



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“Películas Electrocrómicas de WO_3 Dopadas
con TiO_2 y MoO_3 .”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. JESÚS MANUEL ORTEGA RUEDA DE LEÓN



TUTORES:

**DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
DR. HÉCTOR OCTAVIO MURRIETA SÁNCHEZ
DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO (Director
de Tesis)**

México, D.F.,

Junio de 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A MI ESPOSA

MARCELA ROMERO JÁCOME

A MI HIJO

JESÚS GABRIEL ORTEGA ROMERO

Deseo expresar mi agradecimiento a los tutores **DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ DR, HÉCTOR OCTAVIO MURRIETA SÁNCHEZ** así como al **DR. DWIGHT R. ACOSTA NAJARRO (Director de Tesis)**.

También a los sinodales, **DRS. EDUARDO A. MUÑOZ PICONE, CIRO FALCONY GUAJARDO, DWIGHT R. ACOSTA NAJARRO, STEPHEN MUHL SAUNDERS, MAYO VILLAGRÁN MUNIZ** 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 y durante todo el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al **DR. LUIS CASTANEDA AVIÑA** por su valiosa discusión en el la elaboración del artículo en el tema de películas electrocrómicas.

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** 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.

Agradeciendo a la **LIC. MARCELA ROMERO JÁCOME**, por la valiosa recuperación de documentos para la elaboración de este trabajo.

Esta tesis y proyecto conto con el apoyo de la beca de **CONACYT**, número de registro **203331**.

Este trabajo conto con el apoyo del **PROYECTO PIFUT08-129 DEL INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL DISTRITO FEDERAL (ICYTDF)**.

ÍNDICE

RESUMEN	1
MOTIVO Y OBJETIVOS	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 1 MATERIALES ELECTROCROMICOS	
1.1 ELECTROCROMISMO	7
1.2 MATERIALES CATÓDICOS	7
1.3 MATERIALES ANÓDICOS	8
1.4 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS	8
1.5 PELÍCULAS DELGADAS	10
CAPITULO 2 MÉTODOS EXPERIMENTALES	
2.1 SISTEMA DE ROCÍO PIROLITICO	12
2.1.1 CINÉTICA DE CRECIMIENTO	14
2.2 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	16
2.2.1 INTERFACE ELECTRODO-ELECTROLITO	16
2.2.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	18
2.2.3 CELDA ELECTROQUÍMICA	21
2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS	22
2.3.1 CONSTANTES ÓPTICAS DE UN MATERIAL	23
2.3.2 PROCESO DE ABSORCIÓN	26
2.3.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN	29
2.4 CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA <i>CONTACTOS</i> CONDUCTORES TRANSPARENTES.	33
2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	37
2.6 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)	38
2.7 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)	39

2.8 MEDIDA DEL ESPESOR	40
CAPTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	42
3.2 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS	42
3.2.1 ASPECTOS QUÍMICOS PARA LAS SOLUCIONES	43
3.2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	44
3.3 SOLUCIÓN DE WCl_6 EN N-N DIMETHYLFORMAMIDA	45
3.4 SOLUCIÓN DE WCl_6 IMPURIFICADO CON MOLIBDENO $WO_3:Mo$	45
3.5 SOLUCIÓN DE WCl_6 IMPURIFICADO CON TITANIO $WO_3:Ti$	46
3.6 DEPÓSITO DE LAS SOLUCIONES POR LA TÉCNICA DE ROCÍO QUÍMICO	46
CAPITULO 4 RESULTADOS	
4.1 PELÍCULAS DE $SnO_2:F$ (FTO)	50
4.1.1 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	50
4.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS	52
4.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	53
4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	55
4.2 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO (WO_3)	56
4.2.1 PROPIEDADES ÓPTICAS	56
4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	58
4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	61
4.3 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO SOBRE FTO (WO_3/FTO)	61
4.3.1 PROPIEDADES ÓPTICAS	61
4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	65
4.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	69
4.4 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO IMPURIFICADO CON MOLIBDENO SOBRE FTO ($WO_3 :Mo/FTO$)	73

4.4.1 PROPIEDADES ÓPTICAS	73
4.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	75
4.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	78
4.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCION (HRTEM)	78
4.5 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO IMPURIFICADO CON MOLIBDENO SOBRE FTO (WO_3 :Mo/FTO)	81
4.5.1 PROPIEDADES ÓPTICAS	81
4.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	82
4.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	84
4.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCION (HRTEM)	85
4.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	87
4.6.1 Voltametría Cíclica de WO_3 /FTO	87
4.6.2 Voltametría Cíclica de WO_3 :Mo/FTO	96
4.6.3 Voltametría Cíclica de WO_3 :Ti/FTO	103
CAPITULO 5 DISCUSIÓN.	110
CAPITULO 6 CONCLUSIONES	117
REFERENCIAS	119

RESUMEN

Se ha observado que la eficiencia y cinética de coloración y decoloración en películas electrocrómicas WO_3 están estrechamente relacionadas con la cantidad de tungsteno o de molibdeno o titanio en la matriz de WO_3 , además de su microestructura, morfología y cristalinidad. Si bien un valor nominal de 6% de átomos de molibdeno produce mejor respuesta electrocrómica en películas de WO_3 , la estabilidad electroquímica en términos de la concentración nominal de molibdeno es aproximadamente 2% de atómico. La incorporación de 2 y 6% atómico de Ti produce mejor respuesta electrocrómica, eficiencia y estabilidad electroquímica alcanzando hasta los 3000 ciclos, presentan una durabilidad mayor que las impurificadas con Mo.

