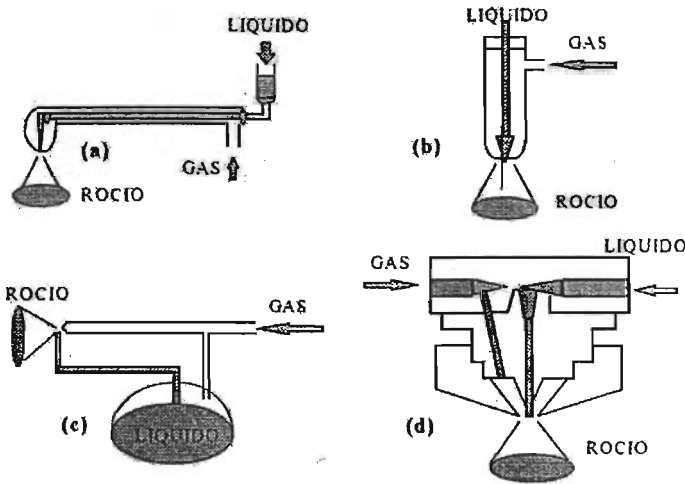


Figura (2.2)

Corte transversal de varias boquillas para pulverización. Las mostradas (a), (b), (c) son hechas totalmente de vidrio y la (d) muestra una boquilla comercial de metal.

## 2.4 PROCESO DE PULVERIZACIÓN

El fenómeno más importante en la técnica de rocío pirolítico es el de la pulverización de la solución, es decir, la transformación de ésta en gotas pequeñas por medio de una "acción cortante". Esta puede ser producida mediante un chorro de un gas comprimido (sistema neumático), el cual al ser expulsado a través de un pequeño orificio, y debido a la velocidad alcanzada crea una baja presión con respecto a la de la solución, lo que ocasiona que la solución sea atomizada en pequeñas gotas y que son expulsadas a través del orificio. Las gotas que atraviesan sin golpear los bordes de la boquilla son pequeñas y uniformes y forman la zona A de la figura (2.3), las que golpean la boquilla pierden velocidad y son alcanzadas por las siguientes gotas, formándose así gotas de mayor tamaño, que por su peso salen a menor velocidad al ser expulsadas a través de la boquilla, estas conforman la zona B del sistema neumático; entre ambas zonas se crea una interfaz de turbulencia (zona C).

En la Figura (2.3) se ilustra la forma en que salen las gotas en la boquilla de un sistema neumático, y se muestran las tres regiones principales, la región A cuya longitud es

proporcional a la tasa de flujo de la solución y se encuentra localizada enfrente de la boquilla, en donde el líquido abandona la punta de la cabeza rociadora y es acelerado dentro del cono principal de aire, que es una zona de alta turbulencia [39].

En la región C se lleva a cabo una nueva etapa de pulverización debido a la turbulencia del aire. Las fuerzas cortantes que actúan sobre el líquido, transforman a éste en pequeñas gotas. En esta zona donde se unen las regiones A y B se forma un remolino de turbulencia, que se expande tomando la forma de una hélice que envuelve a todas las gotas pequeñas producidas [40], formando lo que se conoce comúnmente como un aerosol.

Si la solución usada reacciona con la boquilla, en la punta de ésta puede aparecer erosión, y si esto sucede, entonces la geometría de la boquilla cambia y se afecta todo el proceso de pulverización; si el diseño geométrico de la cabeza rociadora no ha sido mecánicamente optimizada en la región C se pueden llegar a observar gotas con baja velocidad.

La pulverización puede hacerse también inyectando la solución a presiones muy altas o se puede usar una cabeza de vibración ultrasónica.

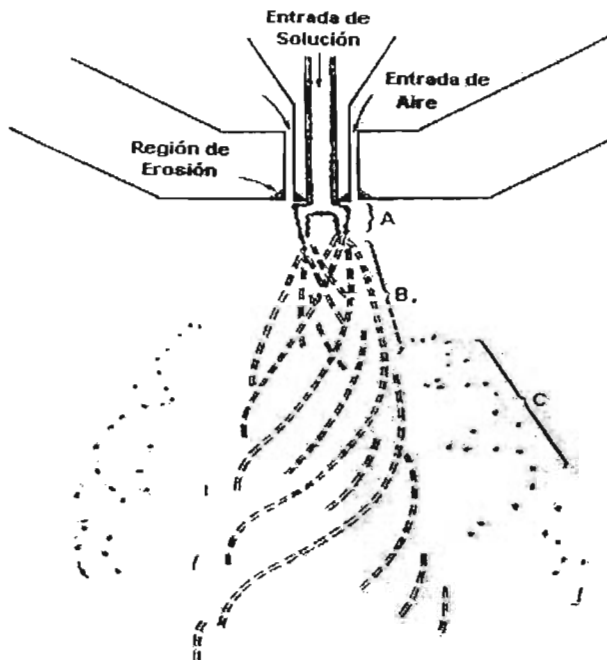


Figura (2.3)

Método básico de pulverización de la solución y formación de las gotas en un sistema neumático.



## 2.5 CINÉTICA DE CRECIMIENTO

Después de la pulverización es necesario que el aerosol sea dirigido hacia el sustrato caliente, para que se lleve a cabo la reacción pirólítica y es en este lugar, donde se formará la película delgada. Bajo condiciones ideales, a medida que las gotas se aproximan al sustrato caliente, los solventes usados pueden evaporarse, dejando los compuestos no volátiles. Sin embargo, una variación en el tamaño de las gotas puede ocasionar que éstas tengan un comportamiento térmico diferente y en consecuencia se tengan diferentes procesos de depósito. Estos procesos se muestran esquemáticamente en la figura (2.4) y se pueden resumir como sigue:

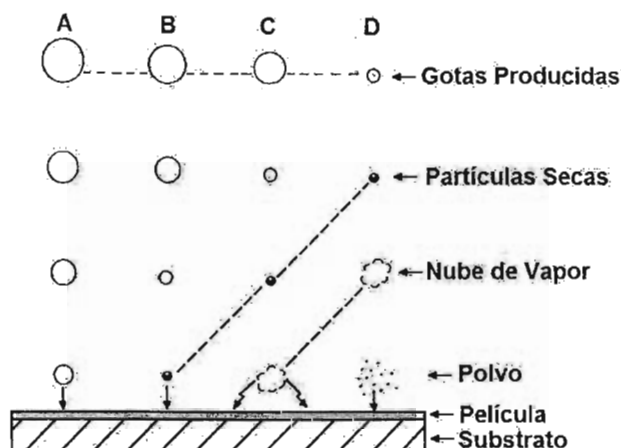


Figura (2.4)

Relación entre el proceso de depósito y el tamaño de las gotas.

**Proceso A:** Cuando las gotas son muy grandes, en su viaje hacia el sustrato, éstas absorben poca energía térmica de sus alrededores, y esto trae como consecuencia que el solvente no se vaporice totalmente y el sustrato se enfría localmente. Si la temperatura de sustrato no es la adecuada los solventes podrían reaccionar con el sustrato formándose así una reacción inadecuada.

**Proceso B:** Cuando las gotas son de tamaño medio todo el solvente en ellas se evapora antes de llegar al sustrato, dejando las partículas "sólidas" secas y sin reaccionar de los compuestos que forman la solución; estas partículas se depositan en el sustrato formándose una superficie porosa.

Proceso C: Cuando las gotas tienen el tamaño ideal, el solvente se evapora totalmente mucho antes de llegar al sustrato, y de esta manera el precipitado que viaja hacia el sustrato antes de llegar a él se funde y reacciona con el sustrato creándose así la película. Las moléculas de los compuestos usados pueden interactuar entre sí ya sea mediante procesos de absorción o difusión superficial; permitiéndose así la nucleación y el crecimiento de una película delgada, en donde los residuos de los compuestos se evaporan y se difunden fuera de la superficie. Este proceso es lo que se conoce como un depósito de “vapor químico”.

Proceso D: Cuando las gotas son muy pequeñas toda la reacción completa se lleva a cabo durante el trayecto de la boquilla al sustrato. En este caso los compuestos al reaccionar pueden condensarse y formar micro-cristales que llegan al sustrato en forma de polvo formándose así una superficie policristalina con porosidades, con propiedades optoelectrónicas y/o electrocrómicas no adecuadas para sus aplicaciones fotovoltaicas.

Curt M. Lampkin [39], usando fotografías de alta velocidad de la aerodinámica de la pulverización y el impacto de las gotas en el sustrato, logró correlacionar la dinámica del proceso con la cinética de crecimiento de la película y sus características topográficas. Encontró, para el caso de CdS, si las gotas que forman el aerosol son uniformes tanto en tamaño como en su momento dinámico, entonces la película delgada obtenida es lisa y con muy buena calidad óptica. También encontró que el patrón del aerosol es más uniforme y definido si se aplica un alto voltaje entre la cabeza rociadora y el sustrato; esto se debe principalmente a que el campo eléctrico ioniza a todo el rocío cargándolo del mismo signo, lo que origina fuerzas de repulsión coulombiana que lo homogeniza, frenando casi todo el movimiento horizontal de las gotas y permaneciendo solo la componente vertical; su efecto es observable en aquellas gotas pequeñas que se mueven con velocidad vertical lenta fuera del cono principal.

De esta manera el campo eléctrico mejora el patrón de rocío, aumenta la velocidad vertical de las gotas, obliga a que éstas golpeen rápidamente el sustrato. Todo esto influye en la formación de la película, mejorando el proceso de depósito.

Podemos argumentar también en base a los estudios de Banerjee [40], que cuando las gotas impactan sobre la superficie caliente tienden a aplastarse debido a su momento lineal; este aplastamiento está controlado por las fuerzas radiales que se generan en el instante del impacto y la tensión superficial, transformando a la gota en un disco con mayor masa en su periferia. Esta nueva geometría depende del momento dinámico y del volumen

de la gota, así como de la temperatura del sustrato. El disco así formado tiene un comportamiento oscilatorio momentáneo, producido por la evaporación térmica de los compuestos volátiles de la solución, hasta que solidifica. Por lo tanto, la formación de la película es el resultado neto de cuatro etapas: (a) aplastamiento de la gota, transformándose ésta en un disco, (b) reacción pirólítica de los compuestos constituyentes, (c) evaporación del solvente usado, y (d) repetición de los anteriores procesos para las siguientes gotas.

### ***En conclusión:***

La película elaborada mediante estos procesos está constituida por discos que se traslapan. Cada disco corresponde a una gota y su forma está determinada tanto por la dinámica de la gota que llega al sustrato como por la energía superficial y los procesos térmicos que se llevan a cabo; la cinética de crecimiento y las características estructurales de las películas dependen sobre todo de la movilidad lateral de las gotas y la cinética de unión y sinterizado de los discos traslapados convertidos en cristales. Chopra [36]; muestra una microfotografía de una película de CdS elaborada mediante este proceso en donde se corrobora experimentalmente el crecimiento disco a disco.

El método de crecimiento anterior presenta las siguientes características. El crecimiento de disco-a-disco que se realiza es al azar, sujeto al continuo de las gotas, las cavidades que se van formando son rellenadas con las nuevas gotas que se van depositando, y si la temperatura de sustrato es lo suficientemente alta, como para completar la reacción pirólítica, entonces las películas elaboradas mediante este proceso no presentan micro-huecos, en espesores menores de 1000 Å [36], esto elimina los defectos microscópicos y macroscópicos en la formación de la película.

### ***Resumiendo:***

- La microestructura de las películas depende fuertemente de las condiciones de depósito, tales como: geometría de la cabeza rociadora, gas portador, tasas de gas y de la solución, velocidad de las gotas, tamaño y geometría de ellas, la naturaleza y temperatura del sustrato, cinética y termodinámica de la reacción pirólítica y la uniformidad de la temperatura del sustrato durante el depósito.
- Es posible elaborar películas impurificadas, o preparar películas con diferentes componentes al agregarlas en las soluciones de inicio, con los complejos solubles adecuados. De esta manera, se puede controlar la composición, las propiedades estructurales y las características electrocrómicas.

# CAPÍTULO 3

### 3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

La espectroscopía óptica [41, 42, 43] estudia la interacción de un material con la radiación electromagnética que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. La espectroscopía se basa principalmente la excitación y desexcitación entre las bandas o niveles de energía de los electrones o iones elementales, provocando la absorción, emisión o fluorescencia del material.

Los espectros ópticos de absorción y emisión obtenidos del material sirven para la identificación indirecta en cantidades pequeñas de uno o varios elementos presentes en la muestra.

#### 3.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de un material sólido dependen de las interacciones con las ondas electromagnéticas. Dichas propiedades incluyen un intervalo muy amplio de fenómenos físicos involucrados, por ejemplo la interacción de la luz con los cristales. Cuando se aplica la teoría de dispersión en sólidos es importante establecer la diferencia entre la contribución debida a electrones libres y a los electrones ligados. En el caso de los sólidos semiconductores, presentan una fuerte absorción en longitudes de onda corta, y la contribución más importante es debida a los electrones ligados; mientras que, para longitudes de onda grande, la contribución más importantes se debe a los electrones libres. En esta sección sólo se consideran modelos típicos que permiten los fenómenos ópticos básicos de transmisión, reflexión y absorción de la luz en sólidos y su aplicación en películas delgadas, en especial en óxidos conductores transparentes.

#### 3.2 CONSTANTES ÓPTICAS DE UN MATERIAL

La velocidad de la luz dentro de un material se reduce, en comparación con su velocidad en el vacío; el cociente de ambas velocidades es el **índice de refracción  $n$**  del material. En ausencia de cualquier proceso de absorción, el índice de refracción está dado por:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (3.1)$$

en donde  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica y  $\mu_r$  la permeabilidad magnética del material, para la frecuencia de la radiación involucrada. Si existen procesos de absorción, entonces se define el índice de refracción complejo dado por la relación

$$n^* = n - ik \quad (3.2)$$

y donde  $k$  es el **coeficiente de extinción**, el cual está definido por los procesos involucrados.

El **coeficiente de absorción**  $\alpha$  del material describe la manera en que la intensidad luminosa dentro del material decrece con la distancia, debido a la absorción y está relacionado con el índice de extinción mediante la relación:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.3)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente.

De las ecuaciones anteriores se puede observar que el efecto general del proceso de absorción fuerte se refleja en un aumento considerable en el coeficiente de absorción, y se puede probar que [44]:

$$n^2 = \epsilon_r \mu_r + \frac{\alpha^2 \lambda^2}{16\pi^2} \quad (3.4)$$

Cuando la permeabilidad magnética del material relativa al vacío  $\mu_r$  es igual a la del vacío, o permanece casi constante en el intervalo de las longitudes de onda consideradas [45], se sabe que el comportamiento óptico del material puede ser descrito a partir de la variación de la función dieléctrica relativa  $\epsilon_r$  en función de la longitud de onda de la radiación incidente, lo cual queda expresado por:

$$\epsilon_r = (n^*)^2 = n^2 - k^2 - 2ink = f(\lambda) \quad (3.5)$$

En un pequeño intervalo de frecuencias, la parte imaginaria es proporcional a la energía luminosa absorbida, formando una curva conocida con el nombre de **curva de absorción**. El resto de los términos de la ecuación (3.5)  $n^2 - k^2$  forman lo que se conoce como **curva de dispersión**.

Por otra parte, la teoría de dispersión de ondas electromagnéticas aplicada a un material que contiene  $n$  electrones por unidad de volumen, permite mostrar que la constante dieléctrica compleja tiene la forma [45]:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \left( \omega_0 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de la radiación electromagnética,  $\omega_0$  la frecuencia propia de los electrones en el medio dado,  $m^*$  la masa efectiva de los electrones,  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del vacío y  $\tau$  el tiempo de relajación de los electrones ( $\tau = m^* \mu / e$ , siendo  $\mu$  la movilidad eléctrica de los electrones). La identificación de las partes real e imaginaria de  $\epsilon_r$  permite llegar a [8]:

$$n^2 - k^2 = \epsilon_L - \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0} \left( \omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

$$2nk = \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0} \left[ \omega \tau \left( \omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right) \right]^{-1} \quad (3.8)$$

en donde  $\epsilon_L$  es la constante dieléctrica del material para bajas frecuencias.

### 3.3 REFLEXIÓN ÓPTICA

Reflexión óptica es una propiedad de los materiales que está íntimamente relacionada con el índice de refracción y el índice de extinción. Esta propiedad puede ser evaluada directamente usando la teoría ondulatoria clásica al representar una radiación luminosa mediante una onda electromagnética plana.

Usando esto se analizará la reflexión que ocurre en la interfaz de un material con constante dieléctrica  $\epsilon_1$  y coeficiente de extinción  $k_1$ , y un segundo material con constantes ópticas  $\epsilon_2$  y  $k_2$ , ambos de longitud infinita, y además ambos con  $\mu_r=1$ . En la figura (3.1) se ilustra la situación de una onda plana que viaja en el material 1 y que incide, de manera normal, en la interfaz con el material 2. En el material 1 se tienen las ondas electromagnéticas incidente y reflejada; y en el material 2, las ondas electromagnéticas transmitidas. Las condiciones de continuidad exigen que las componentes tangenciales de las ondas electromagnéticas se conserven a través de la interfaz.

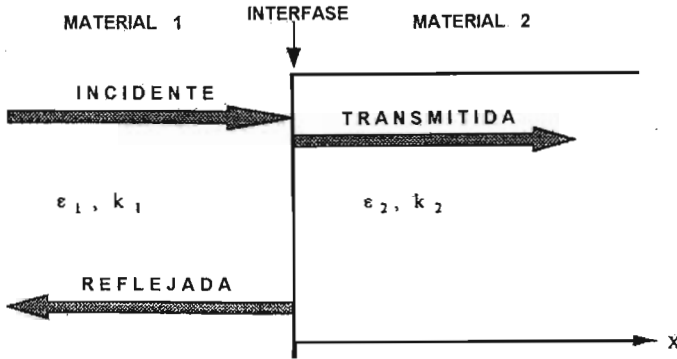


Figura (3.1)

Diagrama para la reflexión de una onda electromagnética en una interfaz entre dos materiales con diferentes constantes ópticas.

Sea:

$$f_i(x,t) = \exp(y\omega n_1^* / cx) \exp(-i\omega t) \quad (3.9)$$

la onda electromagnética plana, se tiene por las condiciones de contorno que las ondas electromagnéticas que inciden en la interfaz son:

$$E_{iy} = A f_i(x,t) \quad (3.10)$$

$$H_{iz} = A n_1^* f_i(x,t) \quad (3.11)$$

y las ondas reflejadas en la interfaz son:

$$E_{ry} = -A' f_i(-x,t) \quad (3.12)$$

$$H_{rz} = A' n_1^* f_i(-x,t) \quad (3.13)$$

mientras que las ondas transmitidas hacia el material 2 son:

$$E_{ty} = A'' f_i(x,t) \quad (3.14)$$

$$H_{tz} = A'' n_2^* f_i(x,t) \quad (3.15)$$

Por conservación de  $E_y$  y  $H_z$  en  $X=0$ , resulta:

$$A - A' = A'' \text{ y } A n_1^* - A' n_1^* = A'' n_2^* \quad (3.16)$$

Ya que el **coeficiente de reflexión R** se define como la razón entre la onda reflejada y la incidente, es decir,  $R = f_r/f_i$ , entonces se tiene que R se puede expresar como:

$$R = \frac{A'^2}{A^2} = \frac{(n_2^* - n_1^*)^2}{(n_2^* + n_1^*)^2} \quad (3.17)$$



Para una interfaz entre el vacío, con  $n_1 = 1$  y un material, con  $n_2 = n$ , sin considerar algún proceso de absorción, se llega a la ecuación:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.18)$$

Para una interfaz entre el vacío y un material con índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$ , se tiene la relación:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.19)$$

Para un material que posee una alta absorbancia con un coeficiente de extinción grande, la reflexión  $R$  tiende al 100%; esto nos lleva a la conclusión de que en un material con una alta reflectancia siempre tiene un coeficiente de extinción grande, y por ende, la luz no puede penetrar a él; por conservación de la energía, requiere que ésta sea reflejada. Si no se tiene lo anterior, es necesario considerar las reflexiones que se llevan a cabo en la otra interfaz material-vacío.

Una aplicación óptica de importancia práctica que involucra las propiedades de reflexión de películas delgadas de un material sobre otro son los recubrimientos antirreflejantes, los cuales se discutirán posteriormente.

### 3.4 EL PROCESO DE ABSORCIÓN

Los sólidos pueden dividirse en tres grupos: metales, semiconductores y dieléctricos. El semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de **bandas de energía**; a temperatura de cero absoluto una de estas bandas de estados electrónicos esta completamente llena, mientras que las demás permanecen vacías separadas por medio de una región angosta de **energías prohibidas**. Esta estructura de bandas se ilustra esquemáticamente en la figura (3.2). En el cero absoluto el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no existe la energía aleatoria suficiente para pasar de la **banda de valencia** a la **banda de conducción**. Sin embargo a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse y pasar a través de la banda prohibida a la banda de conducción que estaba vacía. Los estados que quedan vacíos en la banda de valencia, contribuyen también a la conductividad comportándose como **huecos** positivamente cargados. Es evidente que el número de

electrones de conducción y por tanto el número de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y, así la conductividad eléctrica.

Los semiconductores a temperatura ambiente tienen una conductividad eléctrica del orden de  $10^4$  a  $10^{-10}$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup>. El comportamiento eléctrico de un semiconductor depende de su estado cristalino, de su espesor y de las impurezas que contiene. Cuando se adicionan impurezas aceptoras de electrones se llama semiconductor tipo “p”, si se adicionan electrones a través de una impureza donadoras se llaman semiconductores tipo “n”.

En el caso de los óxidos de dopaje tipo n, se puede lograr un importante decremento de la resistividad; esto lo causa el dopaje que se origina por un controlado mecanismo de valencia, por la sustitución de un anión de carga pequeña [46]; en nuestro caso el flúor sustituye al oxígeno. Esto también se logra disminuyendo el contenido de oxígeno.

La presencia de impurezas, en el caso de películas de óxido de estaño preparados por rocío pirolítico partiendo de cloruros de estaño, la conductividad es derivada en parte a la inclusión de iones de cloros en la red.

En la teoría de bandas un semiconductor tiene el ancho de banda de energías prohibidas óptico menor de 2 a 3 eV.

Considerando la radiación electromagnética como fotones, la energía está definida por la relación  $E=h\nu = (hc/\lambda)$ . Un haz de luz interactuando con la materia será absorbido completamente si la energía asociada a cada fotón es la necesaria para producir un par de portadores de carga, **electrón-hueco**, transfiriendo al electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco libre en su lugar. Tal efecto se le conoce con el nombre de **transición óptica**. El proceso de absorción sólo se realiza si la energía del fotón cumple con la relación  $h\nu \geq E_g$ . Llamemos  $E_{op}$  el ancho de banda de energías prohibidas óptico, siendo  $E_{op}=E_g$  para las transiciones ópticas. Al describir el proceso de absorción en sólidos es posible clasificar cinco fenómenos importantes inherentes a él.

En la figura (3.2) se muestran dos representaciones de cada uno de estos fenómenos. Estos fenómenos son:

- 1) Transición electrónica desde la banda de valencia hacia los niveles altos de la banda de conducción es un proceso continuo de alta absorción que depende de la distribución de la densidad de estados en ambas bandas. El coeficiente de absorción  $\alpha$  tiene valores muy altos, usualmente en el orden de  $10^5$  a  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ .

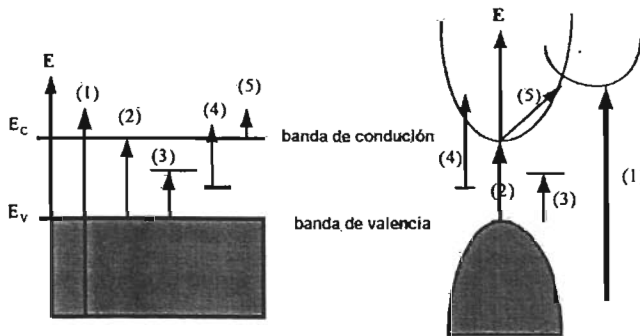


Figura (3.2)

Dos representaciones esquemáticas de transiciones ópticas debido a la absorción de luz por un sólido cristalino, 1) Excitación desde la banda de valencia hacia niveles altos en la banda de conducción, 2) Excitación desde el tope de la banda de valencia hacia la parte baja de la banda de conducción, 3) Proceso excitónico, 4) Excitación desde las impurezas, 5) Excitación de portadores libres.

2) Transición electrónica de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción con un requerimiento de energía para el fotón igual al ancho de banda de energías prohibidas. Si en la transición anterior solamente está involucrada la participación de fotones, la transición se llama **directa**. Si en la transición participa un fotón y una partícula adicional llamada **fonón**, cuya energía está asociada con algún modo de vibración térmica de la red, la transición se llama **indirecta**. La participación de un fonón en las transiciones indirectas es necesaria para que la energía total se conserve.

3) Proceso excitónico es la que se produce por las impurezas, creando niveles de energía que se localizan en la banda prohibida  $E_{op}$ , en la que se produce un par electrón-hueco "ligado", conocido con el nombre de **excitón**, el cual requiere de menos energía que la necesaria para producir un electrón-hueco libre y que puede ser dada por un proceso térmico.

4) Las imperfecciones en un cristal crean niveles de energía que se localizan dentro del ancho de banda de energías prohibidas  $E_{op}$ , por lo que con energías menores a  $E_{op}$  es posible excitar electrones desde la banda valencia a niveles desocupados de este tipo.

5) Absorción directa de fotones por portadores libres que causan transiciones de energías dentro de la misma banda a niveles de energía más altos. Este proceso puede ocurrir en un intervalo amplio de energías fotónicas.

Las transiciones descritas en el punto 2 corresponden al comportamiento de las transiciones de nuestras películas conductoras y electrocrómicas; la evidencia microscópica de estas transiciones es el color aparente por transición de muchos semiconductores y aislantes. Los metales tienen alta reflectividad y es debida a la absorción de portadores libres al no existir banda de energías prohibidas. En los semiconductores el ancho de banda de energías prohibidas puede variar desde el ultravioleta (menor a 6 eV) hasta el infrarrojo; el color del material por transición puede cambiar desde un color amarillo, naranja, rojo o negro, dependiendo de si una parte de él o todo el espectro visible, correspondiente a las longitudes de onda grandes, es transmitido por el material. Como ejemplo, un material con un  $E_{op}$  en el amarillo puede verse como naranja-rojo por transmisión; y por reflexión de color azul, ya que tendrá una alta absorción en la zona del ultravioleta, la cual es fuertemente absorbida.

Usando la teoría cuántica para calcular la probabilidad de una transición directa en un semiconductor con coeficiente de absorción  $\alpha$  y un ancho de banda de energías prohibidas  $E_{op}$ , debido a la absorción de un fotón con energía  $h\nu$ , se encuentra que la absorción  $\alpha$  está dada por [47]:

$$\alpha = (h\nu - E_{op})^m \quad (3.20)$$

El exponente  $m$  es característico de una transición directa ( $m=1/2$ ) e indirecta para ( $m=2$ ) [47].

La naturaleza de las transiciones involucradas se pueden determinar sobre la base de la dependencia de  $\alpha$  sobre la energía del fotón  $h\nu$ , ya que las películas de FTO,  $WO_3$  y  $WO_3/FTO$  presentan transiciones directas, entonces  $\alpha$  está dado por:

$$\alpha = (h\nu - E_{op})^{1/2} \quad (3.21)$$

donde  $E_{op}$  es la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción para el mismo valor del número de onda. Al graficar  $\alpha^2$  vs  $h\nu$  se obtiene una línea recta indicando que las transiciones directas son las que dominan las transiciones involucradas. En la figura (3.3) se muestra una curva típica de las muestras analizadas. El valor del ancho de banda de

energías prohibidas  $E_{op}$  se obtiene extrapolando la parte lineal de la curva  $\alpha^2$  vs  $h\nu$ , para  $\alpha=0$  la parte lineal de la curva, cuya intersección con el eje de la energía del fotón proporcionará el valor de la banda prohibida o la brecha óptica

La banda de energía prohibida se determina cuando  $\alpha=0$ , cuando los fotones no absorben, es decir, para energías  $h\nu < E_{op}$ . Para energías  $h\nu > E_{op}$  el material absorbe fotones.

Más adelante veremos que el coeficiente de absorción  $\alpha$  en la región del visible está influenciado por la dispersión de la luz en una superficie rugosa (si se tiene un material transparente la transmitancia de la luz es mayor que la absorción), entonces la transmitancia se puede calcular por la ecuación (3.22):

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \tag{3.22}$$

donde R es la reflectancia, d espesor de la película y T la transmitancia.

Sin embargo a longitudes de ondas  $\lambda$  menores, cercanas a la energía de la brecha óptica, las pérdidas por dispersión están dominadas por la absorción a primer orden, por lo cual la ecuación se reduce a

$$\alpha = d^{-1} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \tag{3.23}$$

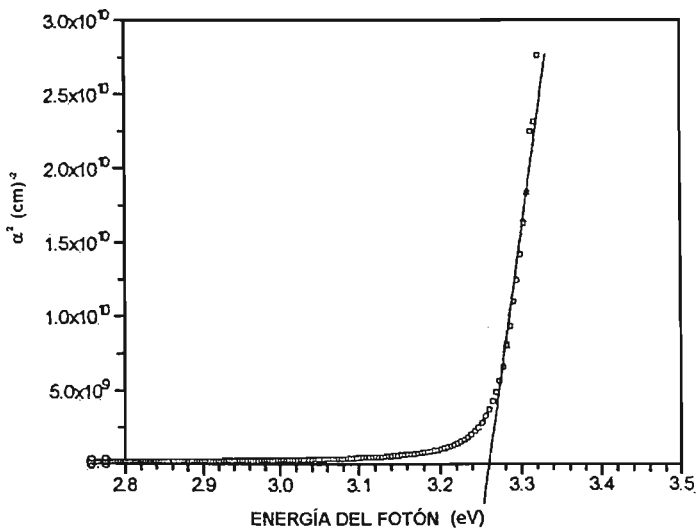


Figura 3.3

Comportamiento de  $\alpha^2$  vs  $h\nu$  para una película conductora.

### 3.5 TRANSMISIÓN ÓPTICA EN EL VISIBLE

De una manera general, una onda electromagnética interactúa con un material sólido por intercambio de energía. La atenuación que sufre una onda luminosa de intensidad  $I$  después de avanzar una distancia  $x$  dentro de un material está dada por:

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x) \quad (3.24)$$

donde  $\alpha = 4\pi/\lambda$  es el coeficiente de absorción.

Consideremos que el material tiene un espesor  $d$ . Si  $I_0$  es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e  $I(d)$  es la intensidad luminosa saliendo por la otra cara del material, entonces la razón aritmética:

$$\frac{I(d)}{I(0)} = T = \exp(-\alpha d) \quad (3.25)$$

proporciona el porcentaje de la luz transmitida a través del material.  $T$  recibe el nombre de **coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material**, o simplemente **transmisión**.

Ahora bien, si  $I_R$  es la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión  $R$  o reflectancia óptica del material o reflexión, estará dado por:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (3.26)$$

Si consideramos el caso más general de incidencia de una onda luminosa sobre un cuerpo sólido se puede establecer una relación entre  $R$  y  $T$ . La ley de Lambert-Bouguer nos dice que [47]

$$I(x) = I_0(1 - R) \exp(-\alpha x) \quad (3.27)$$

y para un material con espesor  $d$ , se tendrá

$$T(x) = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (3.28)$$

Ya que  $\alpha = \alpha(\lambda)$ , es evidente que  $T = T(\lambda)$  y  $R = R(\lambda)$ . A la variación de  $T$  y  $R$  con respecto a  $\lambda$  se les conoce con los nombres de espectro de transmisión y reflexión, respectivamente.

Analicemos ahora el caso que es de interés: una película delgada con un espesor  $d$  e índice de refracción  $n_F$  que yace sobre un substrato isotrópico, grueso y con un índice de refracción  $n_S$ . En este tipo de estructuras se tienen dos interfaces: la primera es la formada por el medio ambiente con índice de refracción  $n_0$  y la película delgada con índice de refracción  $n_F$ ; y la segunda, la formada por la película delgada y el substrato con índice de

refracción  $n_s$ . Para el caso de reflexiones múltiples en las dos interfaces y tomando  $n_0 = 1$  para el índice de refracción del medio ambiente se tiene que, si se considera una onda plana luminosa de longitud de onda  $\lambda$ , que incide sobre la película a un ángulo  $\phi$ , la luz reflejada experimenta un cambio de fase  $\delta$  dado por:

$$R = \frac{(1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) - 4n_S n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta}{(1 - n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta} \quad (3.29)$$

$$T = \frac{8n_F^2 n_S^2}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta} \quad (3.30)$$

Tomando en consideración que los índices de refracción son complejos y si se supone que el substrato es transparente o bien tiene un coeficiente de extinción muy pequeño comparado con su índice de refracción, entonces, para el caso en que se tenga la condición  $k^2 \ll n_F^2$  (absorción débil), las ecuaciones anteriores se pueden simplificar y reducir a [48]:

$$R = \frac{(n_F - 1)^2}{(n_F + 1)^2} \quad (3.31)$$

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3.32)$$

De esta manera, si se conoce la transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda para una película delgada montada sobre un substrato transparente, se tiene que  $\alpha$  en función de  $\lambda$  está determinado por la relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1 - R)^2}{T} \right) \quad (3.33)$$

Ahora bien, fuera de la región de absorción ( $h\nu > E_{op}$ ), los máximos y mínimos de la ecuación (3.30) deben de ocurrir para  $4\pi n d / \lambda = m\pi$ , donde  $m$  es el número de orden. Usando los valores de  $T_{max}$  y  $T_{min}$  y considerándolas funciones continuas de  $\lambda$ , J. C. Manifacier y colaboradores [49, 50] desarrollaron un método simple para determinar la variación del índice de refracción,  $n$ , del material en función de  $\lambda$ . Esta variación está dada por la relación:

$$n_F = [N + (N^2 - n_S^2)]^{1/2} \quad (3.34)$$

Donde:

$$N = \frac{(1 - n_S)}{2} + \frac{2n_S(T_{max} - T_{min})}{T_{max} T_{min}} \quad (3.35)$$

Es claro que conociendo  $n_F = n_F(\lambda) = n$ , se puede determinar el espesor del material, el cual estará dado por:

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (3.36)$$

siendo M el número de oscilaciones entre dos extremos (M=1 para dos máximos o mínimos consecutivos).

Por otra parte, si se satisface que  $\lambda/\tau \ll \omega$ , entonces de la ecuación (3.8) y si se considera que  $\omega = 2\pi c/\lambda$  y que  $\alpha = 4nk/\lambda$  se deduce que:

$$\alpha = \frac{e^3\lambda^2}{4\pi^2\epsilon_0 c^3 n_F} \frac{n}{\mu(m^*)^2} \quad (3.37)$$

De esta manera, para una película delgada de espesor d, las pérdidas ópticas debido a la absorción por los portadores libres en la región del visible, definidas como  $A = \alpha d$  [51], estarán dadas por la siguiente ecuación:

$$A = \alpha d = \frac{e^3\lambda^2}{4\pi^2\epsilon_0 c^3 n_F} \frac{nd}{\mu(m^*)^2} \quad (3.38)$$

Considerando que la conductividad eléctrica  $\sigma$  está dada por la relación  $\sigma = e\mu n$ , entonces se llega a que [52]:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{4\pi^2\epsilon_0 c^3 n_F \mu^2 (m^*)^2}{e^3 \lambda^2} \quad (3.39)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío,  $n_F$  el índice de refracción del material,  $\lambda$  la longitud de onda,  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del vacío, e la carga elemental,  $\mu$  la movilidad y  $m^*$  la masa efectiva de los electrones.

### 3.6 TRANSMISIÓN ÓPTICA EN EL INFRARROJO

Tomando en consideración la ecuación (3.7) se tiene que un material (con índice de refracción n) puede tener una alta o débil absorción dependiendo de como sea  $\omega$  con respecto a  $1/\tau$ , donde  $\tau$  es el tiempo de relajación.

Si  $\omega^2 \gg 1/\tau^2$ , entonces  $n^2 - k^2 > 0$ . La absorción en este caso es despreciable, y en el caso de los óxidos semiconductores transparentes ( $n_F \sim 2$ ), la reflexión es débil.

Si  $\omega^2 \ll 1/\tau^2$ , entonces  $n^2 - k^2 < 0$ . En este caso la absorción es dominante y la reflexión aumenta considerablemente.



Lo anterior significa que hay una frecuencia  $\omega$  para la cual se pasa de una alta transmisión en el visible a una fuerte reflexión en el infrarrojo. A dicha frecuencia se le conoce como **frecuencia de plasma** y se representa por  $\omega_p$ . Su valor está determinado por la condición  $n^2 - k^2 = 0$ , que se satisface para

$$\omega_p = \left( \frac{e^2 n}{\epsilon_0 \epsilon_L m^*} - \frac{1}{\tau} \right)^{1/2} \quad (3.40)$$

Tomando en consideración los valores de  $n$ ,  $\epsilon_L$ ,  $m^*$  para los semiconductores transparentes, se tiene que  $1/\tau = (e^2 n)/(\epsilon_0 \epsilon_L m^*)$ . Como  $\omega = 2\pi c/\lambda$ , se tiene que

$$\lambda_p = 2\pi c \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_L m^*}{e^2 n} \right)^{1/2} \quad (3.41)$$

siendo  $\epsilon_L$  la constante dieléctrica del material para frecuencias altas. En la ecuación anterior  $\lambda_p$  recibe el nombre de **longitud de onda de corte** o **longitud de onda de plasma**, que es función de la concentración de portadores. Su valor puede ser controlado mediante la impurificación del material.

En la región del infrarrojo, la reflectancia para un semiconductor transparente está dada por [52]:

$$R_{\text{ext}} = 1 - \frac{4\epsilon_0 c}{e} \frac{1}{n\mu d} \quad (3.42)$$

y si se definen a las pérdidas en dicha región por  $1 - R_{\text{ext}}$ , éstas estarán dadas por la relación:

$$1 - R_{\text{ext}} = \frac{4\epsilon_0 c}{e} \frac{1}{n\mu d} \quad (3.43)$$

De esta última ecuación se puede afirmar que, para una densidad de portadores de carga dada,  $\lambda_p$  permanece constante; pero, la reflectividad sólo aumentará si la movilidad de los portadores aumenta.

Por otra parte, es común hablar de la "**resistencia superficial**", "**resistencia de capa**" o "**resistencia por cuadro**"  $R_{\square}$  en una película delgada. Este es un concepto geométrico que sólo se define cuando la película delgada, con espesor  $d$ , tiene la forma de un cuadrado. La relación entre  $R_{\square}$  y  $\rho$  es

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (3.44)$$

Para el caso de películas delgadas la reflexión en el infrarrojo  $R_{\text{IR}}$  puede ser calculada muy fácilmente mediante  $R_{\text{O}}$ . En este caso, la impedancia en la superficie de la película está dada por la resistencia de capa de la película en paralelo con la impedancia del medio ambiente. Si se asume que la impedancia del medio ambiente es la misma que la del vacío, es decir:

$$\frac{1}{\epsilon_0 C} = 376 \, \Omega \quad (3.45)$$

y si se toma en cuenta que  $\sigma = en\mu = 1/\rho$ , entonces [58]:

$$R_{\text{IR}} = 1 - \frac{R_{\text{O}}}{94} \quad (3.46)$$

### 3.7 ANÁLISIS DE PÉRDIDAS

Comparando las pérdidas por reflexión en el infrarrojo (ecuación 3.43) y las pérdidas en el visible (ecuación 3.37), se observa que ambas no se pueden minimizar al mismo tiempo. Si el producto  $nd$  aumenta, las pérdidas en el infrarrojo disminuyen y en el visible aumentan. De aquí que si se combinan ambas ecuaciones se tiene:

$$A(1-R) = \left[ \frac{\lambda e}{\pi c m^* \mu} \right]^2 \frac{1}{n_F} \quad (3.47)$$

donde  $n_F$  es el índice de refracción de la película que corresponde a una  $\lambda$  en el intervalo del visible. Por lo tanto, la ecuación (3.47) da un criterio para minimizar las pérdidas en un material.

Una película delgada, con pérdidas muy pequeñas tanto en el visible como en el infrarrojo estará representada por una hipérbola, donde el valor del segundo miembro de la ecuación anterior, será muy pequeño. En el caso de los semiconductores transparentes, las pérdidas se pueden minimizar con un valor muy grande para el producto  $m^*\mu$ , ya que,  $n_F$  es prácticamente constante en el intervalo del visible. Dicha condición puede satisfacerse al elegir al material que será usado como semiconductor transparente, así como al proceso de elaboración. La meta debe ser el tener un material con una movilidad de portadores alta para disminuir las pérdidas en ambas regiones.

Por otro lado, un valor grande de  $m^*\mu$  implica una alta reflexión en el infrarrojo y también una transición abrupta desde bajas hacia altas reflexiones. Esta característica es exigible si el material será usado como un reflector de calor.

### 3.8 CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA CONTACTOS CONDUCTORES TRANSPARENTES

Como se ha dicho existen varias aplicaciones para los óxidos transparentes en película delgada. En ciertos casos estos materiales constituyen una parte activa del dispositivo que les impone ciertas propiedades ópticas y eléctricas bien específicas limitando así su utilización. Sin embargo, para muchas aplicaciones sólo la resistencia de capa  $R_{\square}$  y la transmisión óptica  $T$  en el visible son los parámetros más importantes a considerar, por lo cual, es necesario optimizarlos. Esto ha conducido a los investigadores a definir criterios, conocidos como **factores de mérito**, que permitan evaluar sus aplicaciones.

El factor de mérito más comúnmente usado es el definido por Haacke [53] como:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} = \sigma d \exp(-10\alpha d) \quad (3.48)$$

$T$  es la transmisión óptica en el visible,  $R_{\square} = (\sigma d)^{-1}$  es la resistencia de capa medida en Ohms por cuadro ( $\Omega/\square$ ),  $\sigma$  es la conductividad eléctrica medida en  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción medido en  $\text{cm}^{-1}$ , y  $d$  el espesor de la película medido en cm. De hecho, para un mismo material  $\Phi_{TC}$  no depende del espesor de la película. El exponente en  $T$  fue seleccionado de tal manera que la transmisión sea del 90% cuando  $\Phi_{TC}$  es un máximo. Este es un factor más práctico que el definido por Fraser y Cook [54],  $F_{TC} = T/R_{\square}$ , que da demasiada importancia a la resistencia superficial  $R_{\square}$ .

Si consideramos constante a  $R_{\square} = (\sigma d)^{-1}$ , vemos que  $\Phi_{TC}$  evoluciona como  $\exp[-(\alpha/\sigma)A]$ , siendo  $A$  una constante, y resulta que la relación entre los dos parámetros propios del material,  $\alpha$  y  $\sigma$ , son los que determinan el factor de mérito. Es entonces importante que, para obtener una  $\Phi_{TC}$  máxima, la razón  $\alpha/\sigma$  sea lo más grande posible. Si consideramos que el mecanismo principal de absorción de luz es la absorción por electrones libres, entonces la razón entre la conductividad eléctrica y el coeficiente de absorción están dados por la ecuación (3.39), es decir:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_F \mu^2 (m^*)^2}{e^3 \lambda^2} \quad (3.49)$$

Debido a que para la mayor parte de los semiconductores, la movilidad eléctrica de los portadores de carga se puede aproximar a una relación de la forma  $m \sim m^{*(-x)}$  con  $x = 1.3-1.4$  [55], entonces resulta que en un buen conductor transparente los portadores de carga (los electrones) deben de tener movilidades altas y masas efectivas pequeñas.

Derivando parcialmente  $\Phi_{TC}$  respecto al espesor  $d$  se observa que  $\Phi_{TC}$  tiene un máximo dado por:

$$d_{op} = \frac{1}{10\alpha} \quad (3.50)$$

Con esta información podemos evaluar ahora  $\Phi_{TC}$  para las capas metálicas delgadas. Si consideramos que para una longitud de onda  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = (5-6) \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , entonces se obtiene que, con un espesor  $d_{op} = (1.5 - 2.0) \times 10^{-7} \text{ cm}$ , ( $\Phi_{TC}$  es máximo); o bien, para películas con este espesor, se tiene:

$$\sigma = (0.7-1.2) \times 10^5 (\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ y } \Phi_{TC} = (3.9-8.8) \times 10^{-3} \Omega^{-1} \quad (3.51)$$

Como se verá más adelante, se pueden obtener figuras de mérito superiores al valor anterior si es que se utilizan capas de semiconductores transparentes.

Para los semiconductores transparentes se sabe que la mayoría de ellos son materiales cuyo índice de refracción, movilidad y masa efectiva caen dentro de los siguientes valores:

$$n_F \gg 2, \mu = 20-50 \text{ cm}^2/\text{Vs} \text{ y } m^* = (0.3-0.4)m_0 \quad (3.52)$$

con lo que se llega a:

$$\alpha/\sigma = 1-10 \Omega^{-1} \text{ para una } \lambda = 5500 \text{ \AA}. \quad (3.53)$$

Por otra parte, ya que  $\sigma d = 1/R_{\square}$  y usando la relación (3.62), se tiene:

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{10}{R_{\square}} \quad (3.54)$$

Usando las relaciones (3.62) y (3.65) se tiene que  $R_{\square} = 1-10 \Omega$ , es decir

$$\sigma d = 0.1-1 \Omega^{-1} \quad (3.55)$$

Las condiciones dadas en las relaciones (3.50) y (3.55) se deben de satisfacer al mismo tiempo. En la Tabla 3.1 se encuentran varios valores para la conductividad, el espesor de la película y el coeficiente de absorción que satisfacen las relaciones (3.502) y (3.55).

En dicha tabla se muestra que para las capas gruesas se debe tener poca absorción con baja conductividad eléctrica. Por otra parte, películas que muestran una conductividad alta tienen también una fuerte absorción luminosa. Es claro que entre estos dos parámetros, conductividad y absorción óptica, hay un compromiso que puede ser controlado satisfactoriamente eligiendo adecuadamente el espesor del material desde milímetros hasta ángstroms. De aquí que, si la conductividad de un semiconductor transparente es del orden de  $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , se tendrá un factor de mérito del orden de  $10^{-2} \Omega^{-1}$ , que es diez veces más grande que el obtenido para una película metálica.

Existen otros factores de mérito que se han definido para analizar el compromiso entre transparencia y conductividad de los conductores transparentes. Por ejemplo el definido por Jain y Kulshreshtha [56] el cual es independiente del espesor y está dado por la expresión:

$$\phi = -R_{\square} \ln T = \frac{\alpha}{\sigma} \tag{3.56}$$

que permite comparar dos conductores transparentes con el mismo espesor.

Así que otras propiedades se deben de considerar cuando se trata de aplicaciones prácticas. Estas deben ser: la estabilidad química, la resistencia al uso y a la intemperie, la compatibilidad con el sustrato y los otros materiales que constituyen el dispositivo final, etc. Si se prevee la producción a escala industrial no se debe olvidar y tener en cuenta la disponibilidad completa de las materias primas y la economía del depósito.

CONDUCTIVIDAD ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ )	ESPESOR	$\alpha$ $\text{cm}^{-1}$
$10^5$	100-1000 Å	$10^5$
$10^4$	0.1-1 $\mu\text{m}$	$10^4$
$10^3$	1-10 $\mu\text{m}$	$10^3$
$10^2$	10-100 $\mu\text{m}$	$10^2$

Tabla 3.1

Combinación de valores de conductividad, espesor y coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en películas delgadas para aplicación como contacto conductor transparente.

# CAPÍTULO 4

## 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la elaboración de las películas electrocrómicas y su posterior caracterización eléctrica, óptica, morfológica y estructural las etapas involucradas son siguientes:

1. Preparación de sustratos.
2. Aspectos químicos para las soluciones.
3. Preparación de soluciones por la técnica de dilución.
  - a. Solución de  $\text{SnCl}_4$  en etanol, para obtener óxido de estaño y doparlo con Flúor  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO).
  - b. Solución de  $\text{WCl}_6$  en N-N Dimethylformamide: para la obtención del óxido de Tungsteno  $\text{WO}_3$ .
4. Depósito de las películas de FTO sobre vidrio (corning) y zafiro;  $\text{WO}_3$  sobre FTO por la técnica de rocío pirolítico.
5. Caracterización de películas electrocrómicas.
6. La medición de las propiedades eléctricas se hicieron por la técnica Hall y Van der Pauw.
7. Las propiedades ópticas se caracterizaron por medio de un espectrómetro UV-Visible.
8. Para determinar la estructura de las películas de FTO,  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3$  sobre FTO se utilizaron las técnicas:
  - a. Difracción de rayos X (XRD), usando un difractómetro de rayos-X Broker AXS D8 Advance
9. Para determinar la morfología de las películas FTO,  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3$  sobre FTO se utilizaron las técnicas:
  - a. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, JEOL JSM 5900 LV
  - b. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)
10. Las propiedades electrocrómicas se estudiaron por la técnica electroquímica, en particular la voltametría cíclica.

En las siguientes secciones describiremos los procedimientos previos, empleados en la preparación de películas electrocrómicas con las técnicas de rocío pirolítico.

## 4.1 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS

Es importante que los sustratos a los cuales se les va a depositar el material estén limpios de polvo y grasa dado que esto influye en el depósito, ocasionando que la película se contamine, degrade o incluso se llegue a desprender durante los procesos posteriores a los que son sometidas.

Para la limpieza de los sustratos de vidrio y zafiro, se procede en el siguiente orden:

- a.- El sustrato se lava con agua y detergente (Xtran) para remover polvo y grasa frotando la superficie sin maltratar el sustrato.
- b.- Se enjuaga con agua destilada, y se remueve cualquier impureza y residuo de jabón que pudiese haber quedado, empleando un equipo Cleaner Misonix con agua destilada mediante baño ultrasónico durante 5 min.
- c.- Posteriormente se procede a un nuevo enjuague con agua destilada.
- d.- Al sustrato se le enjuaga con acetona y se deja escurrir.
- e.- Después con una secadora de aire caliente se seca por la parte posterior para no dañar la superficie ni depositar partículas de polvo.
- f.- Se lava con alcohol isopropílico y se escurre.
- g.- Con la secadora de aire caliente se evaporan los rezagos de alcohol.
- h.- Con una inspección visual se cerciora la limpieza del sustrato y si éste 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.

## 4.2 ASPECTOS QUÍMICOS PARA LAS SOLUCIONES

Las sustancias químicas que se usan en el proceso de depósito deben de satisfacer lo siguiente:

- a) ser solubles.
- b) y proporcionar todas las especies necesarias para producir el material deseado en forma de película delgada, mediante una reacción química activada térmicamente (rocío pirolítico).
- c) los residuos de las sustancias químicas constituyentes, así como el solvente deben de ser volátiles a la temperatura de trabajo. Para un material dado, es posible encontrar una variedad de combinaciones de los compuestos químicos que satisfacen



las condiciones anteriores. Es claro que cada combinación tendrá sus propias características termodinámicas y cinéticas en el proceso de rocío pirolítico, de tal manera que se requerirán diferentes valores de los parámetros de depósito para obtener películas comparables en sus propiedades estructurales y físicas.

## 4.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

### 4.3.1 Solución de SnCl<sub>4</sub> en etanol, para obtener óxido de estaño y doparlo con Flúor SnO<sub>2</sub>:F (FTO).

En los artículos [8,9,10,11,57], utilizan una solución de óxido de estaño dopada con flúor SnO<sub>2</sub>:F (FTO). Esta solución es la más empleada dadas sus ventajas técnicas y económicas, entre las primeras cabe mencionar que presentan un fácil manejo de los reactivos para la elaboración de la solución, en segunda el bajo costo del material.

Para la preparación de la soluciones de FTO se utilizó como material de partida al SnCl<sub>4</sub> de Alfa Aesar con pureza de 98 % de y como fuente de flúor el NH<sub>4</sub>F de Merck. Esta elección se determinó a partir del trabajo de A. Martínez [46].

Como se desean obtener películas con buena conductividad, se debe evitar la completa oxidación del metal, para con ello favorecer la reducción de éste, por lo cual se agrega un agente reductor, el etanol de J. T. Baker con pureza de 99.9 %, que también sirve como solvente. La reacción es la siguiente:



La proporción de flúor [35] se calcula como:

$$x = \frac{\text{mol de F}}{\text{mol de Sn}} \approx \frac{[\text{F}^-]}{[\text{Sn}^{n+}]} = 0.5 \quad (4.2)$$

Esta proporción da el mejor resultado en las películas de FTO [46] obtenidas.

La solución de FTO se prepara de la siguiente manera:

Se pesan 14 g de SnCl<sub>4</sub>, se vierte en un vaso de precipitado, después se agregan 200 ml de etanol, para obtener 0.2 Molar, formándose una solución transparente. En otro vaso de precipitado para obtener el 0.5% de flúor se vierte 0.74 g de NH<sub>4</sub>F con 3 ml de agua formándose una solución transparente. Ambas soluciones se mezclan, se agitan formándose un precipitado (Sn(OH)<sub>4</sub>), para poderlo disolver se utilizaron 5 ml de ácido clorhídrico de J. T.

Baker con pureza de 37.1 %. Quedando una solución SnO<sub>2</sub>:F al 0.5%. A continuación describimos la obtención la solución de WO<sub>3</sub>.