Para conocer el mecanismo de la cinética de coloración en las películas electrocrómicas, se hicieron estudios en los **estados de oxidación** y el comportamiento de los **niveles electrónicos** cuando se incorpora un ión Ti^{2+} o un ion Mo^{3+} en la matriz de WO_3 . Dada la similitud local entre las estructuras de los óxidos WO_3 , MoO_3 y TiO_2 , y debido a que existe la posibilidad de poder sustituir un ion por otro y/o introducirlo intersticialmente a la matriz, esto es asumiendo que se conserva la estructura octaédrica del óxido WO_3 , se puede obtener $WO_3:Me$, donde $Me=(Ti, Mo)$. Si queremos observar el comportamiento local del átomo de Ti^{2+} y Mo^{3+} en la matriz de WO_3 , se cuenta con la técnica de XPS y la teoría de campo eléctrico cristalino, para interpretar cualitativamente la interacción ión-red.

Las películas de WO_3 impurificadas con iones de Mo e iones de Ti, producen mejor respuesta electrocrómica que en las películas de WO_3 , teniendo una mejor difusión de iones H^+ en las películas durante el proceso de coloración y decoloración.

MOTIVO Y OBJETIVOS

Esta investigación, “Estudios del fenómeno electrocrómico en óxidos metálicos de transición, inicia como una continuación de un trabajo previo, en particular películas electrocrómicas del óxido de tungsteno (WO_3), [1].

Este trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas del óxido de tungsteno impurificado, y correlacionar cuando sean posibles los cambios en la eficiencia y durabilidad de las propiedades electro-ópticas de la película de WO_3 impurificadas.

El segundo objetivo, es medir la eficiencia electrocrómica de los dispositivos basados en WO_3 , además en la búsqueda de nuevas combinaciones de películas de WO_3 , adicionándole un ion de metal de transición **M**, que actúe como impurezas en la red de WO_3 , buscando obtener películas de $WO_3:M$, donde **M** puede ser un ion **Ti** o un ion **Mo** es decir ($WO_3:Mo$) y ($WO_3:Ti$), estas películas son obtenidas por la técnica de rocío químico (Spray Pyrolysis), para posteriormente al ser analizadas por voltametría cíclica (método electroquímico) nos permita evaluar las mejoras en el fenómeno electrocrómico.

La obtención de los óxidos involucrados en este proyecto, se utilizó la técnica de rocío químico a partir de sales de WCl_6 , MoO_2Cl_2 y $TiCl_3$, disueltas en un mismo solvente, esta técnica es simple y de bajo costo comparada con las técnicas de (Chemical Vapor Deposition [2], [3], Sputtering [4]).

Otro de los objetivos de esta tesis es investigar si la técnica de depósito por rocío químico, permite la síntesis y la impurificación de las sales metálicas involucradas, a partir de sus componentes primarios, presentes en la solución, abriendo así la posibilidad de estudiar la inserción de otros iones de metales de transición como Cr, Co, Ni etc.

INTRODUCCIÓN

El uso racional de la energía y la producción de fuentes alternas y renovables es una cuestión de interés mundial, en la cual los países desarrollados y subdesarrollados están muy involucrados. En los años 70, se incrementó la investigación sobre fuentes de energía alternas, como consecuencia de la crisis petrolera en el golfo pérsico. En la década de los 80's a raíz del descubrimiento de nuevas reservas petroleras en el fondo marino del mar del norte y del golfo de México las investigaciones decrecieron, pero en la década de los 90's a raíz de un interés ecológico estas resurgieron dentro de un marco de fuentes alternas de energías renovables. En México la investigación ha sido influenciada por su situación petrolera y durante los últimos veinte años ha habido un considerable aumento en los trabajos relacionados con la energía solar [5], [6], [7], como los dispositivos electrocrómicos, los sistemas fotovoltaicos y los dispositivos fototérmicos.

El incremento en las actividades relacionadas con la investigación sobre electrocromismo, se ha dado en los últimos diez años, como parte de la búsqueda de un dispositivo ahorrador de energía a través de las llamadas ventanas inteligentes, además por su capacidad de almacenar cargas temporales o permanentes, pudiendo ofrecer posibilidades para su uso en dispositivos opto-electrónicos.

A pesar de que se ha investigado por mucho tiempo el fenómeno electrocrómico, el mecanismo básico del fenómeno no está comprendido totalmente.

La producción de materiales **electrocrómicos (EC)**, involucran muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, los óxidos de metales de transición [8], [9], [10], [11] como Ti, Mo y W entre otros son compuestos inorgánicos. Mejorando las técnicas de fabricación se ha podido obtener estructuras más estables y con mayor durabilidad, además se ha podido incorporar otros metales como Cr, Co, Ir, Ni en los óxidos electrocrómicos [4], [12], [13], [14].

Con estas mezclas ha sido posible modificar la absorción óptica con respecto al material electrocrómico original.

El óxido de tungsteno es un material que presenta propiedades ópticas y eléctricas interesantes y estas propiedades pueden ser modificadas para efectos específicos con la inserción de átomos, iones o mezcla de compuestos en su red cristalina, o con la producción de defectos, como vacancias de oxígeno.

Para su explotación, con un uso comercial, es necesario utilizar superficies suficientemente grandes, de buena calidad, alta eficiencia electrocrómica y que tengan un buen control dinámico, es decir que sean función de impulsos externos regulables, ante los cuales el material varíe proporcionalmente 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**.

Los dispositivos electrocrómicos pueden tener diversos usos tales como ventanas inteligentes “Smart Windows”, display de la información y los espejos variables de reflexión, estos últimos ya se utilizan extensamente en industria automotriz.

El tipo de recubrimiento a elegir para seleccionar y controlar el flujo de radiación solar, que debe pasar, 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 porcentaje de radiación infrarroja, que no puede escapar al exterior 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 refleje la del espectro infrarrojo ($0.7\mu\text{m} < \lambda < 3\mu\text{m}$). Estos recubrimientos se llaman, superficies de control solar y es

así como se puede disminuir el recalentamiento hasta en un 50%, sin perder visibilidad significativamente [15].