Las características que se requieren para la obtención de películas conductoras de FTO son: que tenga una resistividad entre 10 a 50 ( $\Omega/\square$ ) y espesores entre 10 y 500 nm [8,10, 11,57].

#### 4.3.2 Solución de WCl<sub>6</sub> en N-N dimethylformamide para la obtención del óxido de Tungsteno WO<sub>3</sub>.

Las películas electrocrómicas requieren de la presencia de una película conductora FTO, la cual se coloca entre el sustrato (comúnmente de vidrio) y la película de óxido de tungsteno WO<sub>3</sub> (electrocrómica) como se muestra en la figura (4.1); esto con el fin de que la película FTO pueda proveer a la película WO<sub>3</sub> la suficiente cantidad de electrones durante todo el proceso electroquímico; la película conductora favorece y promueve la descomposición de la especie del WO<sub>3</sub> a especies de WO<sub>3</sub> electrocrómicas; en la sección RED-OX se explicó con detalle este proceso.

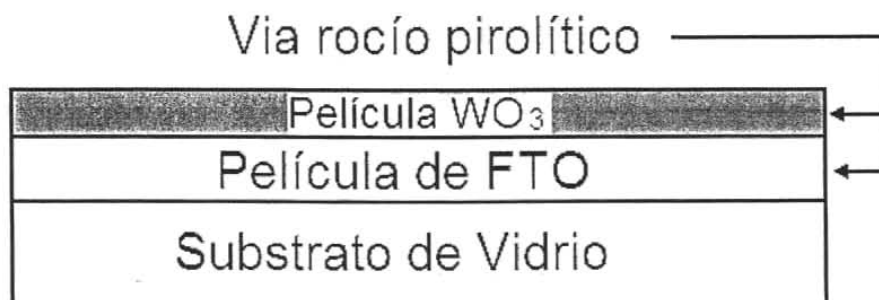


Figura (4.1)

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

En este trabajo se utilizó como precursor en la solución de partida al WCl<sub>6</sub> de Alfa Aesar con pureza de 99 % y como solvente N-N dimethylformamide J. T. Baker con pureza de 99.9 %.

La solución de WO<sub>3</sub> se prepara de la siguiente manera [4]:

Se pesan 3 g de hexacloruro de tungsteno (WCl<sub>6</sub>) y se vierte en un vaso de precipitado, después se agregan 50 ml de N-N dimethylformamide, teniendo especial precaución porque la solución es muy tóxica.

La reacción química se llevo a cabo a temperatura ambiente [27]:



Nuestra siguiente etapa será el depósito de las películas.

La textura del depósito de la solución resultó ser homogénea y de un tamaño de grano fino, así se tiene un control preciso del espesor de la película.

#### 4.4 Depósito de las películas de FTO sobre vidrio (corning) y zafiro; $\text{WO}_3$ sobre FTO por la técnica de rocío pirolítico (RP).

Los materiales que se utilizaron como sustratos para la fabricación de las películas electrocrómicas fueron vidrio, zafiro y FTO sobre vidrio; en el primer caso la elección fue favorecida por su fácil disponibilidad y costo, el segundo fue obtenido por una generosa donación [\*] y el último sustrato correspondió a la necesidad técnica para poder medir la propiedad electrocrómica a través de una película conductora como suministrador de cargas.

La soluciones se rociaron sobre los sustratos como se muestra en la figura (4.2), de los resultados obtenidos de pruebas preliminares se determinó que se obtienen las mejores películas, a una distancia boquilla-sustrato de 27 cm, con flujo de solución de 0.5 ml/s; se utilizó aire comprimido filtrado como gas acarreador a  $P_G = 40$  psi; este resultado se determinó a partir de experimentos realizados a 20, 30, 40 y 60 psi de presión, controlada por un regulador.

Se llevaron a cabo diferentes tiempos de rociado encontrándose que el tiempo óptimo para evitar el enfriamiento del sustrato durante el proceso de depósito correspondía a un tiempo de rociado  $t_R = 1$  s, seguido de un tiempo de interrupción del rociado de  $t_I = 30$  s con el fin de mantener constante la temperatura del sustrato  $T_S$ . Todo el sistema se encuentra en una cámara cerrada equipada con un sistema de extracción, cuyo fin es remover los vapores producidos por la reacción pirolítica y obtener un rocío estable y evitar contaminación debida a productos residuales de la reacción.

La determinación de la temperatura de sustrato  $T_S$  fue de la siguiente manera: se hicieron pruebas de depósito de películas de FTO y  $\text{WO}_3$  a 300, 350, 400, 450, 500 y 550

---

\* Dr. A. Malik del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, Tonantzintla, Puebla.

$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , encontrándose que las mejores películas se obtienen a temperatura de sustrato  $T_s$  cercana a los  $500 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; comparada con [9,11], estas películas tienen una buena conductividad eléctrica para FTO a 20 y 30 ml de solución.

El calefactor esta formado por una placa de aluminio que a su vez está acoplado a un termopar de un controlador de temperatura.

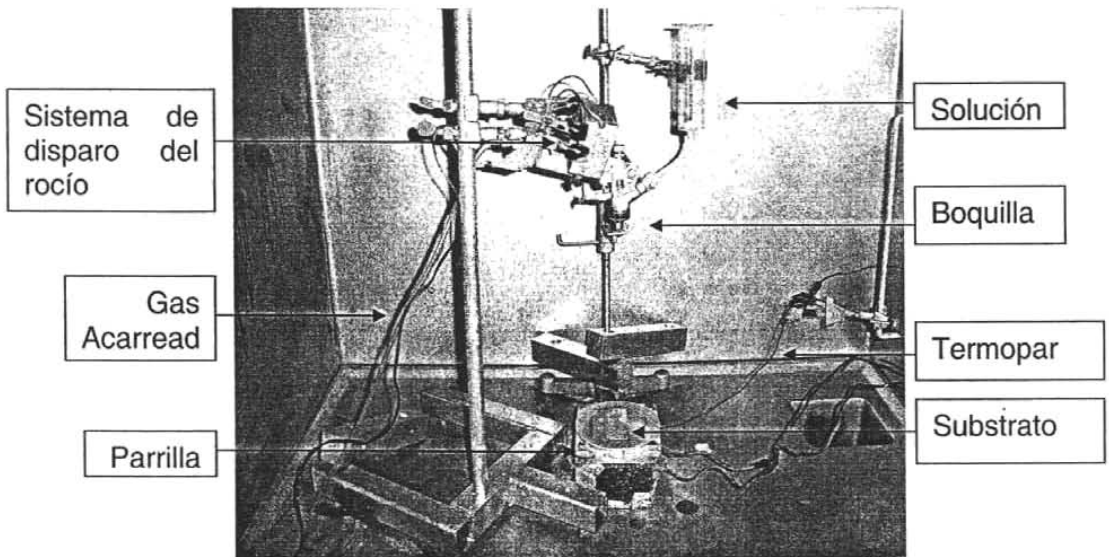


Figura (4.2)

Sistema de Rocío Pirólitico.

El criterio de selección de las muestras para los estudios eléctrico, óptico, estructural y electroquímico, fue que las muestras estuvieran limpias y lisas, es decir que no tuvieran restos de depósito, por lo cual sólo se seleccionaron 20 muestras de 85 que cumplían las condiciones, con dimensiones de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ .

El espesor de las películas se determinó con un perfilometro Sloan Daytek II que se encuentra en el Laboratorio de caracterización del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM [†]; el método consiste en barrer una aguja previamente calibrada, que cuando detecta un cambio de nivel calcula la diferencia y así determina el espesor de la película.

† bajo la supervisión del Dr. Armando Ortiz Rebollo

El espesor de las películas de FTO se encuentra entre 500 a 600 nm; para el caso de las películas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  su espesor está entre los 350 y 450 nm. Estos valores son utilizados para los estudios eléctricos y ópticos que se harán posteriormente.

### **Resumiendo**

- Obtuvimos películas electrocrómicas de  $\text{WO}_3$  sobre FTO por la técnica de rocío pirolítico. Para poder realizar las pruebas preliminares se tuvo que rediseñar el sistema de rocío pirolítico, que incluyó boquillas, calefactor, sistema controlador de temperatura, sistema de disparo del rocío; se incremento el área de depósito hasta en un 300 % para poder cubrir una superficie  $60 \text{ cm}^2$ . Con esto hemos conseguido disponer de un sistema automatizado, reproducible para la obtención de películas; el sistema aun soporta modificaciones.
- En base a estas pruebas determinamos las condiciones óptimas de depósito, las cuales son: distancia boquilla-sustrato 27 cm, flujo de gas acarreador 40 psi, flujo de solución (0.5 ml/seg), tiempo óptimo de depósito a intervalos de 1 s por 30 s de tiempo de espera, temperatura de sustrato  $500 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  y con espesores entre 500 a 600 nm para FTO y 350 a 450 nm para  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ , resultando películas que tienen valores de conductividad eléctrica (FTO) y electrocrómica ( $\text{WO}_3$ ), que son similares a los reportados por [9,11,51] con una buena adherencia y estabilidad.

## **4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS ELECTROCRÓMICAS**

Para el análisis de las propiedades óptico-electrónicas de las películas electrocrómicas se usaron las técnicas Hall y Van der Pauw y/o cuatro puntas, la espectroscopía UV-Visible para la determinación del intervalo de transmitancia de la película.

### **4.5.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

Los parámetros eléctricos de las películas delgadas se determinaron partir de mediciones usando el efecto Hall y los métodos de Van der Pauw y/o el de cuatro puntas. Siendo la resistividad ( $\rho$ ), la movilidad ( $\mu$ ) la densidad de portadores ( $n$ ) y la figura de mérito ( $\phi_{TC}$ ). Estos parámetros requieren el valor del espesor de la película ( $d$ ) y la transmitancia promedio ( $T$ ) y a partir de éstos se calculan dichos parámetros.

El efecto Hall fue descubierto en 1879 por E .H. Hall, y ha dado un gran impulso a las investigaciones modernas sobre la conducción eléctrica, especialmente en los

semiconductores [58]. Nos permite determinar: la resistividad ( $\rho$ ), la movilidad ( $\mu$ ), la densidad de portadores, el coeficiente Hall y el tipo de portador de carga (n o p).

Este efecto se observa al drenar una corriente  $i$  en un semiconductor y en presencia de un campo magnético  $\mathbf{B}$ , surge la fuerza de Lorentz dada por  $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , que actúa sobre todos los portadores de carga móviles, dando lugar a una fuerza en el semiconductor como un todo.

#### 4.5.2 TÉCNICA DE VAN DER PAUW

En el estudio de la propiedades eléctricas de las películas delgadas es de mayor interés el estudio de la conductividad o resistividad superficial, la cual suele diferir de los valores volumétricos, una de la técnicas más socorridas para los propósitos mencionados es la de Van der Pauw, la cual requiere del uso de cuatro puntas [59, 60] para la medición de la resistividad y para lo cual se deben considerar las siguientes condiciones:

- La muestra debe ser uniforme y del mismo grosor.
- Se debe tener una superficie plana, libre de orificios en su estructura.
- Los contactos deben ser pequeños y estar en el borde de la oblea.
- Los contactos deben estar en puntos localizados simétricamente.

Para el análisis de la resistividad empleando esta técnica, se considera una muestra de forma arbitraria, como se ve en la figura (4.3), con los contactos A, B, C y D, en la periferia de ésta.

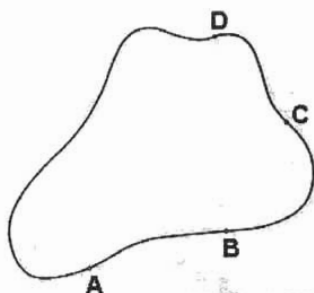


Figura (4.3)

Forma arbitraria de la muestra con cuatro contactos.

La resistividad  $\rho$  de la muestra es [60]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (4.4)$$

donde  $f$  es un factor el cual es función sólo de la razón  $R_r = R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ .

En el caso particular, en que la muestra posea una línea de simetría, se colocan dos contactos sobre la línea de simetría y los otros dos se colocan simétricamente con respecto a la línea de la figura (4.4).

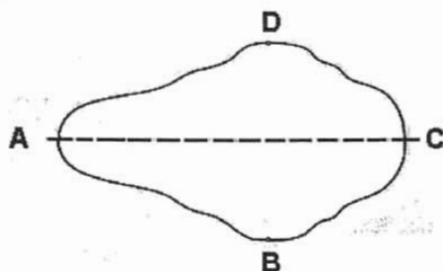


Figura (4.4)

Forma simétrica de la muestra con cuatro contactos.

entonces se tiene:

$$R_{AB,CD} = R_{BC,DA} \quad (4.5)$$

Esto implica que para las configuraciones simples, donde la muestra tiene una forma simétrica, (en nuestro caso de un círculo o un cuadro) [61, 62] se tiene que todos los contactos son equidistantes y por ende equivalentes, por esto se puede considerar que la razón:

$$R_r = R_{AB,CD} / R_{BC,DA} = 1$$

De la ecuación 4.4, resulta  $F=1$  y  $\rho$  es:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (4.6)$$

Sustituyendo:

$$\rho = 4.532 d R_{AB,CD} \quad (4.7)$$

La resistencia de capa, se puede obtener al dividir la resistividad entre el espesor de la muestra, la cual es igual a:

$$\rho_s = 4.532 R_{AB,CD} \quad (4.8)$$

El esquema del equipo para las mediciones eléctricas usando el método de Van der Paw se describe en la figura (4.5).

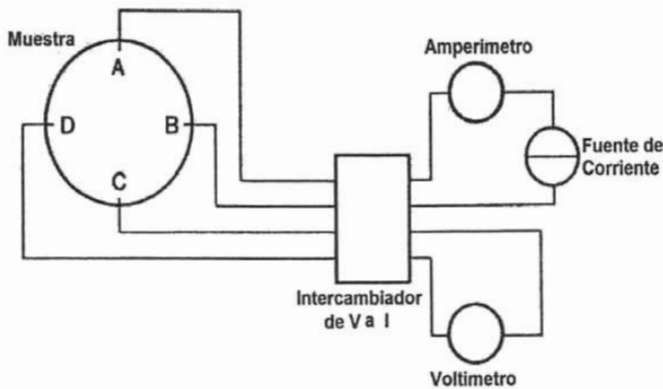


Figura (4.5)

Esquema de un medidor Hall con cuatro contactos.

Cuando se aplica un campo magnético perpendicular a la muestra se obtiene la movilidad  $\mu$  y se determina; midiendo el cambio de la resistencia  $R_{BD,AC}$  y está dada por [60]:

$$\mu = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{BD,AC}}{\rho} \quad (4.9)$$

El coeficiente de Hall  $R_H$  se calcula a partir de la fórmula:

$$R_H = r\rho\mu = \frac{rd}{B} \Delta R_{AC,BD} \quad (4.10)$$

donde  $R_H$  solo es función de constantes, de ahí la necesidad de que la muestra sea uniforme y del mismo espesor.

Debido a que los voltajes Hall son pequeños, es necesario eliminar las corrientes no deseadas y los efectos de dispersión para poder obtener valores adecuados. Cuando se mide la resistividad específica, se lleva a cabo la medición con corriente y el promedio de las mediciones se usa en la ecuación (4.4).

La densidad de electrones libres  $\eta$  resulta ser [60]:

$$\eta = \frac{r}{\rho\mu e} = \frac{rB}{e d \Delta R_{AC,BD}} \quad (4.11)$$

siendo  $e$  la carga del electrón,  $r$  factor de dispersión Hall.

Si  $r=1$ , entonces la ecuación anterior resulta que el valor de la densidad los portadores de carga esta dado:

$$\eta = \frac{1}{\rho\mu e} = \frac{B}{e d \Delta R_{AC,BD}} \quad (4.12)$$

Por lo que se tiene a  $\eta$  en término de las variables conocidas.



La medición de propiedades eléctricas de las películas de FTO se realizó en un equipo MMR TECHNOLOGIES, INC. Modelo MPS-50, que tiene asociado un sistema para la medición de resistividad, resistencia por cuadro, densidad de portadores, movilidad, etc., del tipo efecto Hall y Van der Pauw; este sistema requiere de un espesor definido de la película.

El montaje se realizó como se muestra en la figura (4.6).

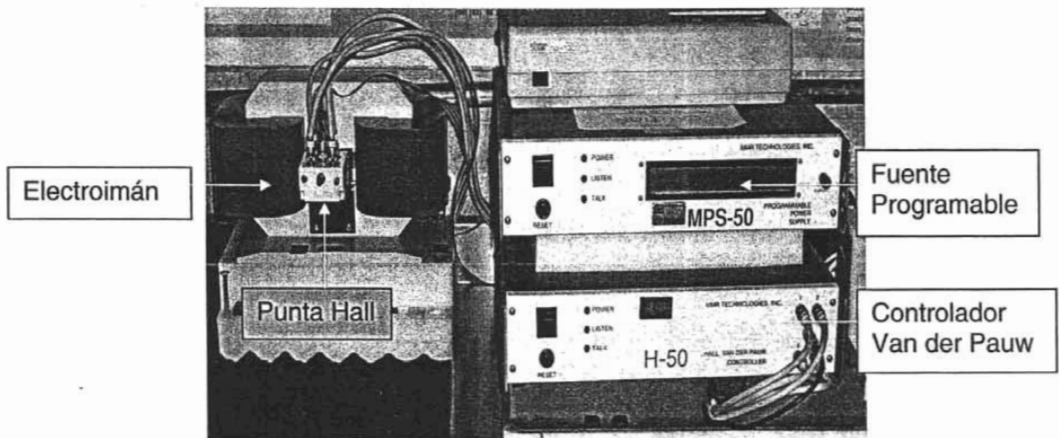


Figura (4.6)

Equipo Hall y Van Der Pauw.

#### 4.5.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

La transmitancia espectral en el intervalo del visible permite caracterizar el comportamiento óptico de las películas electrocrómicas en sus diferentes estados de coloración a diferentes longitudes de onda. Estas mediciones presentan complicaciones para ser analizadas in situ, para lo cual se tuvieron que elegir al azar una serie de muestras representativas de un lote, en un estado de coloración y se realizaron las medidas en el espectrofotómetro.

Las fuentes de radiación son dos lámparas, una de deuterio y otra de halógeno-tungsteno que abarca desde UV hasta visible, se utilizan dos lámparas para que las líneas de los espectros de absorción se superpongan y resulte en una intensidad continua desde (200 a 1100 nm).

El espectrofotómetro utilizado presenta un arreglo de diodos detectores y una configuración óptica inversa por la cual el sistema de dispersión está colocado después de la muestra. Esto se ilustra en la figura (4.7); las ventajas que se tienen con esta configuración es que el recorrido de la luz inicia por la fuente, atraviesa la muestra, pasa por el sistema dispersor y llega posteriormente al detector, siendo este no susceptible a la interferencia de la luz ambiental y permitiendo que el lugar de la muestra pueda ser abierto, haciendo el manejo del equipo más fácil.

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

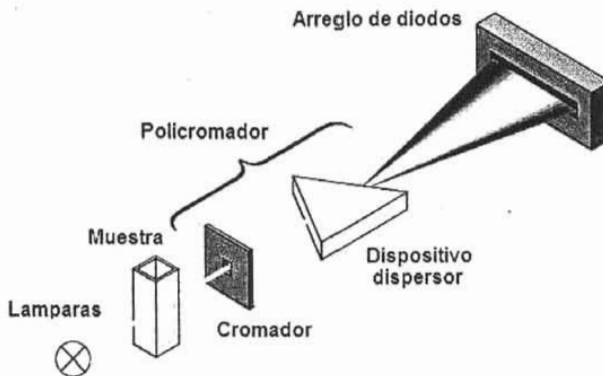


Figura (4.7)

Esquema del sistema detector del espectrofotómetro Agilent 8453-G

Las películas conductoras (FTO), fueron estudiadas antes y después de que estas presentaran el efecto electrocrómico; a las películas se les determinó su transmitancia y brecha óptica por medio de la técnica de espectrometría UV-Visible y técnicas asociadas. Los espectros fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro UV-Visible, modelo Agilent 8453 figura (4.8), en el intervalo de longitud de onda de 200 a 1100 nm.

A partir de las medidas de transmitancia óptica y considerando el espesor de las películas se determinó la brecha óptica, siguiendo la aproximación de Moss – Burstein [63,64]. De manera similar en la región visible (400-800 nm) se determinó la transmitancia y absorbancia para las diferentes películas de  $WO_3/FTO$ .

Para hacer los estudios de brecha óptica de la película de FTO, se utilizó un cristal de zafiro debido a que sólo absorbe fotones con energías mayores a 6.2 eV, mientras que el

vidrio no nos es útil debido a que absorbe energías por debajo de ( $\sim 4.1$  eV); para las películas de  $\text{WO}_3$ , que se depositaron sobre soporte de FTO, se obtienen energías del orden de 3.0 eV.

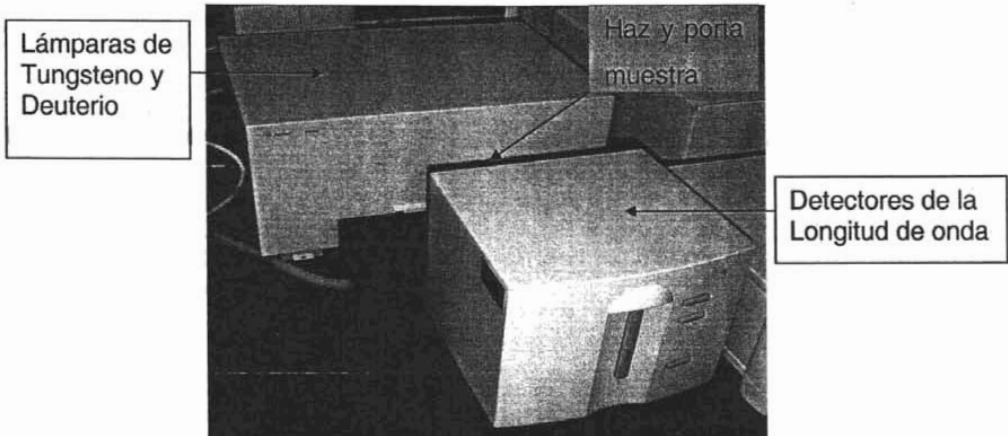


Figura (4.8)

Espectrofotómetro Agilen 8453.

## 4.6 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La técnica de Difracción de Rayos-X (XRD) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se usaron para determinar la estructura cristalina de las películas conductoras y electrocrómicas.

### 4.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas cristalográficas, usadas para la determinación de la estructura de películas delgadas. Los fundamentos de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromático que incide sobre el material a estudiar; los haces reflejados interfieren constructiva o destructivamente a determinados ángulos; de estas interferencias se obtienen los espectros de difracción, de los cuales se pueden obtener las distancias interplanares, la estructura y la composición; de las intensidades de los espectros se obtiene la proporción de los compuestos además reconocer estructuras amorfas [65, 66, 67].

La interferencia constructiva para la difracción de rayos X en los sólidos está dada por la ecuación de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (4.13)$$

que es esquematizada en la figura (4.9), donde:  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano de la cristal,  $\lambda$  longitud de onda de los rayos X incidentes,  $n$  es un número entero.

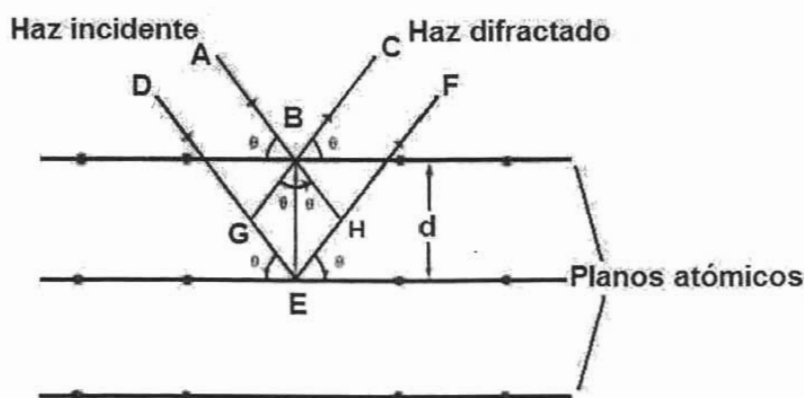


Figura (4.9)

Geometría para la difracción de Rayos X

Las fases estructurales de las películas de FTO,  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  fueron determinadas a partir de los resultados de difracción de rayos X, Broker AXS D8 Advance, el cual cuenta con un tubo de cobre de R-X con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=1.506 \text{ \AA}$ , un monocromador de grafito y configuración  $\theta-\theta$ .

En nuestro caso para el análisis de las películas electrocromáticas se hicieron barridos de lectura desde  $\theta = 10^\circ$  a  $70^\circ$  en pasos de  $0.1^\circ$ .

Se hizo el estudio estructural a las muestras de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  que fueron sometidas a tratamiento electroquímico en la modalidad de voltametría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0.001 \text{ M}$ , a intervalos de  $600 \text{ mV/min}$  por ciclo en 10, 300 y 600 repeticiones; de las muestras así obtenidas se le obtuvo su patrón de XRD para determinar su fase estructural.

#### 4.6.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente en un cañón (fuente luminosa), lentes electromagnéticas, lentes condensadoras, objetivo intermedia y proyectora.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura (4.11) muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones 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 dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y difractados que 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 en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción.

Utilizamos el microscopio electrónico de transmisión (TEM JEOL 100CX), por la técnica de difracción de área selecta. El microscopio permite obtener una resolución de 3 Å. El desprendimiento de las películas del sustrato de vidrio, es la etapa crítica para su observación por TEM. Los mejores resultados se obtienen empleando una solución de ácido fluorhídrico (HF, al 1%), el cual disuelve al vidrio y facilita el desprendimiento de la película por tensión superficial en la solución de trabajo.

Las rejillas que se utilizan para la recolección y caracterización de la muestra presentan una mascarilla conductora de colodión y carbón preparada en el laboratorio de microscopía del IFUNAM, para poder recolectar de manera sencilla la película desprendida.

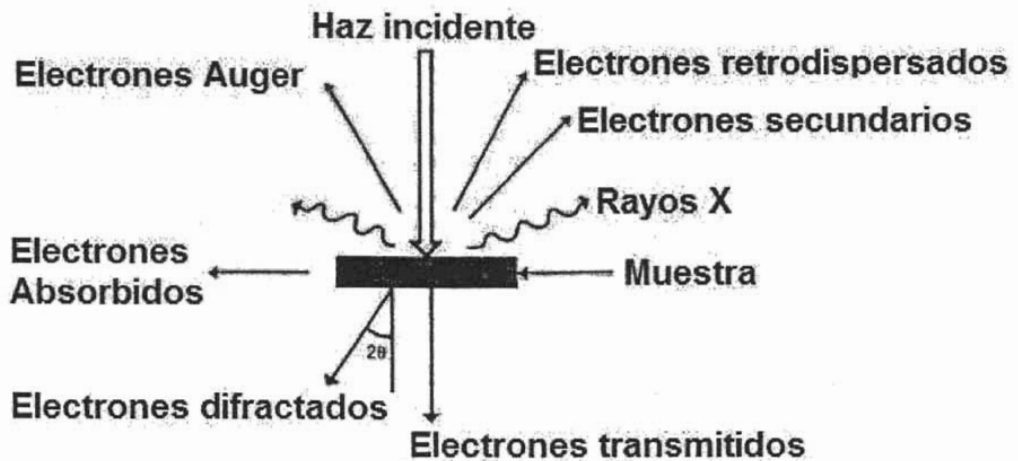


Figura (4.11)

Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra

## 4.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la de Fuerza Atómica (AFM) nos aportaron la morfología, tamaño de grano y textura de las películas conductoras y electrocrómicas.