En cambio, en donde el clima es frío hay que evitar las pérdidas de calor que por radiación térmica se producen hacia el exterior a través de las ventanas de las viviendas, un recubrimiento selectivo para esta necesidad, sería aquel en el cual se tenga alta transmisión tanto en el intervalo del visible (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 estas películas se les llama espejos de calor.

La viabilidad de un dispositivo electrocrómico depende del grado de calidad y de desarrollo de los materiales como: respuesta espectral óptica, uniformidad visual, tiempo de reacción; reversibilidad de la carga, requisitos de energía y durabilidad, entre otros, así como la capacidad de fabricar películas de revestimiento económicas para recubrir grandes áreas de vidrio.

Muchas de las investigaciones sobre electrocrómismo de WO_3 parten de los trabajos que Deb, en 1968-69, publicó en dos artículos [16], sobre electrocrómismo en WO_3 donde proponía que la coloración del óxido de tungsteno, podría obtenerse por la aplicación de un campo eléctrico, y era ocasionado por la presencia de centros de color producidos por electrones atrapados en las vacancias del oxígeno.

Para 1986, Colbow y colaboradores [17], reportan la cristalinidad de las películas de WO_3 , las cuales fueron depositadas por la técnica de rocío pirolítico sobre sustratos de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) óxidos semiconductores transparentes, con la misma técnica también reportaron los primeros voltamogramas, el electrocromismo observado dependía de la temperatura y la cristalinidad del sustrato de FTO, así como de la técnica de depósito de las

películas de FTO, y los tipos de sustratos de vidrio usados. En el trabajo de (1988) [18], ellos reportan los parámetros de depósito de películas de WO_3 sobre varios sustratos de FTO y para 1990 [19], reportan la variación en resistividad eléctrica, así como la evidencia en los cambios de la estructura de la película de WO_3 durante las fases clara y oscura “coloración”.

Los estudios de Granqvist y colaboradores [10], [20], permitieron cuantificar el ahorro de energía con el uso de algunos materiales electrocrómicos, en diversas aplicaciones de la vida diaria, así mismo en el uso de mecanismos de obtención de la coloración, con una elevada eficiencia en aplicaciones en baterías recargables y displays electrónicos.

En nuestro trabajo se estudian las propiedades electrocrómicas de las películas de WO_3 impurificadas con molibdeno y titanio, con el fin de evaluar sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y ópticas antes y después de inducir el fenómeno electrocrómico.

CAPÍTULO 1 MATERIALES ELECTROCROMICOS

1.1 ELECTROCROMISMO

El Electrochromismo se refiere a la capacidad de algunos materiales de cambiar sus propiedades ópticas debido al efecto de un campo eléctrico externo y la recuperación de sus condiciones iniciales invirtiendo el sentido del campo eléctrico aplicado. El origen de este comportamiento es una reacción electroquímica **Redox** [21].

Actualmente se conocen muchos materiales en los que se presenta el electrochromismo, como son óxidos de metales de transición W, V, Mo, Ti, Ir, etc. [10] y algunas sustancias orgánicas, como amilinas, polimelaminas, pirroles, entre otros [22], [23].

La variación de las propiedades ópticas se evidencia siempre en un cambio en la coloración de los óxidos de los metales de transición entre un estado oscuro y uno transparente, que será determinado por la cantidad de iones intercalados en el material, (H^+ , Li^+ , Na^+ , F^- , OH^- etc.) [10]; es decir este proceso es consecuencia de la *inserción o extracción* de iones en el material, causado por la acción de un pequeño voltaje externo.

Algunos materiales, en una **reacción catódica** (WO_3 , MoO_3 y TiO_2 [24]) y otros en una **reacción anódica** (V_2O_5 [25], NiO_2 [4]) se tornan opacos y oscuros, bajo la intercalación o des-intercalación de iones. Los primeros materiales electrocromicos asociados a cambio de color fueron reportados por Brimm (1951) [26] en sales de sodio-tungsteno causado por la difusión de iones de H^+ .

1.2 MATERIALES CATÓDICOS

Los materiales en los cuales hay inserción de cargas positivas se llaman catódicos. La coloración catódica se obtiene preferentemente en los óxidos de metales de W, Ti, Mo, Nb, Ta, y si se realiza mediante la inserción y/o extracción de electrones del ion H^+ y de los iones

alcalinos, como H^+ , Li^+ donde los iones pequeños su movilidad y por sus propiedades de transporte son los mejores para producir el fenómeno electrocrómico

Estos procesos se pueden representar por medio de la formula:



(Oxidación Transparente) (Reducción Coloreado).

donde M^+ puede ser H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ y e^- denota electrones.

1.3 MATERIALES ANÓDICOS

Los materiales en los cuales hay extracción de cargas negativas se llaman anódicos. La coloración anódica se obtiene preferentemente en los óxidos de metales de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh y Ir.

Estos procesos se representan con la formula:



(Coloración) (Transparencia)

donde M^+ puede ser H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , e^- denota electrones.

1.4 DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO

Un dispositivo electrocrómico, es en un sistema formado por capas múltiples. La figura 1.1 ilustra el esquema de un prototipo electrocrómico. Este requiere de dos electrodos depositados sobre un sustrato de una película conductora transparente **SnO₂:F (FTO)** (óxido de estaño impurificado con flúor) y/o **In₂O₃:Sn (ITO)** (óxido de Indio impurificado con estaño), la cual está depositada sobre un vidrio y/o plástico, el depósito se hace usando la técnica de **Spray Pirolisis** (rocío químico), en este trabajo se uso la película conductora transparente

(FTO), la cual tiene una conductividad eléctrica casi metálica y una alta transparencia. Sobre esta película conductora, se deposita por **rocío químico** el **material electrocrómico**, en nuestro caso es **WO₃** sin impurificar e impurificado con **Mo** y/o **Ti**. Ambos electrodos, se introducen en un **electrolito** (conductor iónico) que proporciona los iones que se difunden superficialmente en el material electrocrómico.