### 4.7.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

EL microscopio electrónico de barrido SEM [65,66,67]. Está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico y 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 detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo de rayos catódicos (monitor TV). Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. 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.

Este microscopio presenta de manera general un haz de electrones con un potencial entre 1 y 50 kV y un vacío de  $10^{-7}$  bars, 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 ésta 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 da lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, como la que 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 ésta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material antes de perder completamente su energía. Ya que el desparrame 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 sólo 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.

Para análisis la morfología superficial de las películas antes y después de los procesos electroquímicos se empleó el microscopio electrónico de barrido SEM, JEOL JSM 5900 LV del IFUNAM. El microscopio permite una resolución de hasta  $100 \text{ \AA}$ , cuando se opera a 20 kV.

Las muestras fueron montadas en portamuestras cilíndricos metálicos y sujetadas con cinta de carbón conductor para evitar efectos de carga en las muestras.

Se obtuvieron series de imágenes a las ampliaciones de 2000, 5000, 10000, 30000, 50000 y 100000 aumentos respectivamente. En las imágenes de 30000 y 50000 se alcanza a resolver el tamaño de los granos.

## 4.7.2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica, permite obtener imágenes con una alta resolución y en tres dimensiones de la topografía de las películas. Además de estudiar muestras con comportamiento tipo conductor, semiconductor y aislante, dichas muestras no requieren de ninguna preparación especial. Las mediciones se realizan a temperatura ambiente utilizando una punta de prueba sobre la superficie de la muestra, con la cual se mide la fuerza entre la punta y la muestra. Presenta dos modos de operación: el de contacto y el de contacto intermitente ("tapping"). En el modo de contacto se utilizan puntas de nitruro de silicio y es posible alcanzar una resolución atómica o molecular. En el modo intermitente se emplean puntas de silicio para analizar muestras cuyo estudio en modo contacto resulta problemático; en este caso la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente.

De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra [68, 69]. El equipo cuenta con un software que permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas. El diagrama que muestra el principio básico del funcionamiento del AFM se muestra en la figura (4.14).

La muestra es colocada sobre un cristal piezoeléctrico, el "cantiliver" con la punta realiza un barrido sobre la superficie de la muestra (x,y), mientras un rayo láser es reflejado en dirección contraria del "cantiliver", hacia donde se encuentra el detector conectado a un sistema de retroalimentación regulando la altura con el cristal piezoeléctrico, así se mantiene constante la fuerza. Las coordenadas para cada posición son registradas en la computadora y la topografía puede ser graficada en la pantalla. De las imágenes del microscopio de fuerza atómica es posible obtener información acerca del tamaño de grano y rugosidad de la película. Una desventaja de este microscopio es que no puede efectuar barridos en áreas grandes. El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) que se utilizó es marca JEOL, modelo (JSPM-4210). El análisis se realizó en el modo de contacto intermitente (Tapping) en condiciones atmosféricas normales con un cantilever estándar de silicio (MikroMasch), a una frecuencia de 373 kHz.



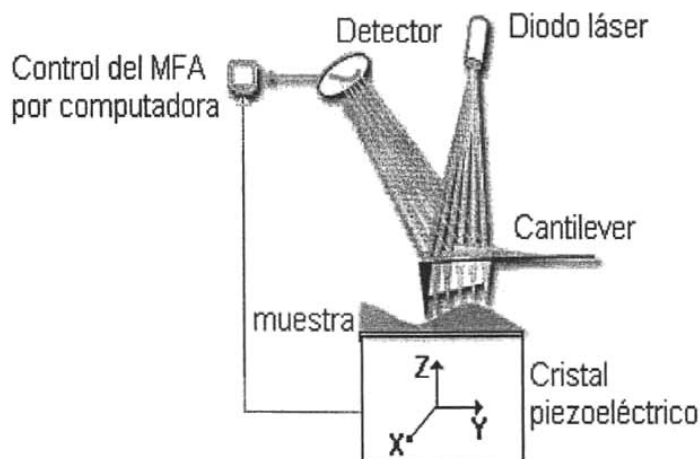


Figura (4.14)

Diagrama esquemático de un Microscopio de Fuerza Atómica.

## 4.8 ELECTROCROMISMO

Para el análisis de las propiedades electrocromáticas se estudiaron por métodos electroquímicos que se detallan a continuación.

Muchos procesos de transporte de carga y electrónicos importantes ocurren en la interfaz electrodo/electrolito y pueden ser estudiados por métodos electroquímicos. Una celda electroquímica típica de tres electrodos es conveniente para el estudio de materiales electrocromáticos, que incluye un electrodo de referencia (ER) que es el ánodo, un contra electrodo (CE) que hace el papel de rejilla de control de voltaje y un electrodo de trabajo (ET) que es el cátodo como se muestra en la Figura (4.16).

El electrodo de **trabajo**, contiene los materiales a analizar, pudiendo ser electrodo anódico o catódico; el voltaje se aplica entre éste y el electrodo de **referencia**, pues sus propiedades eléctricas no se modifican en presencia del medio, que puede ser por lo común calomel, plata, cloruro de plata o de platino.

La corriente se mide entre el **electrodo de trabajo** y el denominado **contra-electrodo**, el cual es de un material químicamente inerte al medio, y por lo común es de oro, grafito o platino. La solución utilizada fue ácido sulfúrico a 0.001 M. Condiciones similares (0.01 M) sugeridas en la literatura [4, 9].

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 un poco de 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 contra se incluyen en uno solo.

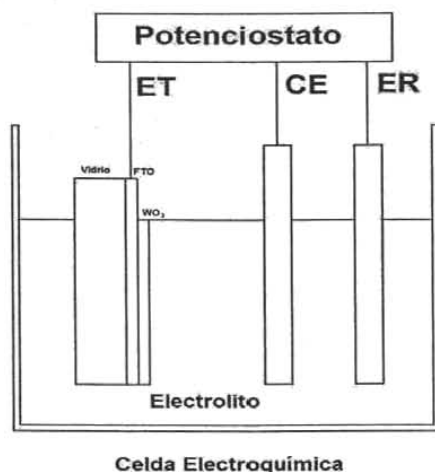


Figura (4.16)

Esquema de una Celda Electroquímica.

La 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 redox.

Para la medición del efecto electrocrómico se utilizó una celda electroquímica en la modalidad de voltametría cíclica, que consiste en variar el voltaje cíclicamente de tipo rampa

en el intervalo de 1800 mV a -1170 mV a una frecuencia de 60 ciclos por segundo, durante cada ciclo se produce el efecto Red-Ox. (Cap.1).

#### 4.8.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Este método electroquímico dinámico es frecuentemente usado para medir procesos de reducción-oxidación (Red-Ox) en soluciones líquidas; además puede ser usado para estudios de comportamientos de difusión en la superficie de los electrodos, inserción y/o extracción de las especies involucradas, donde un potencial  $V$  (mV) 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 y un valor máximo de potencial. La corriente  $I$  es registrada para cada potencial por lo que se pueden obtener gráficos corriente vs voltaje cuya forma típica es denominada voltamograma, como se muestra en la figura (4.17).

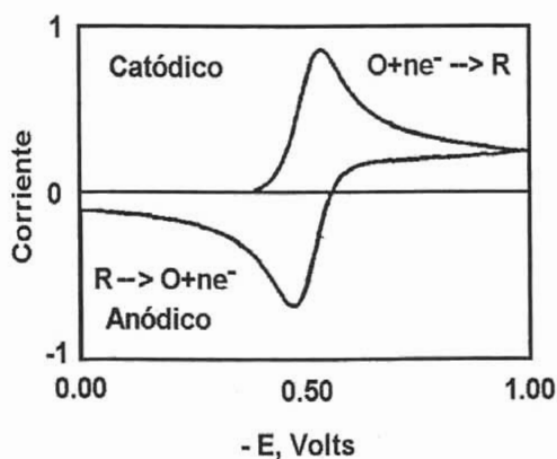


Figura (4.17)

Voltamograma típico que describe el proceso RED-OX.

Las posibilidades de interpretación de un voltamograma 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 [24]:
  - Electrodo de trabajo: (ET) : Sándwich de substratos  $WO_3/FTO/Vidrio$ .
  - Contra-electrodo (CE) : Alambre de Platino.
  - Electrodo de referencia (ER) : Alambre de Platino.
  - Electrolito: Ácido Sulfúrico,  $H_2SO_4$  a 0.001M.

Para llevar a cabo la voltametría cíclica se utilizó un potenciostato- galvanostato marca GillAC, la figura (4.18) muestra la foto de todo el equipo electroquímico. Secuencialmente a la voltametría cíclica se realizaron estudios de transmitancia óptica en un espectrofotómetro UV-Visible Agilent 8453 como se menciona en la sección 5 de este capítulo.

Para los estudios de voltametría cíclica se prepararon dos tipos de muestras para estudiar el fenómeno electrocrómico a diferentes espesores de  $SnO_2:F$  y sobre puesta una capa de  $WO_3$ .

Las muestras de  $WO_3$  sobre el sustrato de FTO se introducen en la celda que contiene solución de ácido sulfúrico y se le aplica la voltametría cíclica, en condiciones específicas, el cambio de coloración de las películas bajo la acción del voltaje es un indicio de la aparición de las propiedades electrocrómicas y las variaciones en el comportamiento óptico están asociadas a los fenómenos de inyección y extracción de cargas en el  $WO_3$  [70].

### 4.8.2 EFICIENCIA ELECTROCRÓMICA Y DURABILIDAD

La eficiencia electrocrómica  $\eta$ , se define como la variación de la densidad óptica en función de la carga insertada o extraída por unidad de área, según el material sea catódico o anódico [71].

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (4.14)$$

$\Delta OD$  es la variación de la densidad óptica y  $Q$  la densidad de carga.

La densidad óptica se calcula mediante la siguiente expresión [72]:

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) \quad (4.15)$$

donde  $\Delta OD$  es la variación de la densidad óptica,  $T_A$  es la transmitancia en el estado transparente y  $T_B$  transmitancia en el estado coloreado.

La durabilidad se mide según el número de ciclos voltamétricos a la que es sometida la película, sin mostrar deterioro en sus propiedades electrocrómicas y superficiales.

La caracterización electroquímica de las películas delgadas de óxido de tungsteno se ha realizado con un potencióstato marca GillAC; el registro de las graficas se hace con el software de la misma marca.

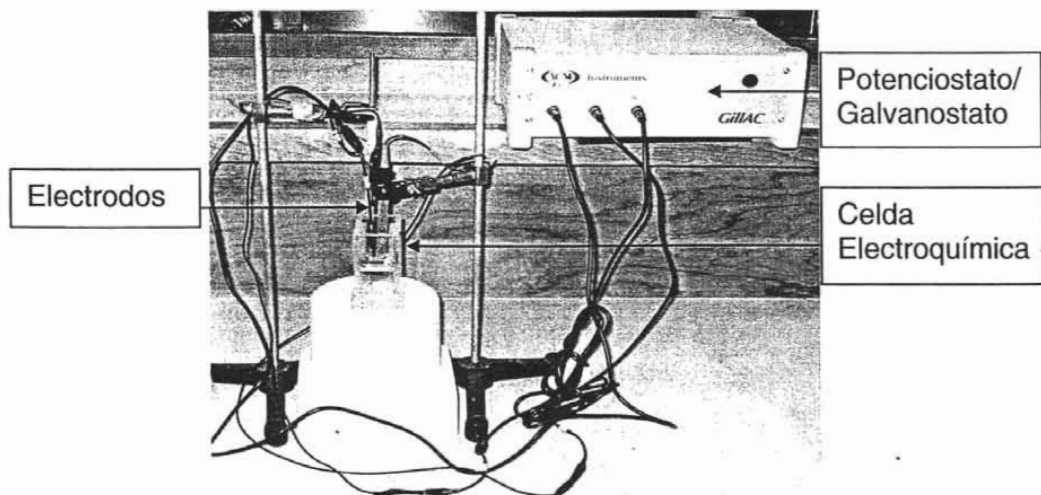


Figura (4.18)

Imagen de potencióstato/galvanostato marca GillAC y celda electroquímica.

En nuestro siguiente capítulo se presentan los resultados y su discusión.

# CAPÍTULO 5

## 5 RESULTADOS

### 5.1 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

En la tabla (5.1) se presentan valores medidos, espesor (t) y Transmitancia Promedio (T) a partir de las cuales se calcularon la resistividad ( $\rho$ ), la figura de mérito ( $\Phi_{TC}$ ), la movilidad ( $\mu$ ) y la densidad de portadores (n), siendo éstas las propiedades eléctricas que utilizamos para caracterizar a nuestras películas conductoras de FTO depositadas por la técnica de rocío pirolítico.

Tabla (5.1)

Solución de SnCl <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> F ml	t nm	R <sub>□</sub> Ω/□	Trans. promedio %	$\rho$ X10 <sup>-4</sup> (Ω cm)	n x 10 <sup>20</sup> (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ cm <sup>2</sup> /Vs	$\Phi_{TC}$ x10 <sup>-3</sup> Ω <sup>-1</sup>
20	540	9.27	.79	5.07	5.88	21	10
30	670	6.89	.79	4.63	5.97	22	14

Películas de FTO, t espesor de la película, R<sub>□</sub> resistencia por cuadro, Transmitancia T,  $\rho$  resistividad, n densidad de portadores,  $\mu$  movilidad de portadores,  $\Phi_{TC}$  figura de mérito de nuestras muestras.

La figura de mérito se calculó siguiendo el criterio de Haacke [59], obteniéndose los valores entre 10 y 14 x10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup>, los cuales se incrementan con el espesor y con la cantidad de solución en este trabajo.

En la sección 3.8 discutimos que para películas delgadas con capa metálica [55], con espesores t del orden de 15 a 20 Å, se tenían reportadas conductividades  $\sigma$  entre 0.7 y 1.2 x10<sup>5</sup> (Ω cm)<sup>-1</sup> y valores para la figura de mérito  $\Phi_{TC}$  entre 3.9 y 8.8 x10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup>. Dewar et. al. [73], en una revisión de varias publicaciones sobre películas de ITO y FTO depositadas por distintos métodos, reportan valores de la figura de mérito que varían entre 8.7 y 69.7 x 10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup>.

Comparándolos con nuestros resultados (10 y 14 x10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup>), confirma que las figuras de mérito obtenidas por nuestro método, están dentro de los estándares conocidos para películas conductoras de FTO.

En la tabla (5.2), mostramos los resultados de la figura de mérito y los comparamos con los reportados por otros autores utilizando la técnica de rocío pirolítico (RP).

Tabla (5.2)

FTO RP	F:Sn	t nm	Ts °C	T promedio	R $\square$ $\Omega/\square$	$\rho$ $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	$\phi_{TC}$ $\times 10^{-3} \Omega^{-1}$
Esta Tesis (30 ml)	0.5	670	500	.79	6.89	4.63	14
Esta Tesis (20 ml)	0.5	540	500	.79	9.27	5.07	10
A. Martinez[46]	0.3	380	500	.8	8.3	3.16	12.9
Malik[9]	0.2	400	470	.8	7.5	3.0	14
Manifacier[10,11]	0.13	530	500	.85	10.6	5.6	18.5

Películas de FTO, t espesor de la película, Ts temperatura de sustrato, R $\square$  resistencia por cuadro, Transmitancia T,  $\rho$  resistividad,  $\phi_{TC}$  figura de mérito.

Manifacier et. al. [11], concluye que las películas de FTO preparadas por el método de rocío pirolítico sobre vidrio corning tienen una buena adherencia, estabilidad y una resistencia por cuadro que es del orden de **10  $\Omega/\square$** , obteniéndose películas transparentes del orden de 80 a 85 % en el visible e infrarrojo cercano. Con base en esto y a la tabla 5.2 nuestras películas de FTO de 20 ml y 30 ml tienen una resistencia por cuadro de **9.27** y **6.89  $\Omega/\square$**  respectivamente, que se encuentran en el orden de los valores reportado por Malik [9] y A. Martínez [46] que coincide con lo de Manifacier [10,11].

Un criterio alternativo usado para definir la calidad óptica y conductora de una película es la transmitancia promedio "o transparencia de la película", la cual está dentro del intervalo de 400 a 750 nm; por ejemplo Haccke [59] le concede un mayor peso a la transparencia, para evaluar a las películas conductoras, tanto para su uso en dispositivos electrocrómicos como en celdas solares.



**Resumiendo:**

Las propiedades eléctricas determinadas por la técnica Hall y Van der Pauw, para lo cual se requirió medir el espesor ( $t$ ) y la transmitancia promedio ( $T$ ) y a partir de éstas calcular la resistividad ( $\rho$ ), la figura de mérito ( $\Phi_{TC}$ ), la movilidad ( $\mu$ ) y la densidad de portadores ( $n$ ). Para evaluar la calidad de las películas las más importantes son " $\Phi_{TC}$ ", " $R_{\square}$ " y " $T$ ".

- obtuvimos  $\Phi_{TC}$  con valores entre  $10$  y  $14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , que comparada con [9, 11, 46] son similares.
- Las  $R_{\square}$  es de  $9.27 \Omega/\square$ , FTO a  $20$  y  $30$  ml siendo también muy similares a las de Manificier et. al. [11], mientras que la transmitancia  $T$  es del  $80$  al  $85\%$  en el visible.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Las mediciones de la transmitancia del sustrato de vidrio y de las películas de FTO y  $WO_3/FTO$  se realizaron por la técnica de espectrofotometría en el intervalo de  $200$  a  $1100$  nm.

La región de interés para la cual queremos que la película electrocrómica sea utilizada, como selector espectral o filtro óptico, está comprendida en el espectro de longitudes de onda del visible entre  $400$  a  $750$  nm, pero se debe considerar que la película  $WO_3/FTO$  se deposita sobre vidrio, y el vidrio no deja pasar longitudes de onda entre  $200$  a  $350$  nm que corresponde a una parte de la región del ultravioleta; es por esto que sólo analizaremos los valores de  $350$  a  $400$  nm para el intervalo ultravioleta. El intervalo de  $750$  a  $1100$  corresponde al infrarrojo cercano cuyo origen está en el comportamiento molecular de la película electrocrómica; el análisis de este comportamiento es un objetivo que está fuera del alcance de esta tesis.

En la figura (5.1) se muestran las curvas de los espectros de transmitancia ( $T$ ); como referencia se utiliza la transmitancia del vidrio (a) que sirve como soporte a las películas de FTO; las curvas (b) y (c) muestran la transmitancia de las películas de FTO a  $20$  ml y  $30$  ml de solución del compuesto  $SnCl_4/NH_4F$  en etanol. La curva (d) muestra la transmitancia de la película  $WO_3/Vidrio$ . La curva (e) muestra la transmitancia de la película  $WO_3/FTO$   $20$ ml y la (f) la curva de  $WO_3/FTO$   $30$ ml depositadas sobre un soporte de FTO. Las películas de  $WO_3$  se prepararon de una solución de  $20$  ml del compuesto de  $WCl_6$  en N-N dimethylformamide.

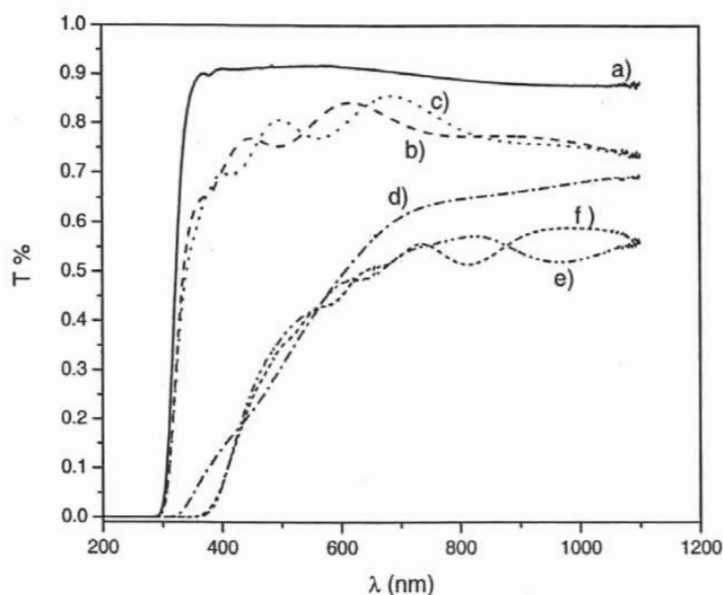


Figura (5.1).

Espectros de transmittancia del a) Vidrio y de las películas de b) FTO 20 ml, c) FTO 30 ml, d)  $\text{WO}_3$ , e)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20ml y f)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30ml.

En los espectros de transmittancia de la figura (5.1) se observa que las películas de FTO y  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  presentan ondulaciones, en la región del visible e infrarrojo cercano ( $\lambda$  entre 400 a 1100 nm). La variación de la intensidad en los espectros de transmisión en esta región es debido a fenómenos de interferencia [11,74].

En la figuras (5.2) y (5.3) se muestran las gráficas de la variación del coeficiente de extinción  $\alpha$  en función de la energía del fotón y  $E_g$  ancho de banda de energías prohibidas.

Las películas de FTO se depositaron sobre zafiro; este material es transparente en el intervalo 6.2 eV a 3.0 eV que corresponde a la región del ultravioleta, y permite medir el ancho de banda de energías prohibidas para estas películas [74]. Las películas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  se depositaron sobre vidrio, porque el vidrio es transparente en la región del visible en el intervalo de 3.0 eV a 1.7 eV.

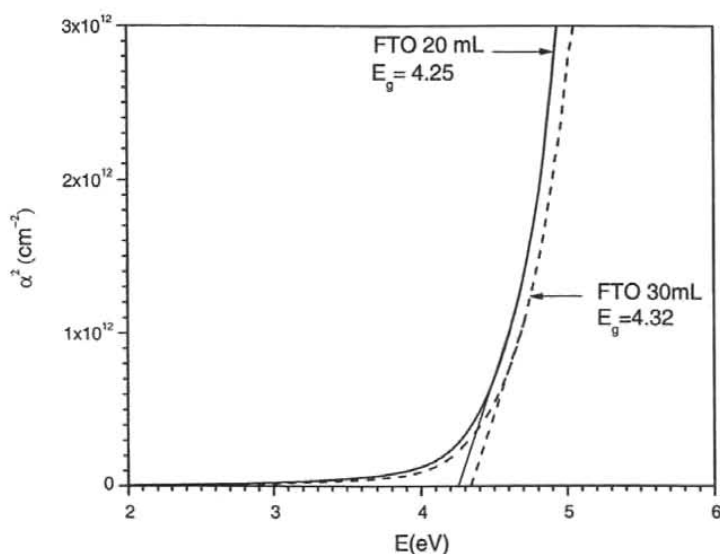


Figura (5.2).

Variación de  $\alpha^2$  vs energía del fotón  $E_g$  es la brecha óptica para películas de depositadas sobre zafiro.

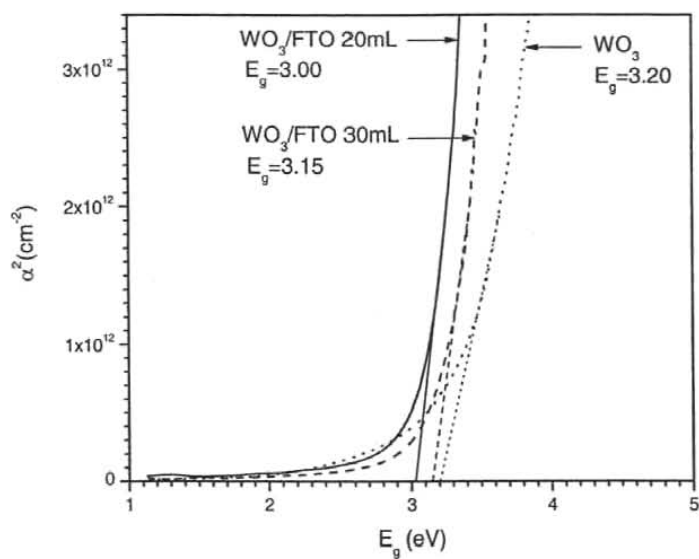


Figura (5.3).

Variación de  $\alpha^2$  vs energía del fotón,  $E_g$  es la brecha óptica para películas  $WO_3/FTO/Vidrio$ .

En la sección 3.4 se discutió la obtención del ancho de banda de energías prohibidas óptico para semiconductores; dado que la película conductora de FTO es un semiconductor de tipo n, tiene un valor de brecha óptica que está entre 4.2 a 4.6 eV [9, 57]; de la gráfica (5.2) se observa que la  $E_g$  para nuestras películas de FTO son del orden de 4.25 y 4.32 eV lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [9, 11], [57]. Las películas de  $WO_3$  y  $WO_3/FTO$  obtenidas tienen brechas ópticas que están entre 3.0 a 3.2 eV como se muestra en la figura (5.3); estos valores son similares a los reportados por Ozkan y Ahalapitiya [75], [76] que están entre 3.0 a 3.46 eV.

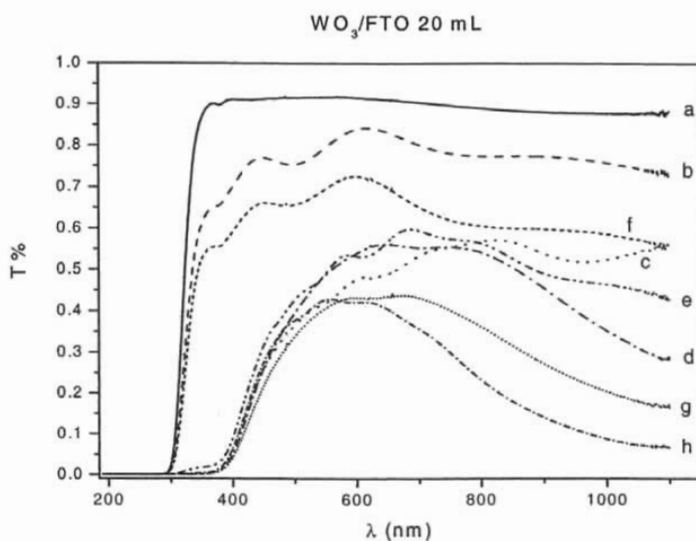
En las siguientes figuras se muestran las gráficas de transmitancia de las películas de  $WO_3/FTO$  20 ml (fig. 5.4) y  $WO_3/FTO$  30 ml (fig. 5.5), que fueron tratadas por el método electroquímico en la modalidad de voltametría cíclica a 10, 300 y 600 ciclos, en solución de  $H_2SO_4$  al 0.001 molar, con la finalidad de conocer la respuesta electrocrómica de las películas.