Entre las películas conductoras transparentes (FTO) se establece la diferencia de potencial y se produce el transporte de iones en el electrolito.

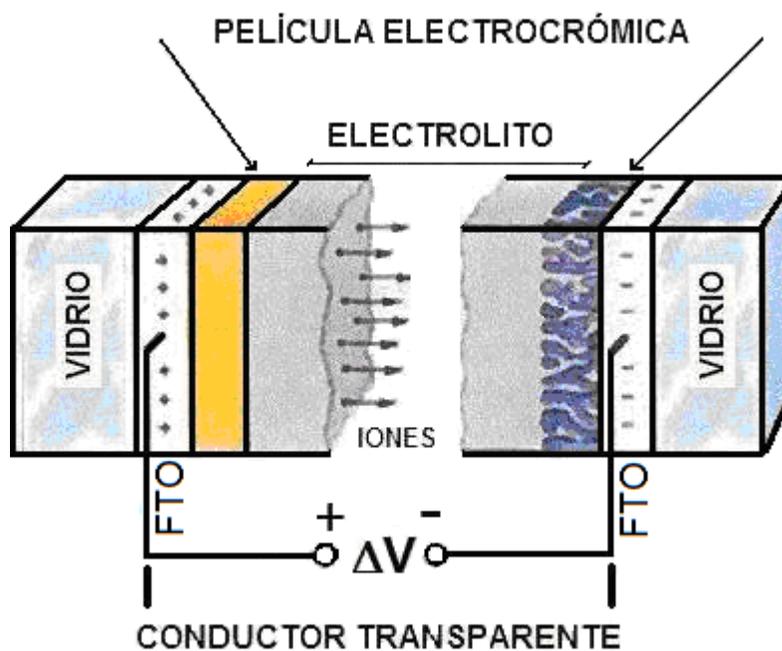


Figura 1.1: Ensamblaje típico de un dispositivo electrocrómico, los elementos, piezas y las funciones correspondientes se indican en el texto principal.

En la etapa de investigación se acostumbra sustituir la celda “tipo batería” por una celda de tres electrodos, este tercer electrodo nos permite fijar un voltaje de referencia en el que es medido por separado la oxidación y la reducción que es base para la voltmetría cíclica.

En la figura 1.2 se presentan algunos elementos que se usan para la obtención de óxidos de metales de transición (TMOs).

ELEMENTOS QUÍMICOS PARA MATERIALES ELECTROCRÓMICOS

COLORACIÓN CATÓDICA																	
COLORACIÓN ANÓDICA																	
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, (tomado de [10]). Los elementos marcados de color claro son anódicos y los elementos marcados de color oscuro son catódicos.

1.5 PELÍCULAS DELGADAS

Una película delgada crece a partir de átomos o cúmulos de átomos que inciden sobre la superficie del sustrato [27]. Sin embargo la película está determinado por el espesor dentro del cual aparece alguna anomalía dentro de las propiedades físicas del sólido, pero este difiere dependiendo del fenómeno físico del que se trate [28]. En la práctica, desde el punto de vista de la física y la tecnología, una película posee un espesor desde decenas de nanómetros (10 nm) hasta aproximadamente unos cuantos micrómetros (10 μm) [28]. Como se verá a lo largo de este trabajo las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de las películas delgadas no solo dependen de las técnicas de preparación, sino también de las condiciones de depósito [27], [28], [29], [30], [31].

Existen diversos métodos para depositar películas delgadas, que esencialmente se dividen en dos tipos: los métodos químicos (incluyendo métodos electroquímicos) y los métodos físicos. Entre los primeros se encuentran, los electrodeposiciones catódicas, la

oxidación anódica, el depósito por vapores químicos (CVD- Chemical Vapor Deposition-), el método de recubrimiento por Sol Gel, y el método de rocío pirolítico (SP –Spray Pyrolysis-). Entre los métodos físicos se encuentran, el depósito de vapores producidos por medios físicos (PVD – Physical Vapor Deposition-), el espurreo (Sputtering), el depósito de vapores producidos por un haz de electrones, Evaporación así como Arco catódico ablación por laser entre otros.

En nuestro trabajo se ha elegido la técnica de rocío pirolítico para la elaboración de las películas delgadas, sobre las otras técnicas, por la disponibilidad del equipo y la facilidad de obtener los solventes y los reactivos para la elaboración de las soluciones de las películas conductoras y electrocrómicas. La técnica, permite producir películas delgadas que pueden ser impurificadas a partir de las soluciones de partida, la producción de multicapas de diferentes compuestos, todo esto sin tener que modificar sustancialmente el diseño del equipo original.

CAPÍTULO 2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 SISTEMA DE ROCÍO PIRÓLITICO (RP)

El proceso de **rocío pirolítico (RP)**, consiste en rociar una solución en forma de aerosol sobre un sustrato a una temperatura entre 200 y 600 °C. La solución es generalmente acuosa con mezcla de solventes con el fin de reducir la tensión superficial de las gotas y aumentar su volatilidad en el proceso, esta debe contener sales solubles de los elementos que van a formar parte de la película y el sustrato proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica y la recombinación de las especies constituyentes seguida por una sinterización y re-cristalización de los cúmulos de cristales dando como resultado una película delgada y uniforme.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático del sistema de rocío, el rociado de la solución se lleva a cabo mediante una boquilla rociadora con la ayuda de un gas acarreador del cual puede o no participar en la reacción pirolítica. La boquilla rociadora se puede fabricar de distintos materiales tales como vidrio, teflón, acrílico, cuarzo, latón, acero inoxidable, o se pueden utilizar cabezas de vibración ultrasónica para formar un patrón de tamaño de gotas más controlado.