Cuando la película es transparente la nombraremos como "fase clara" y cuando la película es de color azul la llamaremos "fase oscura", esto se describen con más detalle en la sección 5.7.

A las gráficas (5.1d)  $WO_3/FTO$  20 ml y (5.1e)  $WO_3/FTO$  30 ml, presentan ondulaciones en la región del infrarrojo; las ondulaciones también se aprecian en la gráficas (5.5d) 10 ciclos y (5.5e) 300 ciclos fase clara, mientras que sólo se observan en la grafica (5.4e) a 300 ciclos fase clara. En tanto que la grafica (5.4d) a 10 ciclos fase clara tiene unas ondulaciones marcadamente más suaves de la transmitancia.

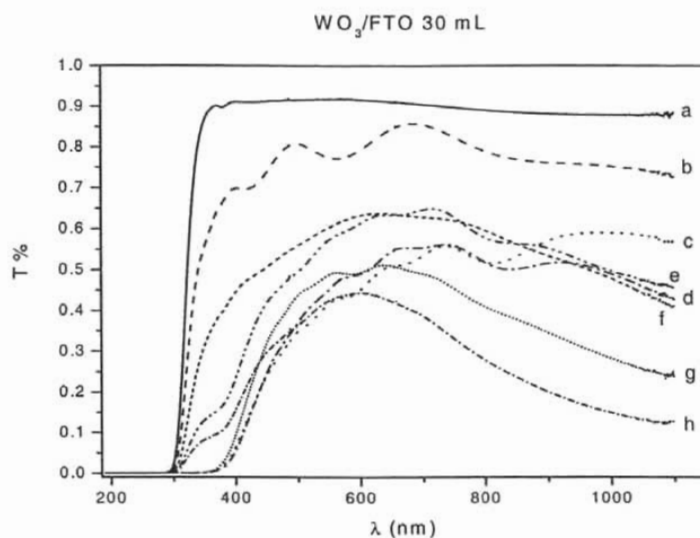
Cuando se hace tratamiento electroquímico a 600 ciclos fase clara las gráficas (5.4h) y (5.5h) se asemejan a un comportamiento de la película FTO, es decir, estas películas al ser tratadas se van degradando hasta quedar la película conductora de FTO, observándose mejor la gráficas (5.4f). Este efecto también se ve corroborado con los patrones de XRD, que se presentan a continuación.

En las gráficas (5.4f) y (5.5f), fase oscura, la transmitancia en la región del infrarrojo no presenta ondulaciones; como en las otras curvas, lo que se aprecia en las gráficas es la caída suave, en cambio para la región en el visible aun se observa transmitancia pero en un porcentaje menor que en las graficas (5.4c) y (5.5c).



Figura(5.4)

- a) Vidrio, b) FTO, c)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ , d) claro 10 ciclos, e) claro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos  
g) oscuro 10 ciclos, h) oscuro 300 ciclos.



Figura(5.5)

- a) Vidrio, b) FTO, c)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ , d) claro 10 ciclos, e) claro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos  
g) oscuro 10 ciclos, h) oscuro 300 ciclos.

donde las graficas (5.4) y (5.5) "a" corresponde a la transmitancia del vidrio, que sirve como referencia, las graficas (5.4) y (5.5) "a" es la transmitancia de FTO/vidrio, las graficas (5.4) y (5.5) "b" es la transmitancia de  $WO_3$ /FTO/vidrio, las graficas (5.4) y (5.5) "d" corresponden a la transmitancia de 10 ciclos fase clara, la "e" a 300 ciclos fase clara, la "f" a 600 ciclos fase clara, la "g" a 10 ciclos fase oscura, y la "h" a 300 ciclos fase oscura.

***Resumiendo los resultados principales de esta sección:***

- Para las películas de FTO su transmitancia promedio y su banda prohibida en el intervalo del 200 a 1100 nm para las soluciones de 20 y 30 ml es de 80 %. Mientras que para las películas electrocromicas  $WO_3$  alcanza un valor promedio de 50 % para ambas soluciones.
- En los espectros de transmitancia se observan fenómenos de interferencia en la región del visible. Las curvas de transmitancia de las películas de  $WO_3$ /FTO 20 ml y 30 ml figuras (5.4) y (5.5) fueron estudiadas por el método electroquímico en la modalidad de voltametría cíclica a 10, 300 y 600 ciclos.
- A los 10 ciclos la película  $WO_3$ /FTO, graficas (5.4d) y (5.5d), presenta una transmitancia promedio mayor de la película original (5.4c) y (5.5c), a los 300 ciclos (gráficas 5.4e y 5.5e) ha alcanzado una transmitancia mayor que la película inicial, mientras que a los 600, gráficas (5.4f) y (5.5f), el comportamiento de transmitancia es similar a la película de FTO, es decir, estas películas al ser cicladas se van degradando hasta quedar la película conductora de FTO (gráfica 5.4b). Este efecto también se comprobó con los patrones de XRD.
- Para nuestras películas de FTO (figura 5.2), el valor de brecha óptica es del orden de 4.25 eV y 4.32 eV, que resultan ser similares al reportado en [9], [11], [57], que están entre 4.2 a 4.6 eV. Mientras que para nuestras películas de  $WO_3$  y  $WO_3$ /FTO su brecha óptica esta entre 3.0 eV a 3.2 eV, figura (5.3), estos valores son similares a los reportados por Ozkan y Ahalapitiya [75], [76] que se encuentran entre 3.0 eV a 3.46 eV.

## 5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

### 5.3.1 PELÍCULAS DE FTO SOBRE VIDRIO

En la figura (5.6) se muestran los patrones obtenidos de XRD para las películas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) depositadas sobre vidrio; el análisis de estos patrones indica que las películas son policristalinas y comparando los valores con los de la tarjeta PDF # 21-1250 del *equipo XRD*, corresponde a una estructura de rutilo tetragonal. Estas películas presentan un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección (200); dicho patrón XRD es similar al reportado por Chopra et. al. [51].

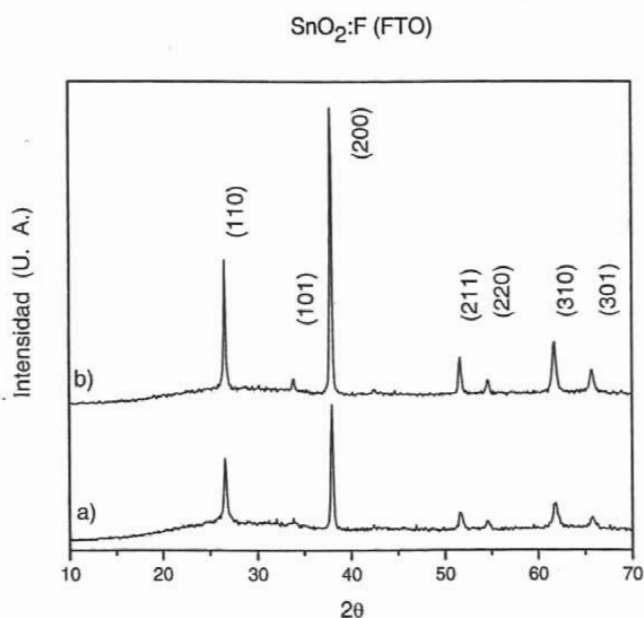


Figura (5.6)

Patrones de XRD de las películas de FTO: a) 20 y b) 30 ml de solución.

### 5.3.2 PELÍCULAS DE $\text{WO}_3$ SOBRE VIDRIO

En la figura (5.7a) se muestra el patrón de XRD típico obtenido para las películas de  $\text{WO}_3$  depositado sobre vidrio.

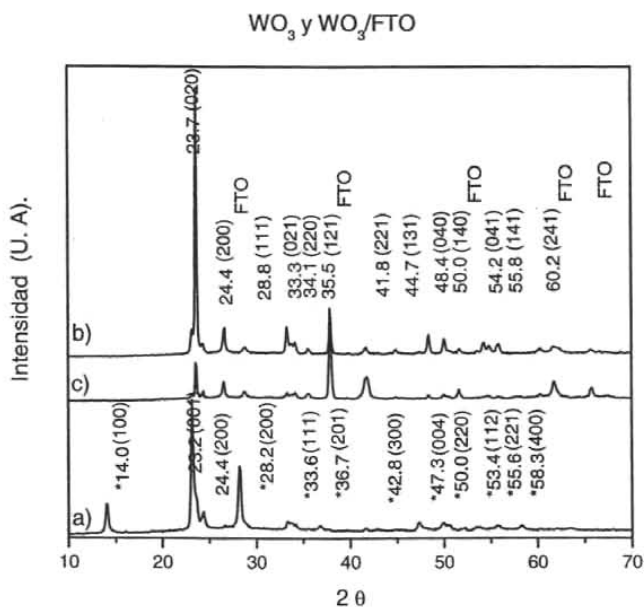


Figura (5.7)

Patrones de XRD de las películas de: a)  $\text{WO}_3$ , b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml; c)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml.

El análisis de estos patrones indica que las películas son de naturaleza policristalina; de acuerdo a la tarjeta PDF # 05-0363 se determina que corresponde a una estructura monoclinica, con un crecimiento preferencial en  $2\theta = 23.2^\circ$  dirección (001); del pico más característico y haciendo su deconvolución, muestra la presencia de 2 picos ver figura (5.8a), que pueden ser desplegados a  $2\theta = 23.193^\circ$  y que corresponde a la dirección (001), y  $23.64^\circ$  dirección (020), de acuerdo a la tarjeta PDF # 05-0363, esto implica que las películas tienen una estructura cristalina monoclinica. Sin embargo la presencia del pico  $2\theta = 14^\circ$  es un indicio de una estructura hexagonal, de acuerdo a la tarjeta PDF # 75-2187.

También Colbow et. al. [26], reportan para el mismo material una estructura amorfa y la evidencia de una estructura hexagonal en películas de  $\text{WO}_3$ .

Más recientemente en 1999, A. Antonia et. al. [77], presentan el espectro de XRD de una película de  $\text{WO}_3$  depositada sobre vidrio (cornig) a una temperatura de sustrato de  $80^\circ$  seguida por un calentamiento a  $465^\circ$ ; usando también el análisis de deconvolución del pico característico en el intervalo de  $23^\circ$  a  $24.5^\circ$  se muestra la presencia de 3 picos que son



desplegados a  $2\theta = 23.4^\circ$  (001),  $24^\circ$  (020) y  $24.2^\circ$  (200) con una orientación preferente en la dirección (200); estos valores corresponden a dos posibles estructuras cristalinas una ortorrómbica y una monoclinica, corroborando nuestros resultados obtenidos.

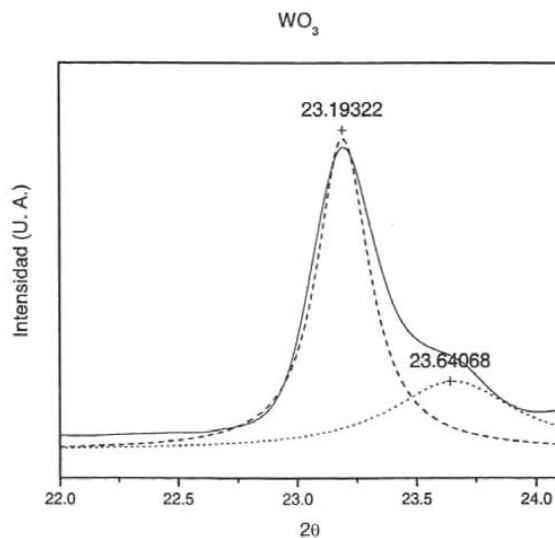


Figura (5.8)

Picos de deconvolución, al pico  $23.2^\circ$  de la película de  $\text{WO}_3$ , en la figura 5.7a.

### 5.3.3 PELÍCULAS DE $\text{WO}_3$ SOBRE FTO

En nuestro caso los patrones de XRD de las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml (figura 5.7b) sin tratamiento electroquímico, presentan un pico característico en  $2\theta = 23.7^\circ$  con un crecimiento preferencial en la dirección (001) que corresponde a una estructura ortorrómbica de acuerdo a la tarjeta PDF # 20-1324. Este pico es similar al encontrado en las películas de  $\text{WO}_3$  sobre vidrio en  $2\theta = 23.2^\circ$  en (001). Este espectro también exhibe dos picos secundarios en  $2\theta = 23.2^\circ$  (001) y  $24.4^\circ$  (200) que corresponden a una estructura monoclinica de acuerdo a la tarjeta PDF # 05-0363; aunque también la tarjeta reporta un pico en  $23.7^\circ$ , esto es similar a lo publicado por D. Crain et. al. Sin embargo al hacer un análisis de deconvolución espectral en  $2\theta = 23.7^\circ$ , éste no muestra estar formado por picos secundarios lo cual descarta la presencia de la estructura monoclinica.

El espectro de XRD de las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml figura (5.7c) sin tratamiento electroquímico, presenta un pico característico en  $2\theta = 23.7^\circ$  con un crecimiento preferencial en la dirección (001) que corresponde a una estructura ortorrómbica de acuerdo a la tarjeta PDF # 20-1324; haciendo un análisis de deconvolución espectral se obtienen dos picos en  $2\theta = 23.606$  con dirección (001) que corresponde a una estructura monoclinica y a  $2\theta = 23.706$  con dirección (020) que corresponde a una estructura ortorrómbica de acuerdo a la tarjeta PDF # 20-1324 (figura 5.7c).

De lo anterior podemos decir que las películas electrocromicas producidas a  $500^\circ\text{C}$  por la técnica de rocío pirolítico presentan dos estructuras una ortorrómbica y otra monoclinica en el mismo crecimiento, con resultado similar al reportado en la literatura [4,26,77].

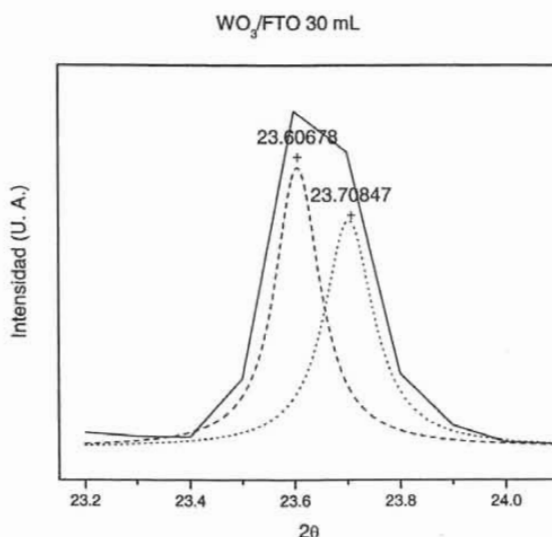


Figura (5.9)

Picos de deconvolución, al pico  $23.7^\circ$  de la película de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml, en la figura 5.7c.

Colbow et. al [4], obtienen para las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}/\text{vidrio}$  una estructura ortorrómbica, con un crecimiento preferencial en la dirección (020) y esto es corroborado también por el trabajo de D. Crain et. al, [26].

A. Antonia et. al. [77], identifican en el patrón de XRD, siguiendo un análisis de deconvolución espectral para las películas de WO<sub>3</sub>/FTO un pico característico en  $2\theta = 23.4^\circ$  teniendo un ancho característico  $2\theta = 23^\circ$  a  $24.5^\circ$  y una dirección preferencial (200). Ellos lo identificaron como formado por dos estructuras cristalinas una ortorrómbica  $23.4^\circ$  en la dirección (020) y una monoclinica en  $24.2^\circ$  en la dirección (200), resultados similares a lo encontrado en esta tesis.

### 5.3.4 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS DE XRD

#### a) PELÍCULA DE WO<sub>3</sub>/VIDRIO

En la tabla (5.3), se comparan los datos de la tarjeta PDF # 75-2187 hexagonal y el valor de los picos obtenidos para las películas de WO<sub>3</sub>/vidrio.

Tarjeta PDF#75-2187 Hexagonal	Tarjeta PDF#05-0363 Monoclínico	Este Trabajo WO <sub>3</sub> /vidrio	A. Antonia et. al.	
20	20	20	20	
<b>14</b>	----	<b>14</b>		
<b>22.7</b>	<b>23.174</b>	<b>23.2</b>	<b>23.192</b>	<b>23.4</b>
----	<b>23.630</b>		<b>23.640</b>	<b>23.4</b>
<b>24.374</b>	<b>24.420</b>	<b>24.4</b>		<b>24.2</b>
28.217	28.69	28.2		
33.611	33.652	33.6		
36.573	35.48	36.7		
42.893	43.08	42.8		
46.54	46.113	47.3		
49.947	50.077	50		
53.229	53.648	53.4		
55.568	55.805	55.8		
58.335	58.335	58.3		

Tabla (5.3)

Se presenta la tabla de la estructura Hexagonal y Monoclínico así como los valores de los picos obtenidos

Del análisis de deconvolución, de los valores obtenidos y del trabajo de Antonia podemos decir que los picos encontrados en los ángulos  $2\theta = 23.2^\circ$ ,  $23.7^\circ$  y el pico  $2\theta = 14^\circ$  para las películas  $WO_3$  corresponden a una estructura monoclínica y hexagonal respectivamente.

#### b) PELÍCULA DE $WO_3/FTO$ A 20 y 30 ml

En la tabla (5.4), se comparan los datos de la tabla PDF # 20-1324 ortorrómbica y tarjeta PDF # 05-0363 monoclínica como los valores de los picos obtenidos para las películas de  $WO_3/FTO$  20 ml y  $WO_3/FTO$  30 ml.

Tarjeta PDF#20-1324 Ortorrómbico	Tarjeta PDF#05-0363 Monoclínico	Este Trabajo $WO_3/FTO$ 20ml	Este Trabajo $WO_3/FTO$ 30 ml	A. Antonia et. al.	
$2\theta$	$2\theta$	$2\theta$	$2\theta$	$2\theta$	
<b>23.082</b>	<b>23.174</b>	<b>23.2</b>	<b>23.2</b>		
----	<b>23.63</b>	----	<b>23.7</b>		
<b>23.707</b>	----	<b>23.7</b>		<b>23.606</b>	
<b>24.098</b>	----	----	----	<b>24.0</b>	<b>24.0</b>
----	<b>24.42</b>	<b>24.4</b>	<b>24.4</b>		<b>24.2</b>
28.775	28.69	28.8	28.8		
33.33	33.356	33.3	33.3		
34.021	34.236	34.1	34.1		
35.524	35.48	35.5	35.5		
41.523	41.543	41.8	41.8		
44.879	44.832	44.7	44.7		
48.43	48.402	48.4	48.4		
50.077	50.070	50	50		
54.301	54.336	54.2	54.2		
55.842	55.805	55.8	55.8		
60.240	60.110	60.2	60.2		

Tabla (5.4)

Se presentan las tablas de las estructuras Ortorrómbica y Monoclínica, así como los valores obtenidos en las películas.

Del análisis de deconvolución del trabajo de Antonia y de la comparación de los datos presentados en la tabla (5.4), podemos decir que los picos encontrados en los ángulos  $2\theta = 23.2^\circ$  y  $24.4^\circ$  corresponden a una estructura monoclinica y el pico  $2\theta = 23.7^\circ$  a una estructura ortorrómbica para las películas  $WO_3/FTO$  20 ml y 30 ml, y por lo tanto podemos concluir que existe una estructura ortorrómbica y la evidencia de una estructura monoclinica en la película.

### 5.3.5 PELÍCULAS DE $WO_3/FTO$ TRATADAS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

En las figuras (5.10) y (5.11) se muestran los patrones obtenidos de XRD de la película electrocromica de  $WO_3/FTO$  tratada por el método electroquímico en la modalidad de voltametría cíclica. Las películas presentan siempre una estructura ortorrómbica de acuerdo tarjeta PDF # 20-1324 desde 10 hasta 300 ciclos, con una orientación preferencial a lo largo de la dirección (020). A 600 ciclos el patrón de XRD presenta una orientación preferencial a lo largo de la dirección (200) que corresponde a la película de  $SnO_2:F$  (FTO).

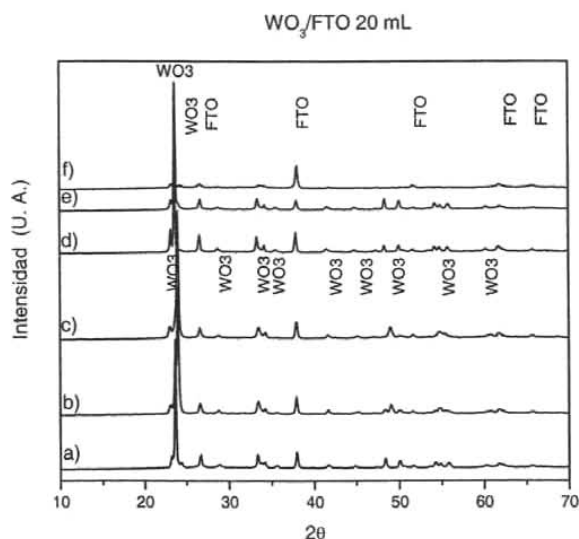


Figura (5.10)

Patrones de XRD de las películas electrocromicas a)  $WO_3/FTO$  20 ml, b) claro 10 ciclos, c) oscuro 10 ciclos, d) claro 300 ciclos, e) oscuro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos tratadas por método electroquímico.

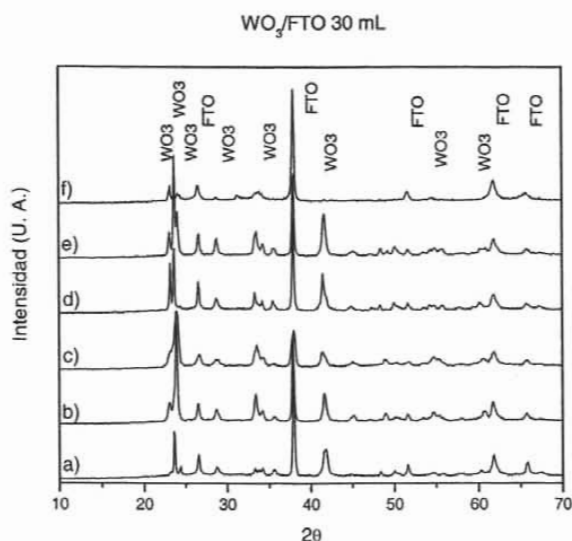


Figura (5.11)

Patrones de XRD de las películas electrocromáticas a)  $WO_3/FTO$  30 ml, b) claro 10 ciclos, c) oscuro 10 ciclos, d) claro 300 ciclos, e) oscuro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos tratadas por método electroquímico.

#### **Resumiendo los resultados de XRD tenemos:**

- Las películas de FTO son policristalinas y corresponden a una estructura de rutilo tetragonal con orientación preferencial en la dirección (200); estos resultados son similares a los reportados por Chopra et al. [51].
- Para las películas  $WO_3/VIDRIO$  son policristalinas con estructura monoclinica con una orientación preferencial en la dirección (100); sin embargo tenemos evidencias de una estructura hexagonal; similarmente Colbow et. al. [26], reportan una estructura amorfa y también la evidencia de una estructura hexagonal.
- Las películas de  $WO_3/FTO$  20 ml sin tratamiento electroquímico son policristalinas con estructura ortorrómbica con una orientación preferencial en la dirección (001); Colbow et. al [4] y D. Crain et. al [26] reportan también la estructura ortorrómbica; sin embargo

de un análisis de deconvolución espectral en  $2\theta = 23.7^\circ$ , no muestra estar formado por picos secundarios lo cual descarta la presencia de la estructura monoclinica. Las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml son policristalinas con estructura ortorrómbica y usando la técnica de deconvolución espectral muestran la presencia de una estructura monoclinica. Resultados similares reportan A. Antonia et. al. [77].

- De lo anterior se concluye que las películas electrocromicas presentan dos estructuras, una ortorrómbica y otra monoclinica en el mismo crecimiento, con resultado similar al reportado en [4,26,77].
- Las películas  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 y 30 ml tratadas por el método de voltametría cíclica presentan una estructura ortorrómbica con una orientación inicial preferente en la dirección (020) entre los 10 y 300 ciclos y una orientación preferencial en la dirección (200) en los de 600 ciclos. Esto implica que las películas  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  han tenido una recristalización.

#### 5.4 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

Para obtener la información estructural de las películas electrocromicas por difracción electrónica, es necesario considerar la ecuación de la constante de cámara, la cual se puede obtener a partir de la geometría del eje del sistema óptico y del plano de la imagen formada en el microscopio electrónico, con relación al eje del vector de onda incidente y el vector de red recíproca. Aquí se supone que el eje óptico y el vector de onda son paralelos.

De la ley de Bragg, se sabe que el ángulo de Bragg está dado por:

$$\theta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \quad (5.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones ( $\lambda = 0.0037\text{\AA}$  para una energía de 100 kV),  $d$  es el espaciamiento interplanar.

Ya que en difracción de electrones los ángulos de Bragg son pequeños ( $1^\circ$ ), se puede hacer la siguiente aproximación:

$$\frac{\lambda}{d} = \tan(2\theta) = \frac{R}{L} \quad (5.2)$$

De esta aproximación, se encuentra que la constante de cámara  $L$  es:

$$L = \frac{Rd}{\lambda} \quad (5.3)$$

$L$  relaciona la distancia  $R$  medida de la microfotografía con la distancia “ $d$ ” de los planos cristalinos (“anillos”).

Para determinar la constante de cámara hay que usar los estándares de los materiales policristalinos cuyos parámetros son conocidos; como ejemplo están los del oro, plata, aluminio, etc. En nuestro caso utilizamos como estándar una película de oro, obteniendo la constante de cámara de 51.39 mm x Å, para una energía de 100 kV y una  $\lambda$  de 0.0037Å.

Este valor de  $L$  se introduce en el programa “process diffraction” (János L. Lábár [78]) realizado para la caracterización de películas policristalinas.

Los patrones de difracción de las películas de  $WO_3$  sobre vidrio corresponden a la estructura hexagonal y monoclinica que son iguales a los obtenidos por DRX (figura 5.7a).