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

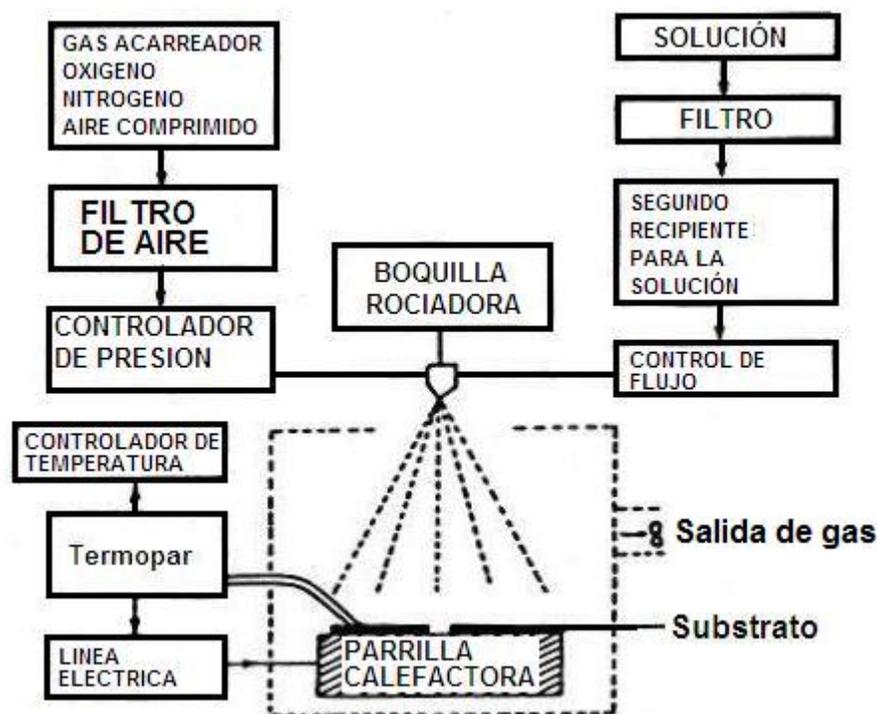


Figura 2.1 Dibujo esquemático del sistema de rocío pirolítico (spray Pyrolysis), (esquema tomado de [32]).

El área de rocío está limitada por el diámetro de la boquilla rociadora, 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. 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.

La geometría de la boquilla, la tasa de flujo del gas portador, la tasa de flujo de la solución a depositar, el tamaño de las gotas, la temperatura del proceso, la distancia entre la cabeza rociadora y el sustrato, la rapidez de extracción de compuestos volátiles influyen en las propiedades de los materiales obtenidos. Todos estos parámetros se deben controlar adecuadamente, si se pretende elaborar películas delgadas con propiedades electrocrómicas óptimas y reproducibles.

2.1.1 CINÉTICA DE CRECIMIENTO

Después de la atomización es necesario que el aerosol sea dirigido hacia el sustrato caliente, para que se lleve a cabo la reacción pirolítica endotérmica de aquí su nombre de Spray Pyrolysis y es en este lugar, donde se forma 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 pequeña variación en el tamaño de las gotas puede ocasionar que éstas tengan un comportamiento térmico diferente. Estos procesos se muestran esquemáticamente en la figura 2.2 y se pueden resumir como sigue:

Proceso A: Cuando las gotas, en su viaje hacia el sustrato, absorben poca energía térmica de sus alrededores, y esto trae como consecuencia que el solvente no se vaporice totalmente y el sustrato se enfríe. Si la temperatura de sustrato no es la adecuada los solventes podrían reaccionar con el sustrato formándose así una reacción inadecuada, contaminando el sustrato, dañándolo para su posterior uso.

Proceso B: Cuando las gotas, en su viaje hacia el sustrato, todo el solvente en ellas se vaporiza antes de llegar al sustrato, dejando las partículas “sólidas” de los compuestos que forman la solución, secas y sin reaccionar; estas partículas se depositan en el sustrato formándose una superficie porosa o polvo revotan e interfieren con los solventes que se aproximan.

Proceso C: Cuando las gotas tienen el tamaño apropiado el solvente se vaporiza totalmente antes de llegar al sustrato, y de esta manera el precipitado de los compuestos que viaja hacia el sustrato se funde antes de llegar a él y reaccionan con el sustrato caliente, formándose 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 obtenidos 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”.

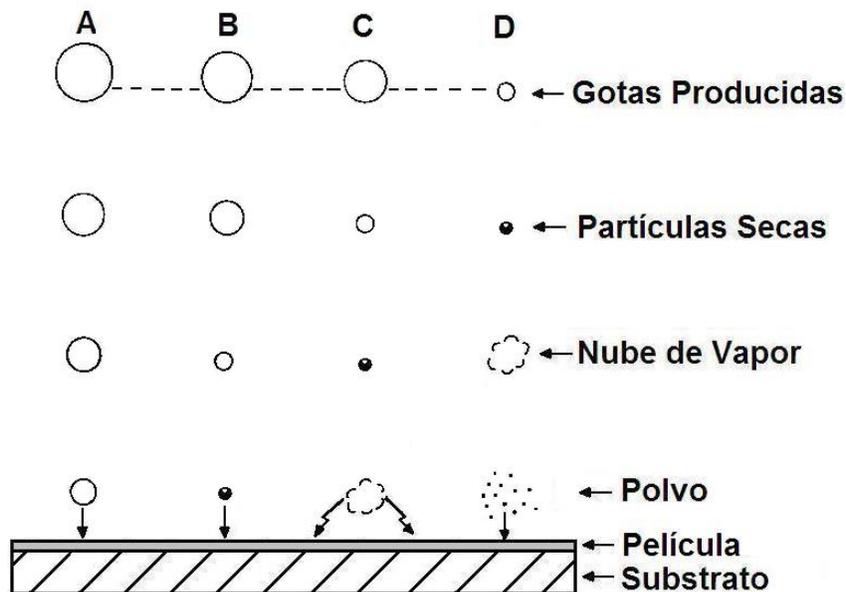


Figura 2.2: Relación entre el proceso de depósito y el tamaño de las gotas.

Proceso D: Cuando las gotas son muy pequeñas toda la reacción se completa y se lleva a cabo durante el trayecto de la boquilla al sustrato. En este caso los compuestos al reaccionar se condensan y se forma polvo, estos llegan a la superficie del sustrato y no se tiene la reacción química deseada para formar la película.

Curt M. Lampkin [33], 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, que para el compuesto CdS , las gotas que se forman en el viaje desde la boquilla hacia el sustrato, son uniformes en tamaño, 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 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 substrato. Todo esto influye en la formación de la película, mejorando el proceso de depósito.

Las películas de WO_3 sin impurificar e impurificadas, obtenidas por este método de depósito son tratadas por la técnica electroquímica de voltametría cíclica para inducir caracterizar y evaluar el fenómeno electrocromico, que a continuación se describe.

2.2 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

El proceso más importante en relación a la inserción y extracción de cargas en el material electrocromico ocurre en la interface electrodo-electrolito, por lo que el estudio se enfoca principalmente en lo que ocurre en esta interface.

2.2.1 INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO

Los procesos electroquímicos de inserción de cationes y aniones en los electrodos sólidos han sido estudiados exhaustivamente [10], [32], [34], en la figura 2.3 se esquematiza la disposición de los electrodos y su comportamiento.

(a) Interfase física de la película de FTO y la película WO_3 electrocromica, en este se esquematiza cuando el **ion** completamente saturado del electrolito se encuentra próximo a la película electrocromica (en el electrodo de trabajo), y cuando es absorbido.

(b) Esquema representativo de la interface entre el electrolito y el electrodo de trabajo, este

es el lugar donde lleva a cabo la transferencia de cargas y donde los gradientes eléctricos y y potenciales químicos constituyen las fuerzan que regulan las reacción electroquímica.

(c) Esquema de la celda electroquímica.

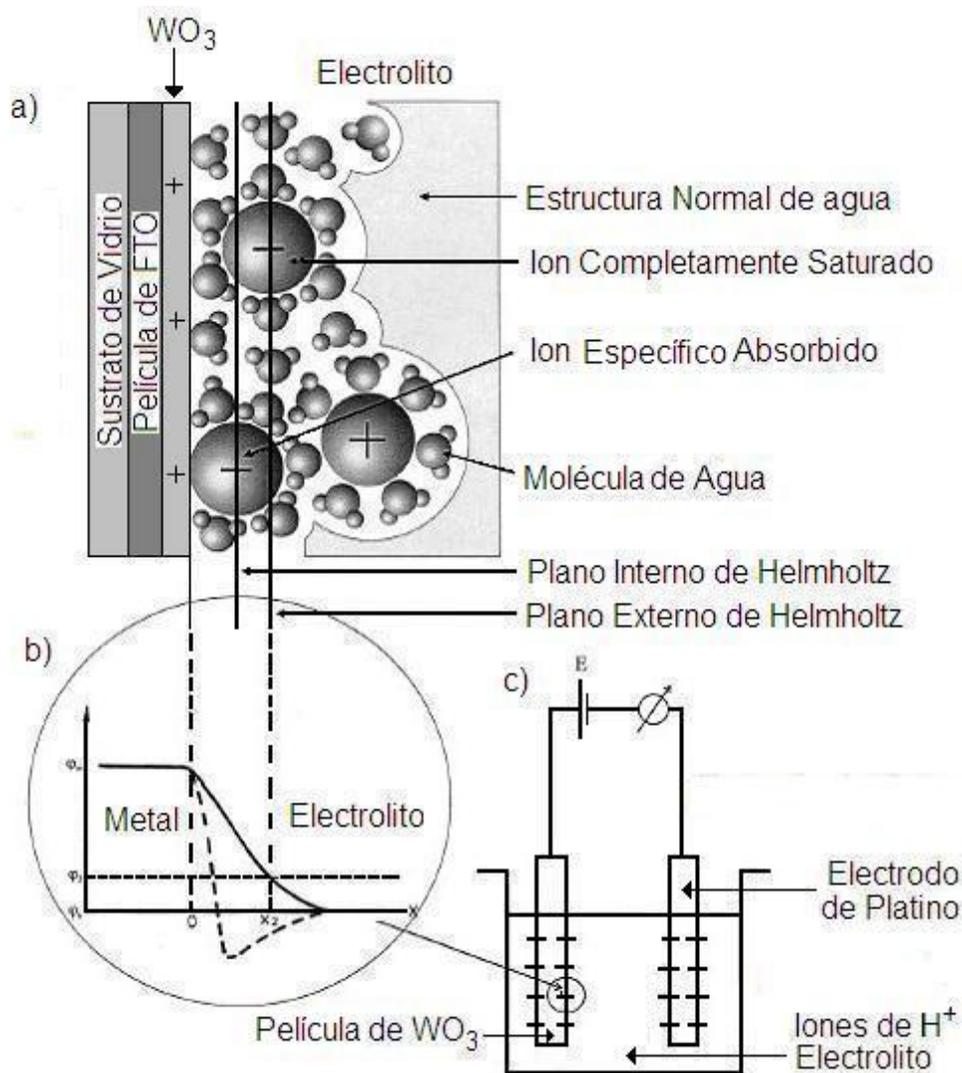


Figura 2.3: Esquema de las interacciones que ocurren en la interfase electrodo- electrolito, durante la voltametría cíclica del óxido de tungsteno para producir el fenómeno electrocrómico (tomado de D. M. Kolb, [34]).

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



El potencial entre el electrodo de intercalación y el electrodo de referencia ER, está en

función de la razón molar $r = \frac{N}{N_0}$ de los iones intercalados, esto es deducido en el apéndice A

de la tesis de maestría [1] y se expresa como:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - \frac{\mu_e^{ox}}{F} - br \quad (2.2)$$

donde el primer termino ε^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 los iones sobre un sitio equivalente.