#### **Resumiendo los resultados de TEM:**

- Los patrones de difracción de las películas  $WO_3$ /Vidrio, confirman la estructura hexagonal y también la estructura monoclinica encontrados en los patrones de XRD (figura 5.7a).
- Para las películas de  $WO_3$ /FTO a 20 ml se confirmó la estructura ortorrómbica hallada por XRD (figura 5.7b), también se determinó una estructura monoclinica de la cual sólo se tenían evidencias en los patrones de XRD y que la técnica de deconvolución había descartado.
- En tanto que para las películas de  $WO_3$ /FTO a 30 ml se encuentran ambas estructuras ortorrómbica y monoclinica como ya se había determinado con XRD (figura 5.7c), TEM permitió discernir cual de las dos estructuras es la que predomina, siendo ésta la ortorrómbica.
- Esta técnica corrobora los resultados encontrados por XRD.

Los resultados de este análisis se presentan en las figuras (5.12, 5.13, 5.14) y tablas (5.5, 5.6 y 5.7).



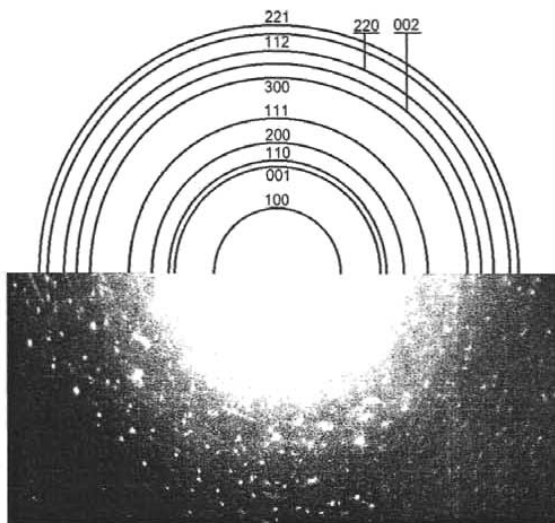


Figura (5.12)

Patrón de difracción de la película de  $\text{WO}_3$  sobre vidrio

Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#75-2187 Hexagonal	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#05-0363 Monoclínico	Este Trabajo $\text{WO}_3$	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#75-2187 Hexagonal	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#05-0363 Monoclínico	Este Trabajo $\text{WO}_3$	Direcciones Hexagonal
2 $\theta$	2 $\theta$	2 $\theta$	d(Å)	d(Å)	d(Å)	hkl
<b>14</b>	-----	<b>14</b>	<b>6.325</b>	-----	<b>6.257</b>	<b>100</b>
<b>22.789</b>	<b>23.174</b>	<b>23.2</b>	<b>3.899</b>	<b>3.853</b>	<b>3.866</b>	<b>001</b>
<b>24.374</b>	<b>23.630</b>	<b>24.4</b>	<b>3.651</b>	<b>3.762</b>	<b>3.653</b>	<b>110</b>
28.217	28.69	28.2	3.162	3.109	3.161	200
33.611	33.356	33.6	2.666	2.684	2.662	111
42.893	41.543	42.8	2.108	2.172	2.107	300
46.54	48.402	47.3	1.951	1.879	1.964	002
49.947	50.07	50	1.825	1.820	1.85	220
53.229	54.336	53.4	1.720	1.687	1.719	112
55.568	55.805	55.8	1.653	1.646	1.658	221

Tabla (5.5)

Se presentan las tablas de la estructura hexagonal y monoclínica con respecto al ángulo  $2\theta$  y la distancia interplanar, así como nuestros valores obtenidos en las películas, con sus respectivas direcciones.

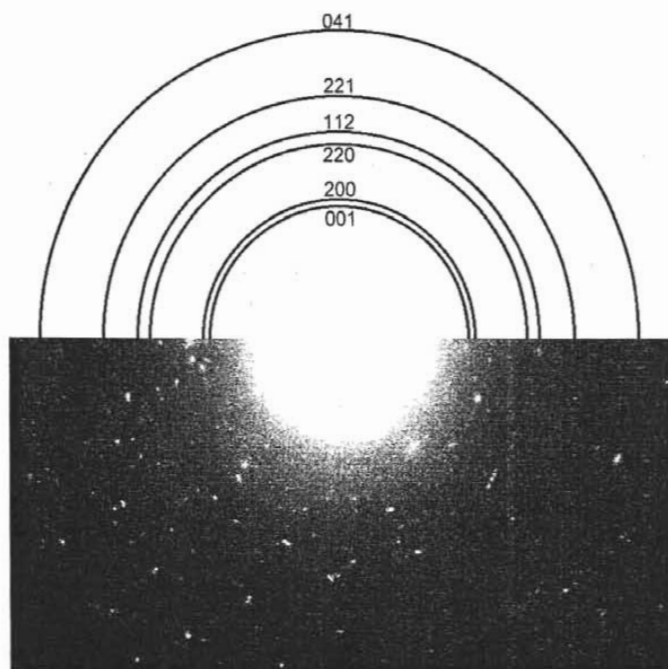


Figura (5.13)

Patrón de difracción de la película de  $\text{WO}_3$  sobre FTO 20 ml.

Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#20-1324 Ortorrómico	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#05-0363 Monoclínico	Película de $\text{WO}_3/\text{FTO}$	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#20-1324 Ortorrómico	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#05-0363 Monoclínico	Película de $\text{WO}_3/\text{FTO}$	Direcciones Ortorrómico
$2\theta$	$2\theta$	$2\theta$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	hkl
23.082	23.174	23.2	3.853	3.835	3.866	001
24.098	24.420	24.4	3.692	3.642	3.678	200
34.021	34.236	34.1	2.633	2.617	2.629	220
35.524	35.480	35.5	2.525	2.528	2.487	112
41.523	41.543	41.8	2.173	2.172	2.122	221
54.301	54.336	54.2	1.688	1.687	1.667	041

Tabla (5.6)

Se presentan las tablas de las estructuras Ortorrómica y Monoclínica, así como los valores obtenidos en la película de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml.

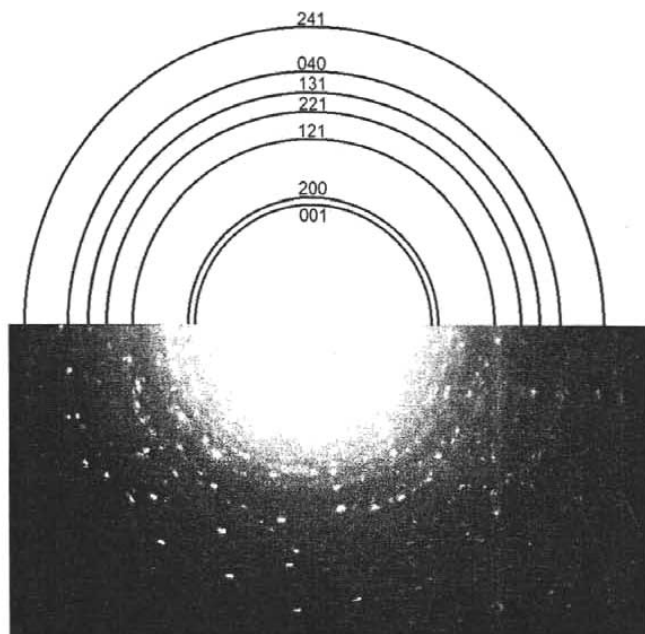


Figura (5.14)

Patrón de difracción de la película de  $\text{WO}_3$  sobre FTO 30 ml.

Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#20-1324 Ortorrómico	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#05-0363 Monoclínico	Película $\text{WO}_3/\text{FTO}$	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#20-1324 Ortorrómico	Tarjeta $\text{WO}_3$ PDF#05-0363 Monoclínico	Película $\text{WO}_3/\text{FTO}$	Direcciones Ortorrómico
$2\theta$	$2\theta$	$2\theta$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	hkl
23.082	23.174	23.2	3.853	3.835	3.866	001
24.098	24.420	24.4	3.692	3.642	3.656	200
35.524	35.480	35.5	2.525	2.528	2.518	121
41.523	41.543	41.8	2.173	2.172	2.199	221
44.879	44.832	44.7	2.018	2.02	2.016	131
48.43	48.402	48.4	1.873	1.879	1.850	040
60.240	60.110	60.2	1.535	1.538	1.572	241

Tabla (5.7)

Se presentan las tablas de las estructuras ortorrómica y monoclínica, así como los valores obtenidos en la película de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml.

## 5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

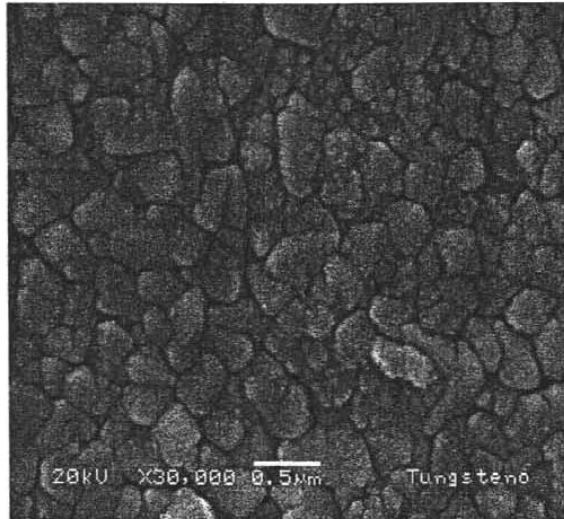


Figura (5.15)  
WO<sub>3</sub>/Vidrio

La figura 5.15 muestra la micrografía de SEM de la película de WO<sub>3</sub> sobre vidrio; es homogénea con tamaño de grano del orden de 0.4 μm, morfologías irregulares. Las películas son de baja porosidad intergranular. La distribución es bimodal con tamaño promedio para las mayores del orden de 0.6 μm y para las menores de 0.1 μm.

Cabe destacar que las películas están formadas de granos y en algunos casos está conformada por partículas de tamaño promedio menor a de 1 μm.

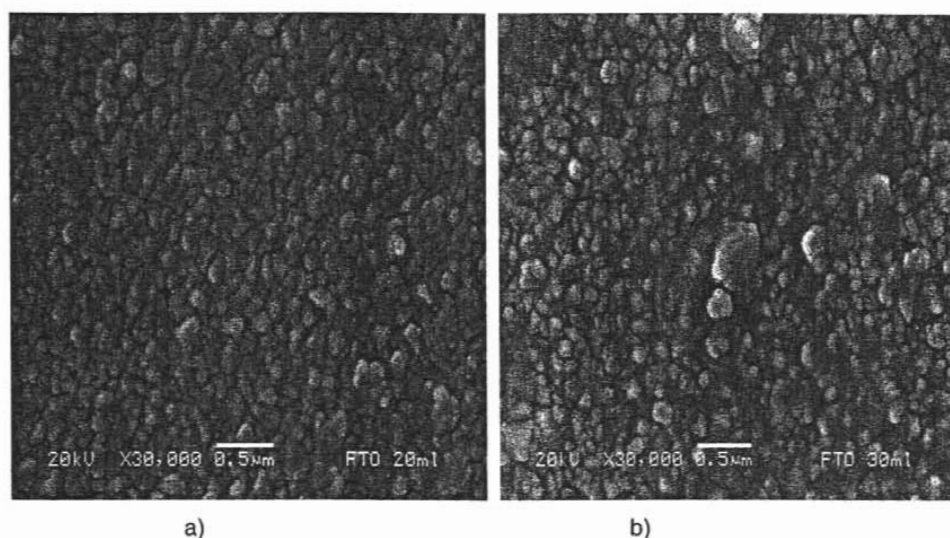


Figura (5.16)

a) FTO 20 ml/Vidrio, b) FTO 30 ml/Vidrio

En las micrografías obtenidas por SEM del soporte de FTO 20 ml/vidrio y FTO 30 ml/vidrio (figuras 5.16a y 5.16b) se observa, en ambos casos que las películas muestran superficies rugosas constituidas por partículas de forma irregular; sin embargo para el caso de 20 ml el tamaño de partícula es más uniforme y la superficie es más regular que para el caso de 30 ml. En el primer caso el tamaño de partícula es del orden de  $0.25\ \mu\text{m}$  en tanto que para la de 30 ml destacan las partículas menores a  $0.5\ \mu\text{m}$ .

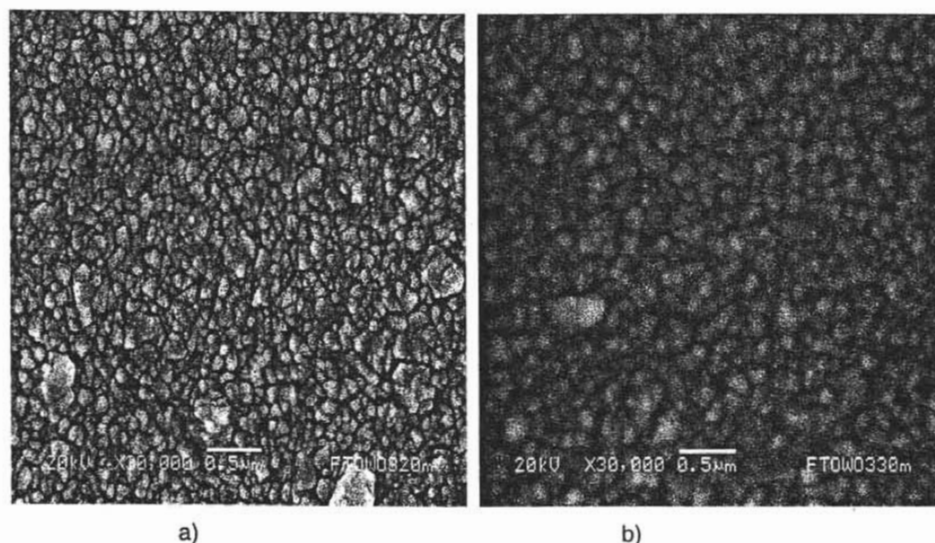


Figura (5.17)

a)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml, b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml.

La figura 5.17a corresponde a la película de  $\text{WO}_3$  depositada sobre soporte de FTO a 20 ml. Para este caso la película tiene una superficie constituida por granos con morfología similar a la del soporte y tamaño de grano promedio menor al  $0.2 \mu\text{m}$ . La figura 5.17b corresponde a la película de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 30 ml; los granos están medio definidos, la película es continua, menos uniforme y medio regular. Al comparar ambas imágenes se pueden apreciar cambios en la superficie y presentan rugosidades diferentes.

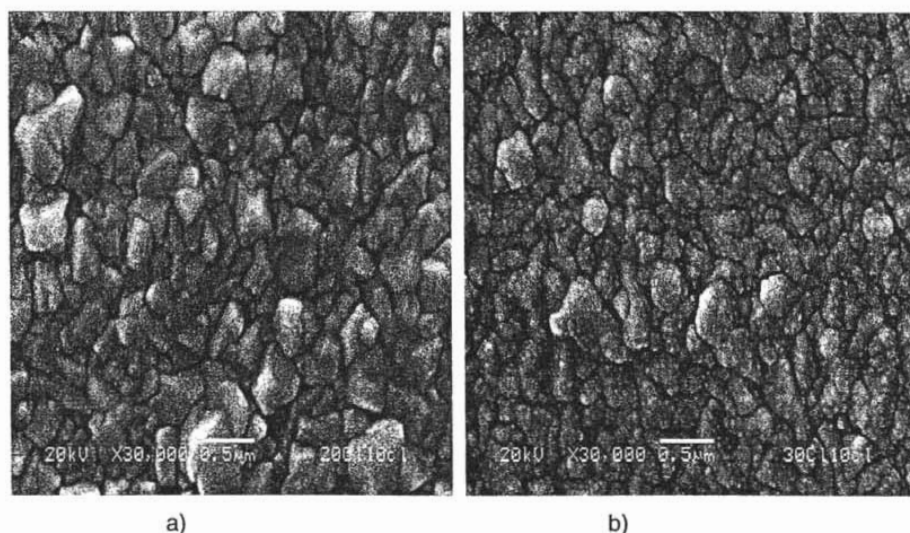


Figura (5.18)

a)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml, b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml fase clara 10 ciclos

Después del tratamiento electroquímico a 10 ciclos, en las películas de  $\text{WO}_3$  crecidas en soporte de FTO 20 ml y 30 ml ( figuras 5.18a y b respectivamente), se aprecia un aumento en el tamaño de grano de las partículas y las morfologías siguen siendo irregulares. Para el primer caso se obtienen granos con tamaño a  $0.6 \mu\text{m}$ , en tanto que para el segundo caso la superficie es más regular y compacta, con tamaño de grano menor a  $0.5 \mu\text{m}$ . Para ambos casos se aprecia que los huecos entre granos se llenan con partículas de menor tamaño de  $\text{WO}_3$ .

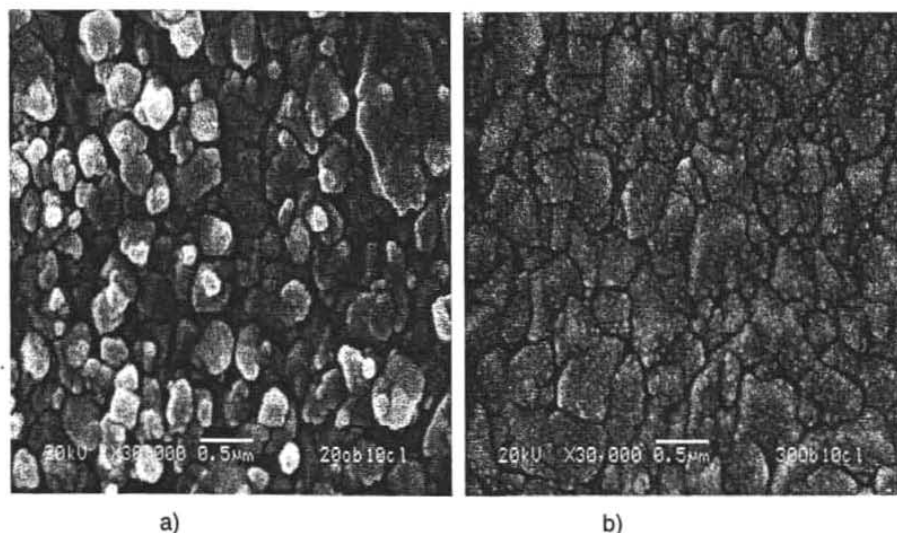


Figura (5.19)

a)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml, b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml fase oscura 10 ciclos.

En las figuras 5.19a y b, se aprecian las películas con coloración. Los cambios son muy significativos para el primer caso, donde se aprecia una distancia entre granos que es mayor a la fase clara. Lo mismo ocurre para el segundo caso, donde la distancia intergranular es mayor que para el caso denominado claro. Es de notarse también que en la figura (5.19a) se observan contrastes diferentes, pueden deberse a que todos los granos claros presentan la misma cara cristalográfica frente al haz.



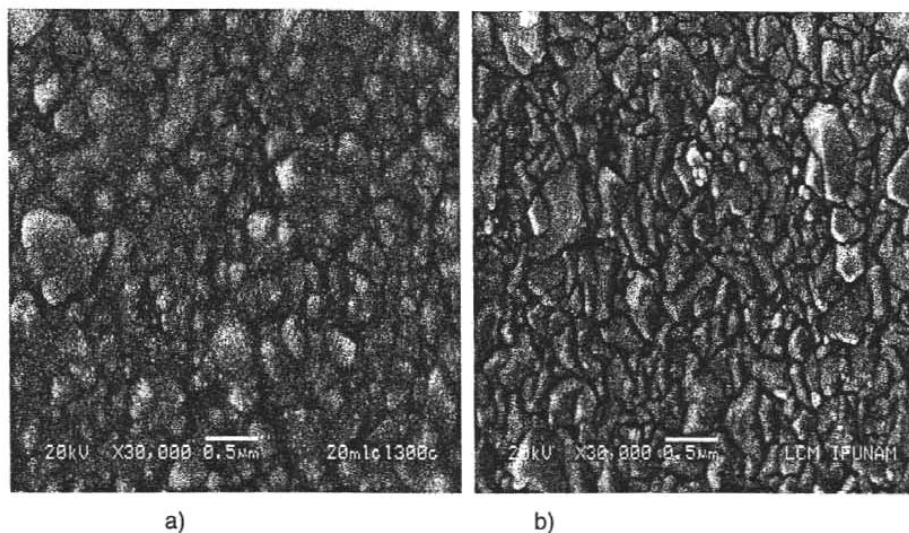


Figura (5.20)

a)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml, b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml fase clara 300 ciclos.

En las imágenes obtenidas de las muestras de las películas  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 300 ciclos, a 20 ml y 30 ml, fase transparente (figuras 5.20a y b) muestran cambios muy drásticos respecto al caso de 10 ciclos; el tamaño de partícula es menor para ambos casos y la morfología de las partículas también cambia aunque siguen siendo irregulares. En el caso “a” se aprecia una disminución muy significativa en el tamaño de grano, la gran mayoría es menor a  $0.2 \mu\text{m}$  y los espacios intergranulares son muy variados. Para el caso “b” los granos adquieren formas alargadas puede ser consecuencia de la dirección preferencial durante el ataque electroquímico; el espaciado intergranular es del orden de  $0.15 \mu\text{m}$ , pero uniforme con respecto al caso “a”.

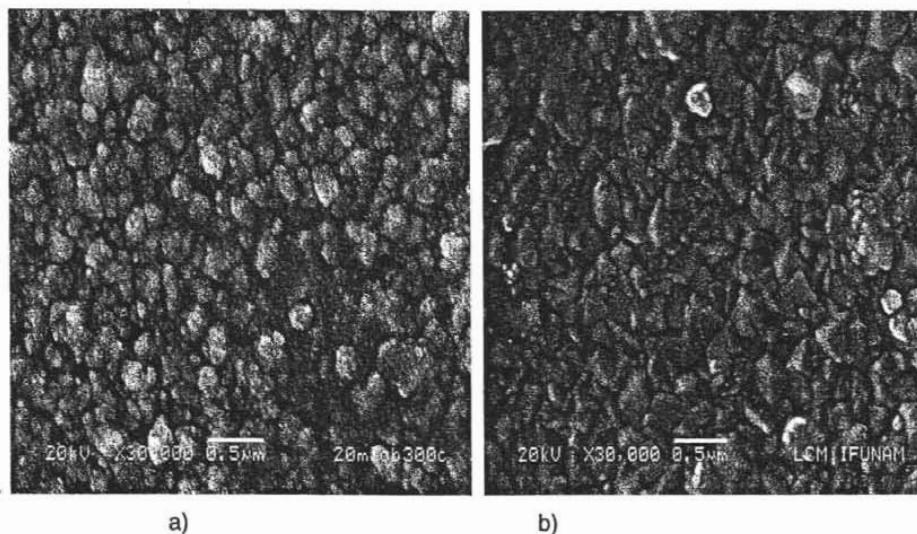


Figura (5.21)

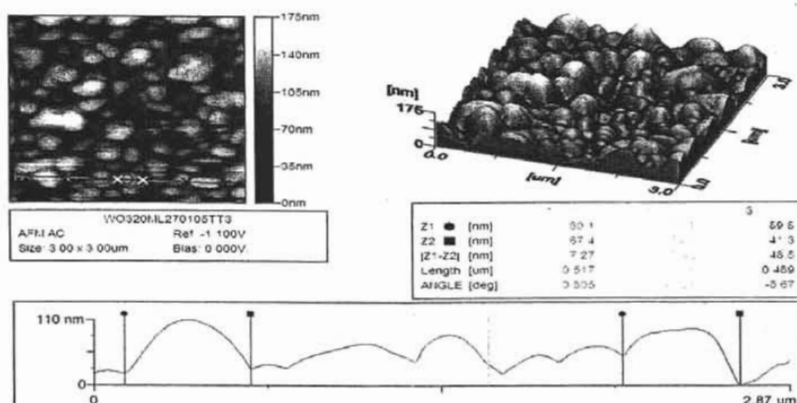
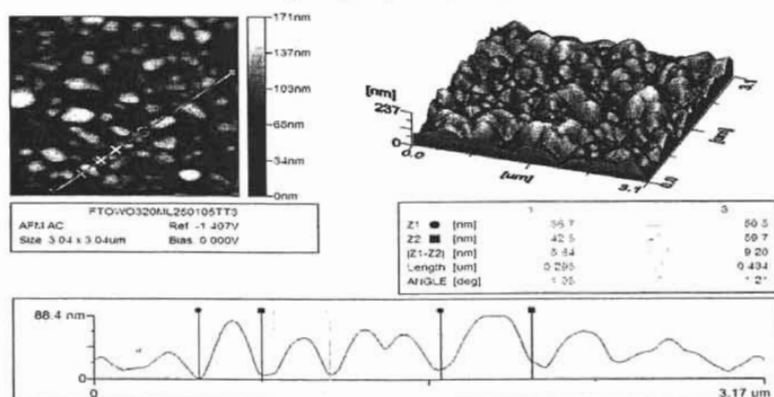
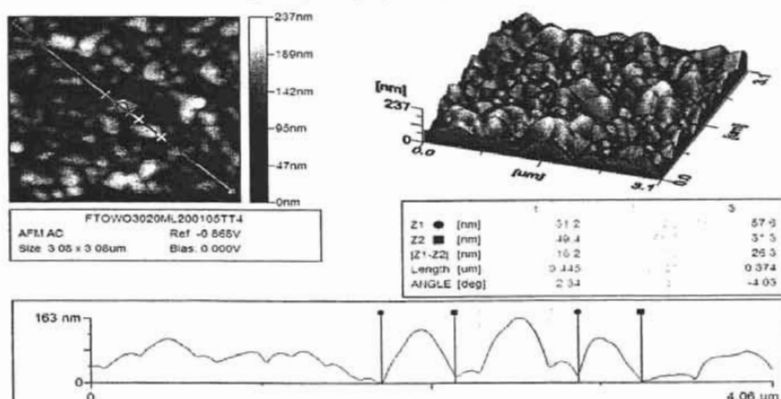
a)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml, b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml fase oscura 300 ciclos.

Las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  de 20 y 30 ml denominadas oscuras a 300, ciclos (figuras 5.21a y b) presentan características similares a las del caso anterior, pero existen grandes diferencias en cuanto a sus características respecto al caso de 10 ciclos. El tamaño de grano se reduce considerablemente ( $0.08 \mu\text{m}$ ) y el espaciado intergranular es muy variado. En el caso "b" destaca el espaciado intergranular ( $0.15 \mu\text{m}$ ) muy pequeño lo cual hace ver a la película más uniforme.

**Resumiendo resultados más importantes obtenidos por SEM:**

- Para las películas de  $\text{WO}_3/\text{Vidrio}$  se formó una película homogénea con tamaño de grano de  $0.4 \mu\text{m}$  conformadas por partículas del orden de una  $1 \mu\text{m}$ , (figura 5.15), en tanto que las películas de FTO a 20 y 30 ml forman una superficie rugosa; sin embargo en el caso de 20 ml el tamaño de la partícula es más uniforme.
- En las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 20 y 30 ml se destaca la influencia del soporte en el hábito de crecimiento; está constituida por granos con morfologías similares al del soporte y de tamaño menor a  $0.6 \mu\text{m}$ ; después del tratamiento electroquímico de 10 ciclos, fase clara, las morfologías siguen siendo similares pero el tamaño de grano aumentó en ambos casos se aprecian huecos entre los granos llenados por partículas de menor tamaño.
- En las películas de 20 y 30 ml a 10 ciclos con coloración los cambios son significativos; la distancia entre granos es mayor con respecto a la fase clara observándose una tendencia de un aumento de tamaño para el caso de 20 ml y una disminución para el 30 ml.
- Las imágenes de las películas  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 300 ciclos, a 20 ml y 30 ml, fases clara y oscura con respecto al caso de 10 ciclos muestran que el tamaño de grano es menor y la morfología cambia, mientras que para el caso de 30 ml adquieren formas alargadas y los espacios intergranulares aumentan de tamaño.

## 5.6 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Figura (5.22) WO<sub>3</sub>/VidrioFigura (5.23) a) WO<sub>3</sub>/FTO 20 mlFigura (5.23) b) WO<sub>3</sub>/FTO 30 ml.

Las imágenes por AFM en el modo de contacto intermitente, muestra el depósito con mas detalle de los granos crecidos tanto en el soporte de vidrio como el de FTO. Las micrografías de AFM obtenidas de las películas de  $\text{WO}_3$  sobre vidrio (figura 5.22) tienen un comportamiento homogéneo y uniforme con tamaño de grano del orden de ( $0.4 \mu\text{m}$ ) y de buena compactación.

En las figuras (5.23a) y (5.23b) se muestran las micrografías de AFM donde se aprecian películas de  $\text{WO}_3$  crecidas sobre soporte de FTO. En ambos casos se aprecia la influencia del soporte en el crecimiento de las películas de  $\text{WO}_3$ , al igual que lo observado en las imágenes de SEM, pero en el caso de 30 ml figura (5.24b) se obtiene una película más homogénea en cuanto al tamaño de grano pero menos uniforme en cuanto al arreglo que toman los granos sobre el sustrato, es decir, con espacios entre granos menor que para el caso de 20 ml.

Las microfotografías de AFM obtenidas a las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  que fueron tratadas por el método electroquímico muestran comportamiento similar a lo observado en las imágenes de SEM.

## 5.7 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

De las pruebas de voltametría cíclica (VC), en las muestras de películas de  $\text{WO}_3$  obtenidas por rocío pirolítico sobre vidrio (soporte no conductor), no hemos detectado fenómenos de electrocromismo; esto ya se esperaba dado que éstos están asociados directamente a la inserción o extracción de cargas provenientes de un medio conductor (película de FTO) con condiciones específicas externas a la muestra.

Para nuestros estudios analizamos las muestras electrocromicas  $\text{WO}_3$  sobre películas conductoras FTO sometidas a diferentes ciclos y a una velocidad de barrido  $600 \text{ mV/min}$ . De las cuales se obtuvieron para el caso de 10 ciclos 10 gráficas, en forma análoga para los casos de 300 y 600 ciclos se obtuvieron el número equivalente (300 y 600) de gráficas, pero por cuestiones de espacio y claridad sólo reportamos la del inicio, la final e intermedias. El efecto acumulado del proceso de ciclado se manifiesta en un aumento o disminución en el área encerrada por la curva y por el desplazamiento de las posiciones de los máximos y mínimos, lo cual da información de los procesos electroquímicos.

Bohke y colaboradores del CNRS [79, 80, 81] han reportado que los cambios en la coloración de la película  $\text{WO}_3$  obtenidas en condiciones similares a nuestras películas pueden ser asociados también a la inserción/extracción del catión hidrógeno.

En las figuras (5.24), (5.25) y (5.26) se muestran los voltamogramas obtenidos para las películas de  $\text{WO}_3$  a 10, 300 y 600 ciclos, que se correlacionan con la inserción/extracción de cargas y que corresponde a la coloración y/o aclaramiento de la película.

La curva clásica de potencial vs densidad de corriente (J-V) es la consecuencia directa de la rapidez de reacción electroquímica.

En el primer ciclo voltametría de las muestras de 20 y 30 ml en los experimentos de 10 ciclos (gráficas 5.24a y b curvas con coloración negra), se observa una baja densidad de corriente (J) la cual está asociada a una baja coloración en la película  $\text{WO}_3$ , alcanzando su mínimo en -850 mV. Para los siguientes ciclos se observa que tanto la densidad de corriente se incrementa y por ende su coloración; esto corresponde al mínimo en la curva, y posteriormente estos mínimos se desplazan hacia los valores del primer ciclo (gráficas 5.26a y b). Bohke y colaboradores [79, 80, 81] correlacionan este fenómeno con una rápida difusión de electrones a través del  $\text{WO}_3$  durante los ciclos ó a la hidratación de la película en contacto con la solución.

Considerando en particular las muestras de 20 y 30 ml en el experimento de 300 ciclos (figuras 5.25a y b) en un ciclo completo se pueden identificar diferentes etapas, cuando el potencial desciende de positivo a negativo, se identifican 2 reacciones electroquímicas que están asociadas a un cambio abrupto en la coloración de la película; la primera reacción II (primer mínimo) está correlacionada con los primeros indicios de oscurecimiento y el segundo mínimo III (cuyo valor promedio está alrededor de -700 mV, (ver tabla 5.8), corresponde con al comienzo de la coloración en forma. Estas dos reducciones corresponden a la formación del tungsteno bronce hidrogenoide ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) [79,80,81]:



La presencia de los dos primeros mínimos II y III en la curva durante el proceso de reducción también han sido observado por Bohnke [82] preparando películas de  $\text{WO}_3$  por el método de reducción anódica, utilizando tungsteno (W) y lo atribuye a la inserción iones  $\text{H}^+$  en la película de  $\text{WO}_3$ . En la segunda etapa II los iones hidratados  $\text{H}^+$  están adheridos a la superficie de la película  $\text{WO}_3$  ó pueden estar también inmersos en los poros del  $\text{WO}_3$ , y en el tercera etapa III los iones hidratados  $\text{H}^+$  presentes en la solución migran hacia la película de  $\text{WO}_3$ .

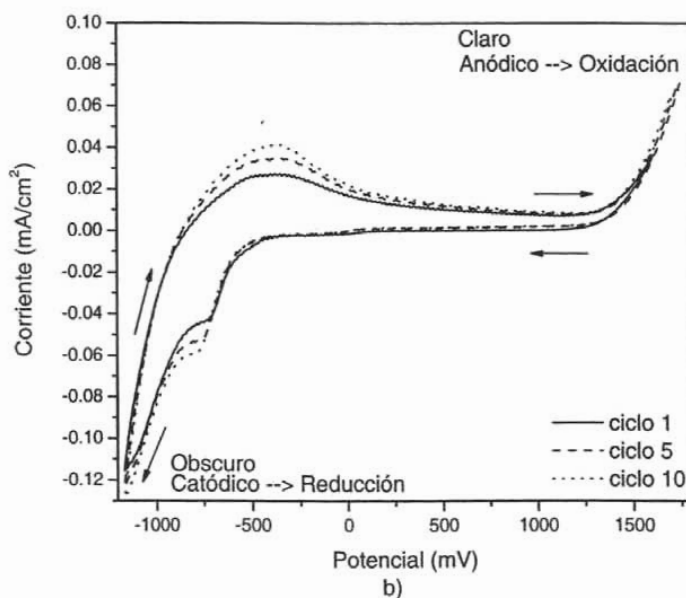
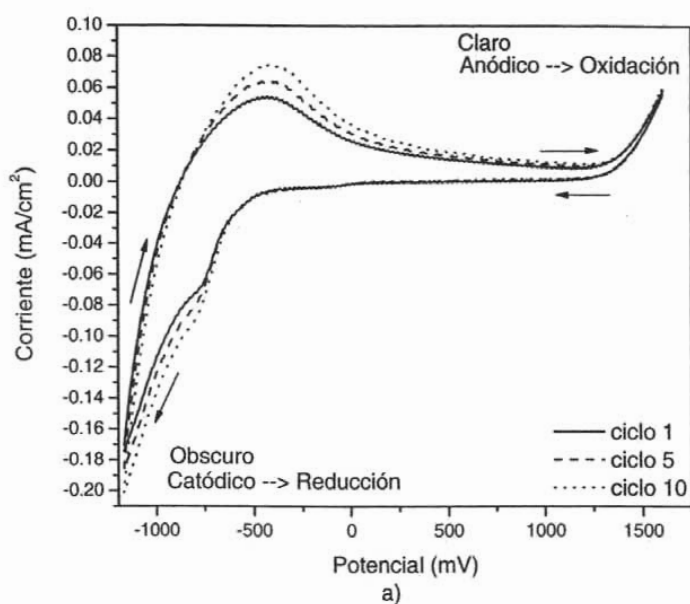


Figura (5.24)

WO<sub>3</sub>/FTO 20 ml a 10 ciclos y b) WO<sub>3</sub>/FTO 30 ml a 10 ciclos.

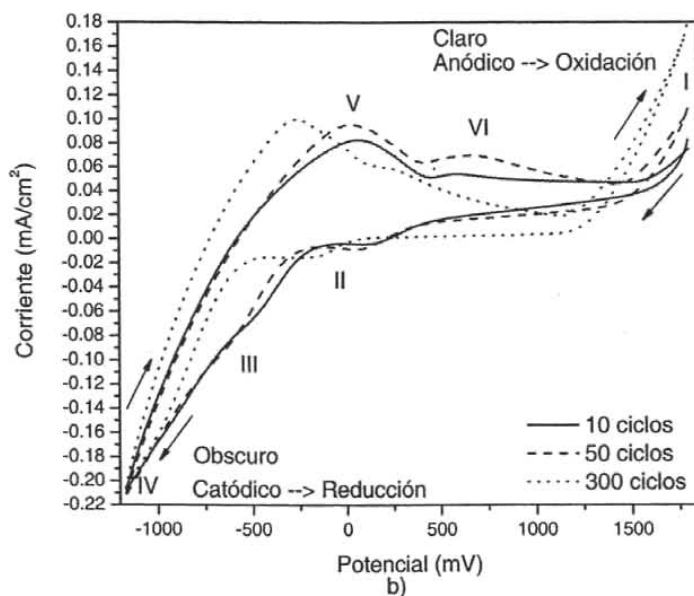
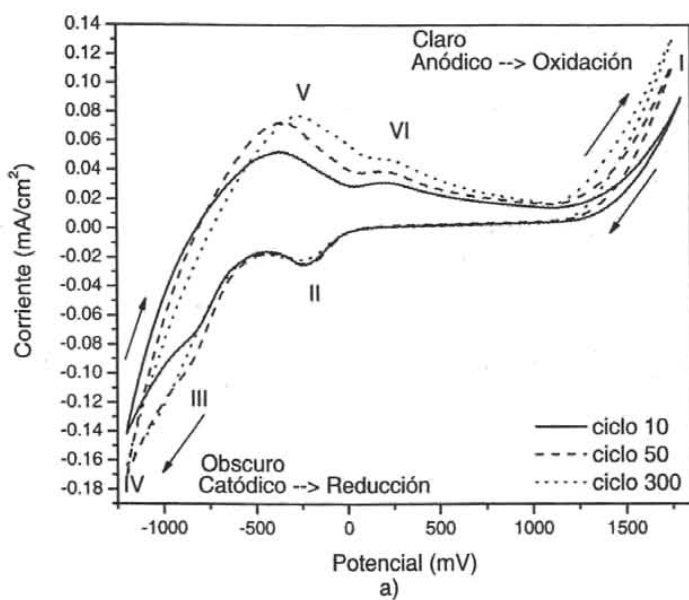


Figura (5.25)

$\text{WO}_3/\text{FTO}$  20 ml a 300 ciclos y b)  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  30 ml a 300 ciclos.



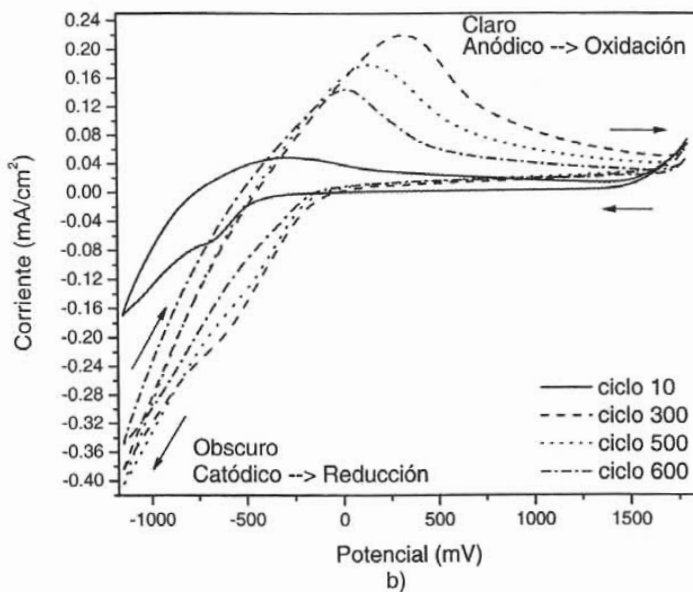
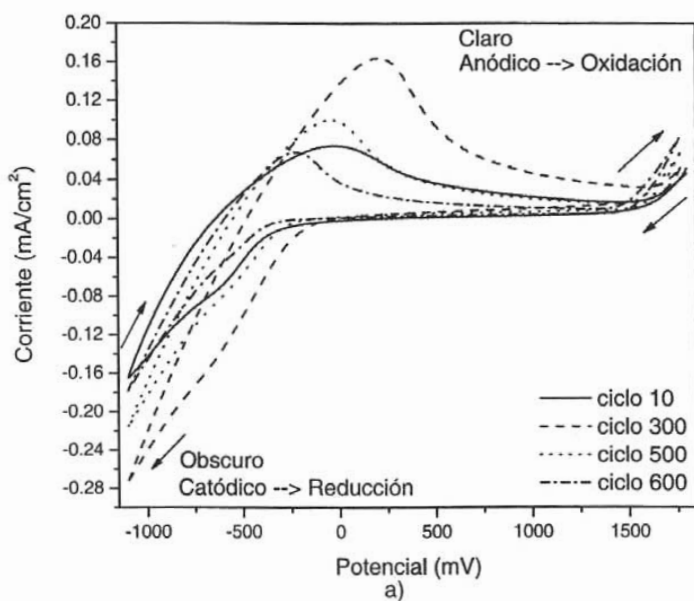


Figura (5.26)

WO<sub>3</sub>/FTO 20 ml a 600 ciclos y b) WO<sub>3</sub>/FTO 30 ml a 600 ciclos.

El momento en que alcanza la cuarta etapa (IV) del ciclo, mínimo en la curva (5.25a y b), el potencial negativo, corresponde al pico de máxima corriente catódica  $I_c$  (ver tabla 5.8), y de acuerdo a Bohnke este hecho no está asociado completamente con el proceso de reducción (cambio de coloración), sino más bien con el inicio de un proceso de oxidación en la película, el cual ocurre alrededor de -1 V, y esto también lo asocia con la reacción:



El átomo de hidrógeno puede entrar a formar moléculas de hidrógeno  $H_2$  ó puede insertarse en la película de  $WO_3$  para formar moléculas de  $H_xWO_3$ , y es cuando se alcanza el máximo oscurecimiento en la película (etapa IV).

Cuando el potencial asciende de negativo a positivo, "proceso inverso", se observan dos etapas V y VI (graficas 5.25 a y b); estas reacciones electroquímicas corresponden a procesos de oxidación. La de mayor intensidad (V) corresponde a la primera oxidación del hidrógeno absorbido por la superficie de la película  $WO_3$ , (127.9 mV para 20 ml y 18.2 mV para 30 ml ver tabla 5.9), y el segundo pico (VI) de menor intensidad corresponde a la oxidación del  $H_xWO_3$  (color azul) manifestándose en el aclaramiento (569 mV para 20 ml y 668.3 mV para 30 ml) de la película de acuerdo a la reacción [79,80,81]:



Cuando se completa el ciclo de voltametría cíclica, se llega a la etapa I, obteniéndose la máxima oxidación, que se manifiesta en una película transparente.

Para el caso de las muestras de 20 y 30 ml, al efectuar los experimentos de voltametría cíclica de 10 y 600 ciclos figuras (5.24) y (5.26) sólo se observa un máximo y un mínimo en las curvas de VC, pero también se aprecian evidencias de los otros procesos de reducción y de oxidación ya mencionados en las etapas II y VI respectivamente (gráfica 5.25 a y b).

Durante nuestros experimentos de voltametría cíclica observamos que para diferentes ciclos, la coloración de la película no ocurre en el mismo valor del potencial final de reducción (IV) y por consiguiente el valor de la corriente es diferente para cada ciclo; si interrumpimos el potencial después de pasar el segundo mínimo de los voltamogramas, la película sigue conservando la coloración durante un tiempo, hasta recuperar su transparencia. A medida que continuamos con los ciclos de VC observamos que la película  $WO_3$  empieza a presentar

pequeñas cavidades y su coloración se torna más intensa en los bordes de estas cavidades; cuando se está cerca de los 400 ciclos las pequeñas cavidades de las películas se convierten en agujeros. Esto se debe posiblemente a que durante el proceso de inserción-extracción de cargas en la interfaz electrodo  $\text{WO}_3$ /solución, en los bordes se favorece la reacción química a una mayor rapidez y por ende se incrementa el deterioro de los bordes provocando el deterioro de la película de  $\text{WO}_3$ .

Esto se asocia en los voltamogramas con el área contenida por las curvas, la cual tiende a reducirse; este comportamiento probablemente tiene que ver con las estructuras locales en la superficie de las películas.

De los resultados experimentales podemos observar que existen otros procesos involucrados que no pueden ser atribuidos solamente a la reacción electroquímica; uno de ellos es la continuación de la reacción cuando se interrumpe el potencial y la densidad de corriente continua incrementándose; este mismo fenómeno lo reportan Bohnke y colaboradores con un alargamiento en el tiempo entre los intervalos de 0.5 a 1 seg, y lo asocia a un proceso de difusión de carga en la inserción/extracción [70,79,80,81,82]. Este fenómeno también ha sido reportado con electrolitos de litio e  $\text{H}^+$  obtenidos por diferentes métodos, tales como (CVD), oxidación anódica, evaporación en vacío [79,80,81,82].

En las tablas 5.8 y 5.9 se despliegan los valores de los parámetros electroquímicos.

	Vc	Vc	Vc	Ic	Ic	Ic
20 ml	IV. Mín.	III. Mín.	II. Mín.	IV. Mín.	III. Mín.	II. Mín.
10 Ciclos	-1201.9	-835.5	-251.5	-0.1418	-0.0727	-0.0254
50 ciclos	-1199.8	-807.3	202.3	-0.1703	-0.0819	-0.0246
300 Ciclos	-1201.4	-840.2	-260.4	-0.1647	-0.0776	-0.0218

	Vc	Vc	Vc	Ic	Ic	Ic
30 ml	IV. Mín.	III. Mín.	II. Mín.	IV. Mín.	III. Mín.	II. Mín.
10 Ciclos	-1169.4	-487.04	109.9	-0.2077	-0.0640	-0.0047
50 ciclos	-1169.7	-643.5	60.7	-0.2113	-0.0908	-0.0091
300 Ciclos	-1171.6	-808.8	-238.2	-0.2060	-0.0917	-0.0158

Tabla (5.8)

$\text{WO}_3/\text{FTO}$  50 Ciclos, Potencial (Vc) y Corriente (Ic) catódica

20 ml	Va	Va	la	la
	V Máx.	VI Máx.	V Máx.	VI Máx.
10 Ciclos	-373.4	204.8	0.0525	0.0320
50 Ciclos	-355.5	222.5	0.0732	0.0394
300 Ciclos	-270.6	230.6	0.0779	0.0473

30 ml	Va	Va	la	la
	V Máx.	VI Máx.	V Máx.	VI Máx.
10 Ciclos	65.3	590.9	0.0828	0.0540
50 ciclos	18.3	663.3	0.0956	0.0696
300 Ciclos	-264.6	214.4	0.1003	0.0600

Tabla (5.9)

WO<sub>3</sub>/FTO 50 Ciclos, Potencial (Va) y Corriente (Ia) anódica

**Resumiendo:**

- En las películas WO<sub>3</sub>/Vidrio no se encontró el fenómeno electrocrómico como era de esperarse.
- En el inicio de cada ciclo cuando el potencial va de positivo a negativo, se observa una primera reacción que está correlacionada con el acomodo de los iones en la celda electroquímica así como los primeros indicios de obscurecimiento de la película y en una segunda reacción que corresponde con el comienzo de la coloración y están asociadas a la formación del tungsteno bronce hidrogenoide [79, 80, 81]; Bohnke lo explica en base a la inserción de iones H<sup>+</sup> en la película de WO<sub>3</sub>. En la primera reacción los iones hidratados H<sup>+</sup> están adheridos a la superficie de la película WO<sub>3</sub> ó pueden estar también inmersos en los poros del WO<sub>3</sub>, y en la segunda reacción los iones hidratados H<sup>+</sup> presentes en la solución emigran hacia a la película de WO<sub>3</sub>.
- El mínimo potencial negativo, correspondiente al pico de máxima corriente anódica I<sub>a</sub>; se le asocia a la transición de un proceso de reducción (cambio de coloración) a un proceso de oxidación en la película.

- Cuando el potencial asciende de negativo a positivo, se observan dos procesos de oxidación, el mayor corresponde a la oxidación del hidrógeno absorbido por la superficie de la película  $\text{WO}_3$  y el segundo a la oxidación del tungsteno bronce hidrogenoide ( $\text{HxWO}_3$  color azul) manifestándose en el aclaramiento de la película de acuerdo a la reacción [79,80,81]:
- De las curvas de voltametría cíclica, observamos que para diferentes ciclos la coloración de la película no ocurre en el mismo valor del potencial inicial o equivalentemente a la corriente.
- Si se interrumpe el potencial, la película sigue conservando la coloración, durante un tiempo hasta recuperar su transparencia.
- En los sucesivos ciclos de VC la película  $\text{WO}_3$  empieza a presentar pequeñas cavidades y su coloración es más intensa en los bordes de las cavidades, a los 400 ciclos las cavidades son agujeros. Esto se debe posiblemente a que durante el proceso de inserción/extracción de cargas en la interfaz electrodo  $\text{WO}_3$ /solución, en los bordes se favorece la reacción química a una mayor rapidez y por ende se incrementa el deterioro de los bordes provocando el deterioro de la película de  $\text{WO}_3$ .
- El área contenida por las curvas de los voltamogramas tiende a reducirse, y este comportamiento probablemente tiene que ver con las estructuras locales con la superficie de las películas.
- De nuestros experimentos observamos que existen otros procesos involucrados que no pueden ser atribuidos solamente a la reacción electroquímica; como la continuación de la reacción cuando se interrumpe el potencial y la densidad de corriente continua incrementándose, esto lo asociamos a un proceso de difusión. Este fenómeno también ha sido reportado con electrolitos de litio e  $\text{H}^+$  obtenidos por diferentes métodos, tales como (CVD), oxidación anódica, evaporación en vacío [79,80,81].

# CAPÍTULO 6

## 6 DISCUSIÓN

Voltametría a 10 ciclos.

El patrón de difracción (**XRD**) de la película de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 20 ml sin tratamiento electroquímico (figura 5.10a) muestra un pico característico en  $23.7^\circ$  (020) que corresponde a la dirección ortorrómbica y existe evidencia de otros dos picos en  $23.2^\circ$ (001) y  $24.4^\circ$  con una estructura monoclinica en la dirección (200).

a).- Después del tratamiento electroquímico por voltametría cíclica (**VC**), a 10 ciclos, **fase clara** (figura 5.10b), se tiene un cambio significativo en la orientación preferencial ortorrómbica de  $23.7^\circ$ (020) la cual disminuye mientras que la de  $24^\circ$  se incrementa, este pico también es parte de la orientación ortorrómbica en la dirección (200), además permanece el pico de  $23.2^\circ$ (001) que corresponde a la orientación monoclinica

b).- En la **fase oscura** (figura 5.10c) se preservan los dos picos  $24^\circ$ (200),  $23.2^\circ$  (001) y desaparece el pico  $23.7^\circ$ (020). Es decir desaparece una de las direcciones ortorrómbicas.

El análisis de **XRD** para el caso de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 30 ml sin tratamiento electroquímico (figura 5.11a) se muestra el pico característico en  $23.7^\circ$  (020) estructura ortorrómbica y la evidencia del  $24.4^\circ$  (200) estructura monoclinica. Esto nos llevó a hacer un análisis de deconvolución del pico característico  $23.7^\circ$  (020), confirmando la presencia de la orientación monoclinica en  $23.2^\circ$  (001) y  $23.6^\circ$  (020).

a).- Después del tratamiento electroquímico por **VC**, a 10 ciclos, la **fase clara** (figura 5.11b) muestran cambios en la estructura preferencial ortorrómbica en  $23.7^\circ$  la cual desaparece y pasa a ser un nuevo pico en  $24^\circ$ , y este pico también es parte de una orientación ortorrómbica; el pico que estaba en  $24.4^\circ$  que correspondía a una orientación monoclinica desaparece y aparece un nuevo pico en  $23.2^\circ$  que también es parte de la orientación monoclinica. Es decir, ha habido una reorientación de las direcciones en ambas estructuras.

b).- En cambio para la **fase oscura** (figura 5.11.c) se aprecia un ensanchamiento alrededor del pico  $24^\circ$ , haciendo una deconvolución se obtienen 3 picos, el más intenso corresponde a una orientación ortorrómbica  $23.7^\circ$  (100) y los otros dos a  $23.2^\circ$  (001) y  $24.2^\circ$  (200) se corresponden a la orientación monoclinica.

Esto se confirma con los patrones de difracción de TEM que muestran la presencia de una orientación monoclinica aun en comportamiento de orientaciones ortorrómbicas preferenciales.

Estos cambios en la orientación coinciden con los cambios en los porcentajes de las curvas de **transmitancia**, y esto nos hace suponer que existe una relación entre ambas; siendo mayor en la fase clara de 20ml (figura 5.4d) con respecto a la 30 ml (figura 5.5d), para el caso oscuro el porcentaje es mayor para la de 30ml (figura 5.4g) y menor para la de 20 ml (figura 5.5g).

Las curvas de **VC** de  $WO_3/FTO$  a 20 ml (figura 5.24a) 10 ciclos proporcionan más corriente catódica y anódica que las curvas de  $WO_3/FTO$  a 30 ml (figura 5.24b), lo cual nos hace suponer que puede estar asociado al cambio en las orientaciones. Esto sugiere que el transporte de carga puede ser más favorable para una orientación determinada que para otra.

Las micrografías de **SEM** se aprecian aumentos en el tamaño de grano y las morfologías siguen siendo similares a las superficies de la fase clara y oscura (figuras 5.18 y 5.19). Esto seguire que los cambios en los fenómenos electrocrómicos provienen de factores estructurales cristalográficos y/o electrónicos.

Voltametría a 300 ciclos.