El tercer término:

$$-\frac{\mu_e^{ox}}{F}$$

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 μ_e^{ox} es el potencial químico. Para el caso de los iones, pueden ser obtenidos de manera similar.

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 de iones, 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 (2.2) como:

$$\Delta\varepsilon = \text{const} - \frac{1}{F} (\mu_e^X - \mu_e^Y) \quad (2.3)$$

Por consiguiente al derivar nos lleva a:

$$\frac{d(\Delta\varepsilon)}{dr} = -\frac{1}{F} \left[\left(\frac{d\mu_e^X}{dr} \right) - \left(\frac{d\mu_e^Y}{dr} \right) \right] = -\frac{1}{F} (m^X - m^Y) \quad (2.4)$$

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 [35].

2.2.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica (figura 2.3b) es un método electroquímico dinámico permite la medición de los procesos de reducción-oxidación (**Red-Ox**), y es usado para estudiar el comportamiento de difusión de las especies en la superficie de un electrodo, así como el efecto de intercalación del agente oxidante y/o fenómeno intersticial entre la superficie del electrodo y el electrolito.

Otros investigadores como Bohnke y colaboradores proponen que los cambios en las curvas de voltametría, también podrían estar asociados a la formación de especies (H^+ , e^-) que se difunden en el óxido de tungsteno. Ellos proponen un modelo para explicar este comportamiento, que se esquematiza en la figura (2.4); el mecanismo se basa en proponer dos sucesivos procesos durante el fenómeno electrocrómico. En el primero ocurre con una rápida difusión de los electrones en la interface de la película conductora FTO/ WO_3 y simultáneamente se da una transferencia de carga en la interface WO_3 /electrolito, produciéndose así una corriente J hacia el electrodo WO_3 , dando origen a la formación de las especies (H^+ , e^-). Estas especies tienen un coeficiente de difusión D .

Un segundo proceso involucraria 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 .

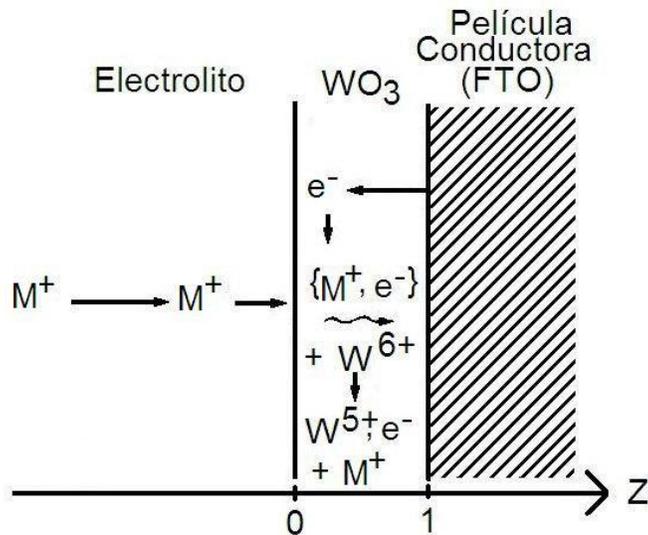


Figura 2.4: Modelo para el proceso de coloración en la película electrocrómica WO_3 . (tomado de D. M. Bonke, [36]).

Bohnke et al. [36], [37], [38], [39], concluyen 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 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 (2.5).

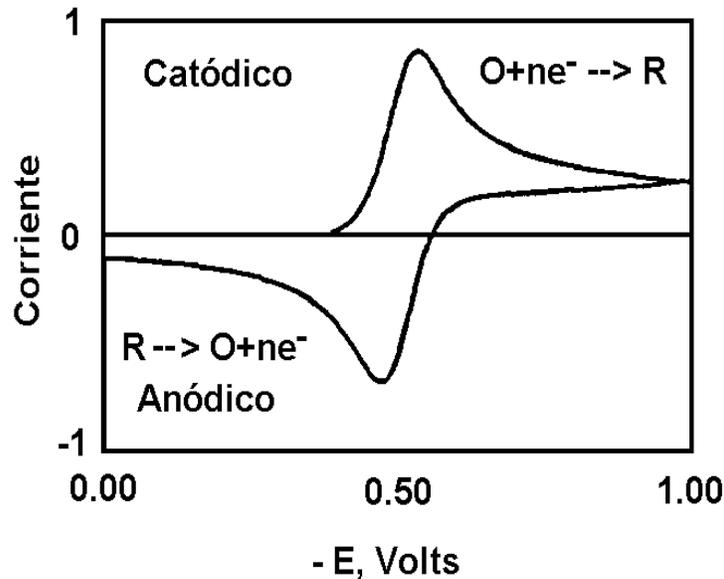


Figura (2.5): Voltamograma típico que describe el proceso RED-OX.

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:

2.2.3 CELDA ELECTROQUIMICA

La celda electroquímica (parte de la figura 2.3c), consta de tres electrodos, el primer electrodo es el *electrodo de trabajo ET* que está recubierto por la película electrocrómica, este absorbe los iones específicos del electrolito; el segundo electrodo es el contra electrodo **CE** o "*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 un tercer electrodo llamado *electrodo de referencia ER* ver figura 2.6 .

Los electrodos de "*intercalación*" (*Aux Ref*) 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 su red cristalina y durante la extracción del producto red-ox de las cavidades éstas permanecen intactas.

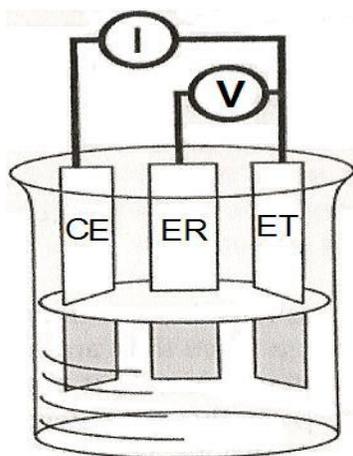


Figura 2.6: Configuración de los electrodos en la celda electroquímica.