El patrón de **XRD** de la película de  $WO_3/FTO$  a 20 ml después de **VC**, a 300 ciclos.

a).- **fase clara** (figura 5.10d), se tiene un cambio significativo en la estructura ortorrómbica en el pico de  $24^\circ$  (200) que apareció en 10 ciclos, desaparece y se regresa al pico  $23.7^\circ$  que se tenía originalmente que corresponde a la estructura ortorrómbica (020) y el pico de  $23.2^\circ$  (001) monoclinica se incrementa notablemente.

b).- en la **fase oscura** (figura 5.10e) la intensidad del pico  $23.7^\circ$  se incrementa y la intensidad del pico  $23.2^\circ$  disminuye.

Para el caso de  $WO_3/FTO$  a 30 ml a 300 ciclos el patrón de **XRD**



a).- **fase clara** (figura 5.11d) se obtienen los mismos picos que en la fase clara a 10 ciclos, pero la intensidad del pico  $23.2^\circ$  de la estructura monoclinica casi iguala en porcentaje al pico  $23.7^\circ$  de la estructura ortorrómbica.

b).- Para la **fase oscura** (figura 5.11e) la estructura ortorrómbica  $23.7^\circ$  aumenta (con respecto a la fase oscura de 10 ciclos) a expensas de la estructura monoclinica  $23.2^\circ$  que permanece y reapareciendo el pico de  $24.4^\circ$  que corresponde a la estructura monoclinica.

Este cambio en la estructura no afecta el porcentaje de las **curvas de transmitancia** en  $WO_3/FTO$  a 20 ml (figura 5.4e), fase clara que es similar al caso de 10 ciclos fase clara (figuras 5.4d). Pero en el caso de las películas  $WO_3/FTO$  a 30 ml (figura 5.5e) la transmitancia rebasa a la obtenida para el caso de 10 ciclos (figura 5.5d) que es aproximadamente de un 20 %.

Cabe mencionar que para el caso de 300 ciclos, fase oscura para 20 y 30 ml es cuando se alcanza la mínima transmitancia, es decir la película electrocromica alcanza su eficiencia.

Analizando las curvas de la gráfica de **voltametría cíclica VC** a 20 ml a 300 ciclos (figuras 5.25a), se encuentra que el máximo también se alcanza a 300 ciclos, esto se comprueba llevando los experimentos hasta 600 ciclos (figura 5.26a). Cabe hacer notar las corrientes son afectadas por la presencia de la estructura monoclinica; en las situaciones en donde la estructura monoclinica compite con la estructura ortorrómbica la corriente porcentual disminuye.

Las curvas de **VC** de 30 ml (figura 5.25b) tienen un comportamiento similar a las curvas de 20 ml (figura 5.25a), salvo que las curvas en el primer caso tiene una deriva hacia la izquierda en tanto que la segunda lo hace hacia la derecha.

Las micrografías de **SEM** para las películas de  $WO_3/FTO$  a 20 y 30 ml, se aprecian los cambios significativos en las superficies (figuras 5.21 y 5.22), la morfología no es homogénea, los granos son de forma alargadas e irregulares y de menor tamaño con respecto al caso de 10 ciclos de VC, apreciándose espacios intergranulares muy variados con respecto a los del inicio.

Por último en las películas de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  tratadas por **VC** a 600 ciclos, el patrón de **XRD**, en fase clara de 20 ml (figuras 5.10f), se asemeja más al patrón de **FTO**; esto se explica asumiendo que la película  $\text{WO}_3$  ha sido erosionada intensamente, tanto que casi solo queda la película de **FTO**. Este comportamiento es corroborado en las gráfica de transmitancia (figuras 5.4f) donde la curva sigue el mismo comportamiento que el de la película de **FTO**. Este comportamiento también sucede para el caso de 30 ml donde el patrón de **XRD** (figuras 5.11f) se asemeja al patrón de **FTO**, pero como aun se conserva un poco de la película de  $\text{WO}_3$ , la curva de transmitancia aun preserva el mismo comportamiento que la de 300 ciclos, sin embargo ya empieza a evidenciar las señales de deterioro.

También se observa un desplazamiento en el inicio de las curvas de transmitancia a 300 ciclos fase clara y oscura esto es puede ser causado por los cambios en la estructura de las películas.

En las curvas de la gráfica de **VC** a 20 ml (figuras 5.26a) 600 ciclos, se observa que la presencia de la estructura monoclinica contribuye en gran medida a la disminución de la corriente catódica y a un aumento en la corriente anódica; después de alcanzar su máximo rendimiento electrocromico a 300 ciclos estas películas empiezan a mostrar un comportamiento de deterioro, observándose en una disminución del área contenida por las curvas y en la disminución de la corriente catódica y anódica (este deterioro puede ser observado visualmente). En cambio para las curvas de **VC** a 30 ml (figuras 5.25b) las áreas contenidas disminuyen más lentamente comparadas con las de 20 ml; de todo lo anterior podemos decir que la mejor película electrocromica es la de  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  a 30 ml.

Bohnke y colaboradores proponen que los cambios en las curvas de **VC** también están asociados a la formación de especies ( $\text{H}^+, \text{e}^-$ ) que se difunden en el óxido. Ellos proponen un modelo para explicar este comportamiento, que se esquematiza en la figura (5.30); el mecanismo se basa en proponer dos sucesivos procesos durante el fenómeno electrocromico. En el primero ocurre con una rápida difusión de los electrones en la interfaz de la película conductora  $\text{FTO}/\text{WO}_3$  y simultáneamente se da una transferencia de carga en la interfaz  $\text{WO}_3/\text{electrolito}$ , produciéndose así una corriente  $J$  hacia el electrodo  $\text{WO}_3$ , dando origen a la formación de las especies ( $\text{H}^+, \text{e}^-$ ). Estas especies tienen un coeficiente de difusión  $D$ .

Un segundo proceso involucra una reacción química entre las especies difundidas ( $H^+, e^-$ ) y los iones  $W^{6+}$  que dan lugar a la coloración y a la inmovilización de protones en la película de  $WO_3$ .

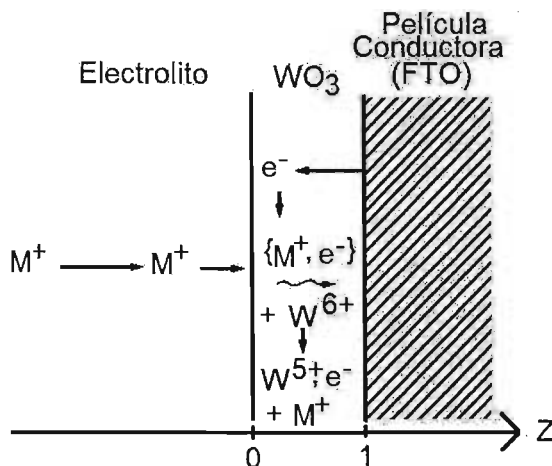


Figura (5.30)

Modelo para el proceso de coloración en la película electrocrómica  $WO_3$ .

Se concluye en lo reportado por Bohnke et al. [79,80,81,82]: que la corriente observada en la celda electroquímica es consecuencia del primer proceso y la coloración es consecuencia del segundo proceso.

Como una primera aproximación, se puede asumir que la reacción de coloración es instantánea (inserción de carga positiva) y muy rápida comparada con el proceso de difusión; a nivel local existe un equilibrio entre las especies ( $H^+, e^-$ ) y los protones inmovilizados.

Este efecto de reacción instantánea hace más lento el proceso de difusión entre las especies ( $H^+, e^-$ ) en el óxido, y esto también se aprecia con el proceso redox descrito en la sección 1.6 .

# CAPÍTULO 7

## 7. CONCLUSIONES

Se implementó un sistema de depósito de rocío pirolítico (RP), que permite obtener películas delgadas reproducibles para ser usadas en investigaciones de laboratorio, las cuales poseen calidad comparable a las reportadas por otros autores, tienen una alta resistencia mecánica y una buena transparencia, teniendo un bajo costo en su fabricación.

Se obtuvo una velocidad de crecimiento de  $\sim 150$  nm/min, lográndose obtener películas en pocos minutos ( $\sim 8$  min), Aunado a esto el equipo tiene la capacidad de sintetizar tanto películas amorfas como policristalinas, esto dependiendo de la temperatura del sustrato y/o tratamientos posteriores al depósito.

En este trabajo se encontraron los parámetros óptimos de depósito, distancia boquilla-sustrato **27** cm, flujo de gas acarreados **40** psi, flujo de solución **0.5** mL/seg, tiempo de depósito **1** s, tiempo de espera **0.30** s, temperatura de sustrato **500** °C. Así como las condiciones físico-químicas para la preparación de las películas conductoras FTO transparentes, para ser utilizarlas como soporte de las películas electrocrómicas  $WO_3$ .

Las películas conductoras de FTO de 20 y 30 ml de solución obtenida por la técnica de RP presentan propiedades eléctricas de **9.27** y **6.89**  $\Omega/\square$  y ópticas de 79 % de transmitancia y **4.25** eV y **4.32** eV de brecha óptica con figuras de mérito  $\Phi_{TC}$  de 10 y  $14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , similares a las reportadas por otros autores de **10**  $\Omega/\square$ , 80 %, **4.2** a **4.6** eV y  $\Phi_{TC}$  entre 13 y  $14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , respectivamente. La mejor película conductora de FTO resultó ser la de 30 ml comparada con la de 20ml por tener un mejor valor de  $\Phi_{TC}$ , dado que aumento al doble su durabilidad y mejora en un 10% la transmitancia de la película electrocrómica.

La calidad de las películas de  $WO_3/FTO$  está determinada en gran medida por la calidad de las películas de FTO. Las películas de  $WO_3/FTO$  de 20 y 30 ml obtenidas por RP generalmente presentan dos estructuras preferenciales; siendo la predominante la estructura ortorrómbica y coexistiendo con una estructura monoclinica.

De los estudios de TRANSMITANCIA, XRD, SEM Y VOLTAMETRÍA CÍCLICA de las películas de  $WO_3/FTO$  a 30 ml, se encontró que la estructura cristalina ortorrómbica es la predominante en todos los estudios, resultando ser la mejor película electrocrómica.

La siguiente etapa en esta investigación esta enfocada a dopar el  $WO_3$  para alargar el tiempo de vida de la película electrocrómica y determinar como la estructura monoclinica favorece o perjudica la transmitancia, en el comportamiento electrocrómico.

APÉNDICE A

TEORÍA DE INTERCALACIÓN [83]

Un electrodo electrocrómico esta constituido por tres partes: (i) contacto metálico de la película de FTO con alta conductividad, (ii) la película electrocrómica de óxido electrocrómico, en la cual se lleva a cabo la conductividad de electrones e iones, (iii) y electrolito acuoso que es contenedor y transportador de iones.

La expresión general el potencial electroquímico  $\mu$  esta dado por

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha \tag{A.1}$$

donde  $\mu$  es el potencial químico. Para un electrodo electrocrómico, el superíndice  $\alpha$  indica uno de los tres electrodos: metal (M), óxido (Ox) o electrolito (E). El subíndice  $i$  indica las especie conductora ya sea electrón (e) o ion ( $A^+$ );  $Z$  es el número de carga y  $\phi$  es el potencial en la interfase.

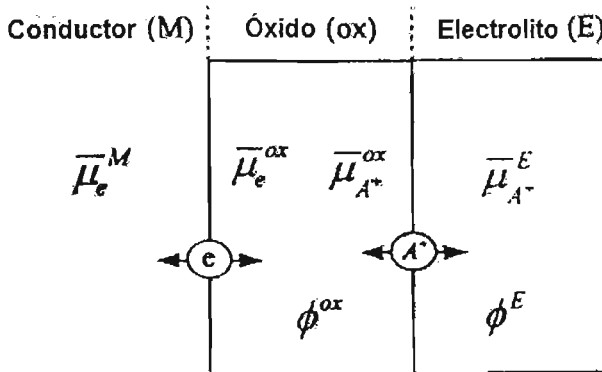


Figura A1

Potenciales electroquímicos en la interfase de un sistema metal-óxido-electrolito.

Del equilibrio termodinámico, los potenciales electroquímicos en la interfase son iguales para una cada especie, es decir,

$$\mu_e^M = \mu_e^{Ox} \text{ y } \mu_{A^+}^{Ox} = \mu_{A^+}^E \tag{A.2}$$

Para la interfase metálica, el nivel de energía de Fermi  $\pi$ , esta definido por la relación.

$$\mu_e^M = -F\pi \tag{A.3}$$

donde  $F$  es la constante de Faraday.

Combinando las ecuaciones (A.1)-(A.3), El potencial  $\epsilon$  entre el electrodo metálico y el electrolito esta dado por

$$\varepsilon = -(\pi - \phi^E) = \frac{(\mu_{A^*}^{Ox} + \mu_e^{Ox})}{F} + \frac{\mu_{A^*}^E}{F} \quad (A.4)$$

El último término de la ecuación (A.4) representa el potencial cationico en el electrolito. Experimentalmente, el voltaje total se debe medir contra un electrodo de referencia. Escogiendo un electrodo cuya composición atómica tiene los iones A inmersa en el electrolito E, de donde el último término puede ser eliminado. En nuestro caso los iones H son especies intercaladas y el platino metálico es usado como el electrodo de referencia.

Debido a esto el potencial se simplifica de la forma:

$$\varepsilon = \frac{(\mu_{A^*}^{Ox} + \mu_e^{Ox})}{F} \quad (A.5)$$

Para determinar el potencial químico de un cation intercalado en la matriz de óxido  $\mu_{A^*}^{Ox}$ , es necesario usar un método estadístico. Supongamos que hay  $N_0$  sitios disponibles para la inserción en la estructura sólida y que están ocupados por N cationes. Si se considera que todos los sitios son idénticos y que los cationes insertados no interaccionan con otros iones, los estados accesibles  $\Omega$  están dados por

$$\Omega = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \quad (A.6)$$

Por otro lado la función partición Z esta definida como

$$Z = \sum_i \Omega(u_i) e^{-u_i/k_B T} \quad (A.7)$$

Donde  $u_i$  representa la energía del sistema en el estado i,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Como primera aproximación se considera que todos los sitios cationicos tienen el mismo potencial  $u$  y que la interacción entre ellos es nula. Entonces la energía del sistema corresponde a N cationes intercalados con energía total  $u_i = Nu$ . De la función de partición Z (A.7), queda de la siguiente manera

$$Z = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} e^{-N u/k_B T} \quad (A.8)$$

El potencial electroquímico se obtiene de la función de Helmholtz por

$$\mu_{A^*}^{Ox} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial N} \quad (A.9)$$

y usando la aproximación de Stirling  $N! \approx N \ln(N) - N$  la ecuación (A.9) se reduce a

$$\mu_{A^*}^{Ox} = \mu^0 + R_g T \ln \left( \frac{N}{N_0 - N} \right) \quad (A.10)$$



Definimos la razón molar  $r$  de los iones intercalados como

$$r = \frac{N}{N_0} \quad (\text{A.11})$$

Sustituyendo la ecuación (A10) y (A11) en la ecuación (A5) se obtiene

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - \frac{\mu_e^{\text{Ox}}}{F} \quad (\text{A.12})$$

La deducción de la ecuación (A.12) no incluye la interacción electrostática entre los iones insertados. Si consideramos que hay una interacción entre ellos, se puede hacer una aproximación considerando una distribución aleatoria de  $N_p$  pares de iones con una energía de interacción  $w$ , donde  $g$  representa el número de vecinos cerca del sitio, el número total de pares iones  $gN_0/2$ . La probabilidad de encontrar dos vecinos ocupados es  $N^2/N_0^2$ , y el número de pares interactuando es

$$N_p = \frac{N^2}{N_0^2} \cdot \frac{1}{2} g N_0 = \frac{1}{2} g \frac{N^2}{N_0} \quad (\text{A.13})$$

Como la función de partición esta dada por

$$Z = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} e^{-(Nu - N_p w)/k_B T} \quad (\text{A.14})$$

sustituyendo la ecuación (A.14) en la ecuación (A.9) se obtiene que el potencial electroquímico es

$$\mu_{A^+}^{\text{Ox}} = \mu^0 + R_g T \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - gwr \quad (\text{A.15})$$

y sustituyendo el valor de  $\mu_{A^+}^{\text{Ox}}$  en la ecuación (A.5) se llega a

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - br \quad (\text{A.16})$$

donde  $b$  es llamado *parámetro de interacción*.

Los electrones intercalados en el óxido son distribuidos de acuerdo a estadística de Fermi, es decir

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon - \mu_e^{\text{Ox}}}{K_B T}\right]} \quad (\text{A.17})$$

Introduciendo  $\Delta\varepsilon$  como el ancho de banda electrónico. Si la banda es estrecha  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \ll 1$ ,  $f(\varepsilon)$  es a veces constante en el intervalo de energía  $[\varepsilon_0, \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon]$  así que

$$N_e = 2 \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \approx f(\varepsilon) \cdot 2 \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{A.18})$$

donde  $D(\varepsilon)$  es la densidad de estados.

El último factor en la ecuación (A.18) es el número máximo de electrones en una banda llena, normalizando queda

$$N_{\max} = 2 \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{A.19})$$

Si  $q = N_e/N_{\max}$  que es la ocupación relativa del electrón en la banda, de la ecuaciones (A.18) y (A.19) queda

$$q = \frac{N_e}{N_{\max}} = f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(\varepsilon^0 - \mu_e^{\text{Ox}})/R_g T}{R_g T}\right]} \quad (\text{A.20})$$

donde  $\varepsilon^0$  es un valor en el intervalo  $[\varepsilon_0, \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon]$ . La ecuación (A.20) se rescribe de la siguiente manera

$$\mu_e^{\text{Ox}} = \mu^0 + R_g T \ln\left(\frac{q}{1-q}\right) \quad (\text{A.21})$$

Si la fracción de los sitios iónicos es la misma como la fracción ocupacional de los electrones (lo cual no se considera en este trabajo), entonces  $r=q$  y la ecuación (A.16) queda de la forma

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - br \quad (\text{A.22})$$

## REFERENCIAS

---

- 1 A. B. Anderson, Ph D. Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, (1992)
- 2 Yamada, S., Tatsuo Y., Masatoshi M, J. Appl. Phys. **63**, 6, (1988), pp 2116.
- 3 Rusling, J. F., Suib S. L., Adv. Mater. **6**, 12, (1994), pp. 922
- 4 Z. Guanghui, S. A. Wessel and Colbow K., J. Phys. D: Phys. **21**, (1988), 1802.
- 5 Edinton J. W. "Practical Electron Microscopy in Materials Science", MacMillan, New York, (1975).
- 6 Granqvist C. G. y Niklasson G. A. Thin Film Tecnology, (Compendium Chalmers University of Technology, Sweden), 1990.
- 7 Olivia P., Leonardi J. J., Powers Source, **8**, (1982), 229.
- 8 E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, L. Chopra, J. Appl. Phys., **53**, 3, (1982), 1615.
- 9 Malik, "Transparent Conducting Metal Oxide Semiconductor films", Technology, characterization and Applications in optoelectronics devices, microelectrónica INAOE (2001).
- 10 C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. **14**, (1979), 109.
- 11 C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. **14**, (1979), 163.
- 12 Granqvist C. G, Springer Proceeding in Physics, **62**, (1992), 237.
- 13 E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. Am. Chem. Soc., **73**, (1951), 5427.
- 14 Granqvist C. G, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Ed. Elsevier, (1995).
- 15 Granqvist C. G, In Physic of Non Conventional Energy Sources and Materials Science for Energy ed. Furlan G., Nobili D., Sayingh A. M. and Seraphin B. O. (World Scientific, Singapore).
- 16 Carpenter, M. K., Cornel R. S., Corrigan D. A., Solar Energy Mater. **16**, (1987), 333.
- 17 Estrada W., Tesis Fac. Ciencias U. N. I. Doctorado en Física, Perú. (1990).
- 18 Fantini M., Goroestein A. Solar Energy Mater., **16**, (1987), 487.
- 19 Duffie J., Beckman W, Solar Energy Thermal Processes, (1974).
- 20 Y.G. Wu, G.M. Wu, X.Y. Ni, X. Wu, Solar Energy Materials & solar Cell, **63**, (2000), 217.
- 21 Bard A. J. And L. R. Faulkner, Electrochemmical Methods, Wiley, New York, 1980.
- 22 Rieger R. H. Electrochemistry, Prentice-Hall, Englewood, 1987.
- 23 K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 24 B H. Vassos, G W. Swing, "Electroquímica Analítica", Editorial Limisa, (1987).
- 25 B.K. Deb, Appl. Opt, Suppl., **3**, (1969), 192.
- 26 Craingen D. Mackintosh A, Hickman, Colbow K., J. Electrochem. Soc. **133**, (1986), 1529.

- 
- 27 J. Zhang, S. A. Wessel and Colbow K., *Thin Solid Film*, **185**, (1990), 265.
- 28 R. B. Golder, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 12,(1983), 1093.
- 29 D. Davazoglou and A. Donnadiou, *Thin Solid Film*, **164**, (1988), 369.
- 30 N. Ozer, F. Tepehan and N. Bozkurt, *Solid Film*, **219**, (1992), 193.
- 31 Regragui, Addou, Outzourhi, Bernéde, Idrissi *Thin Solid Film*, **358**, (2000), 40.
- 32 Regragui, Jousseume, Addou, Outzourhi, Beméde, *Thin Solid Film*, **397**, (2001), 238.
- 33 E. Santhi, A. Banerjee and K. L. Chopra, *Thin Solid Film*, **88**, (1982), 93.
- 34 E. Santhi, V. Dutta, A. Banerjee and K. L. Chopra, *J. Appl. Phys*, **51**, 12, (1980), 6243.
- 35 G. Gordillo, L. C. Moreno, W. de la Cruz, P. Teheran, *Thin Solid Film*, **252**, (1994), 61.
- 36 K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, *Phys. of Thin Films*, **12**,(1982), 167.
- 37 H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono, *MRS Bolletin*, August 2000, 28.
- 38 S. Oktik, *Prog. Crystal Growth and Charact.* , 17, (1986), 171.
- 39 C. M. Lampkim, *Prog. Crystal Growth Charact.* **1**,(1979), 405.
- 40 A. Banerjee, P. Nat and K. L. Chopra, *Phys. Status Solid A.*, **46**, (1978) 723.
- 41 K. V. Shalimova, "Física de los Semiconductores", Edit. Mir, (1975).
- 42 A. Beiser, "Conceptos de Física Moderna", McGraw-Hill, (1988).
- 43 C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", Edit. Reverte, (1975).
- 44 O. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Edit. Dover, (1991).
- 45 P. Kirev, "Física de Semiconductores", Edit. Mir, (1975).
- 46 Tesis de Maestría de Arturo I. Martínez, UNAM octubre 2002
- 47 K. L. Chopra and S. R. Das, "Thin Films Solar Cell", Plenum, New York, (1983).
- 48 K. L. Chopra, R. C. Kainthala, D. K. Pandya and A. P. Thakoor, "Physics of Thin Films", Vol. **12**, Academic Press, New York, (1982).
- 49 J. C. Manificier, J. Gasiot and J. Fillrad, *J. Phys.:E, Scientific Instrument*, **9**, (1976), 1002.
- 50 J. C. Manificier, M. Murcia and J. P. Fillrad, *Thin Solid Film*, **41**, (1977), 127.
- 51 K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, (1983), 1
- 52 G. Frank, F. Kauer and H. Kostlin, *Thin Solid Film*, **77**, (1981), 107.
- 53 G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47**, 9, (1976), 4086.
- 54 D. B. Fraser, H. D. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, (1972), 1368.
- 55 R. W. Keyes, *J. Appl. Phys.*, **30**, (1972), 454.
- 56 V. K. Jain, A. P. Kulshreshtha, *Solar Energy Mater.*, **4**, (1981), 151.
- 57 Arturo I. Martínez, Dwight R. Acosta, *Thin Solid Film*, **483**,(2005), 107.
- 58 W. R. Runyan, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", McGraw-Hill, (1975).
- 59 L. J. van der Pauw, *Philips Technical. Review*, **20**, (1958), 220.
- 60 L. J. van der Pauw, *Philips Res. Repts*, **13**, (1958), 1.

- 
- 61 Yicai Sun, O. Ehmann, j. Eolf and H. Reichl, Rev. Sci. Instrum, **63**, 7, (1992),3752.
- 62 Yicai Sun, O. Ehmann, j. Eolf and H. Reichl, Rev. Sci. Instrum, **63**, 7, (1992),3757.
- 63 T. S. Moss, Procc. Phys. Soc. London, Ser. **B67**, (1964), 775.
- 64 E.Burstein, Phys. Rev., **93**, (1954) 632.
- 65 B. d. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Edit. Addison Wesley, (1976).
- 66 J. Edington, "Practical Electron Microscopy in Materials Science", Edit. MacMillan, (1975).
- 67 M. Yacaman, G. Reyes, "Microscopía Electrónica", Fondo de Cultura Económica, (1995).
- 68 R. Howland and L. Benatar,"A practical Guide to Scanning Probe Microscopy", TermoMicroscopes, (2000).
- 69 C. Segovia. "Estructuras por Microscopía de Fuerza Atómica", SMCr, (2003).
- 70 O. Bohnke and B. Vuillemin, Materials science and Engineering, **B13**, (1992), 243.
- 71 Kitao M., Izawa K., Urabe K., J. Appl. Phys. **33**, 12, (1994), 6656.
- 72 Wruck D.A., Dixon M.A., Rubin M., J. Electrochem. Soc. **140**, 4, (1993), 1097.
- 73 A. L. Dewar, J. C. Joshi, J. Mater. Sci. **19**, (1984), 1.
- 74 J. C. Manificier, J. P. Fillard, Thin Solid Films, **77**, (1981), 67.
- 75 E. Ozkan, Se-Hee Lee, C. E. Tracy, Sol. Ener. Mate. & Sol. Cells, **79**,(2003), 439.
- 76 Ahalapitiya H. Jayatissa and Shih-Te Cheng, MA1,IEEE-nano, (2002), 25
- 77 A. Antonia, T. Polichetti, M. L. Addonizio, S. Aprea, Thin Solid Films, **354**, (1999), 73.
- 78 János L. Lábár, Proceedings of EUREM **12**, (2000), 1379.
- 79 O. Bohnke, M. Rezrazi, Solar Energy Materials & Solar Cell, **25**,(1992), 361.
- 80 B. Vuillemin, O. Bohnke, Solid State Ionics, **68**, (1994),257.
- 81 O.Bohnke, C.Bohnke, Donnadieu, Davazoglou, J. Appl. Electrochem, **18**, (1988), 447.
- 82 M. Rezrazi, O. Bohnke, J. Pagetti, Display **8**, (1986), 119.
- 83 Este apéndice esta basado en el articulo de S. Atlung y T. Jacobsen, Electrochim. Acta **26**, (1981), 1447.