2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

La espectroscopía óptica [40], [41], [42] estudia la interacción de un material con la radiación electromagnética que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. La espectroscopía se basa principalmente en la excitación y desexcitación entre las bandas o niveles de energía de los electrones o iones elementales de los átomos, provocando la absorción, emisión o fluorescencia del material.

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

Las propiedades ópticas en un sólido dependen de la interacción con las ondas electromagnéticas, dichas propiedades abarcan un número muy amplio los fenómenos físicos involucrados, como ejemplo esta la interacción de la luz visible con los cristales, donde 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, la contribución más importante es debida a los electrones ligados y presentan una fuerte absorción en longitudes de onda corta; mientras que, para longitudes

de onda grande, la contribución más importante 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 (figura 2.7) y su aplicación en películas delgadas, en especial en óxidos conductores transparentes.

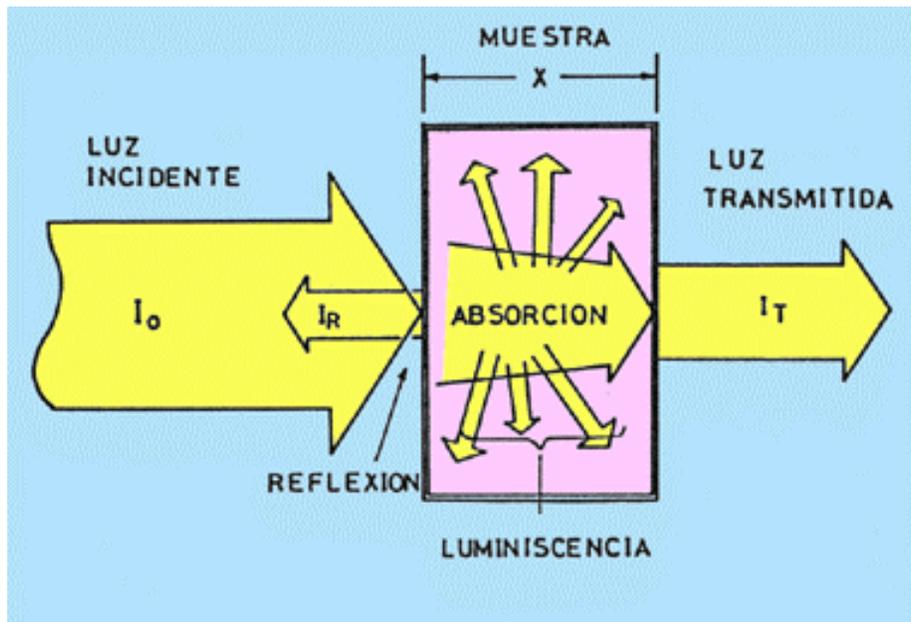


Figura 2.7: Diagrama para la reflexión de una onda electromagnética en una interfaz entre dos materiales con diferentes constantes ópticas.

2.3.1 CONSTANTES ÓPTICAS DE UN MATERIAL

En óptica, existen distintas funciones que expresan las respuestas de los materiales a la radiación electromagnética; absorción, transmisión, reflectancia, índice de refracción complejo y coeficiente de absorción.

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

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2.5)$$

en donde ϵ_r es la constante dieléctrica y μ_r la permeabilidad magnética del material, para la frecuencia de la radiación involucrada. Para describir las propiedades ópticas de los sólidos se emplea el índice de refracción complejo [43].

$$n^* = n + ik \quad (2.6)$$

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

$$n^* = \sqrt{\epsilon^* \mu} = \sqrt{\epsilon^*} \quad (2.7)$$

$$n + ik = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} \quad (2.8)$$

Donde μ es la permitividad magnética, que usualmente es igual a la unidad en el intervalo de frecuencias ópticas. De la última ecuación, se llega a las relaciones:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{y} \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (2.9)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \frac{\epsilon_1}{2}} \quad \text{y} \quad k = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \frac{\epsilon_1}{2}} \quad (2.10)$$

El **coeficiente de absorción** α del material describe la manera en que la intensidad luminosa dentro del material decrece con la distancia, debido a su absorción y está relacionado con el índice de extinción mediante la ecuación.

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.11)$$

donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda y ω_0 es la frecuencia de la radiación electromagnética incidente.

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

$$n^2 = \epsilon_r \mu_r + \frac{\alpha^2 \lambda^2}{16\pi^2} \quad (2.12)$$

Cuando la “*permeabilidad magnética del material relativa al vacío*” μ_r es igual a la del vacío μ_0 ó permanece casi constante en el intervalo de las longitudes de onda consideradas se sabe [45], que el comportamiento óptico del material puede ser descrito a partir de la variación de la función dieléctrica relativa ϵ_r en función de la longitud de onda λ de la radiación incidente, lo cual queda expresado por:

$$\epsilon_r(\lambda) = (n^*)^2 = n^2 - k^2 - 2ink \quad (2.13)$$

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 (3.17) $n^2 - k^2$ 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 [45] que la constante dieléctrica compleja tiene la forma

$$\epsilon_r = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \left(\omega_0 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

donde ω es la frecuencia de la radiación electromagnética, ω_0 la frecuencia propia de los electrones en el medio dado, m^* es la masa efectiva de los electrones, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío, siendo μ la movilidad eléctrica de los electrones y τ el tiempo de relajación de los electrones.

La viabilidad de un dispositivo electrocrómico depende del grado de desarrollo de los materiales como: respuesta espectral óptica, uniformidad visual, tiempo de reacción, reversibilidad de la carga, requisitos de energía, durabilidad, entre otros así como la capacidad de fabricar películas de revestimiento económicas para grandes áreas de vidrio.

$$\tau = m^* \mu / e$$

La identificación de las partes real e imaginaria de ϵ_r nos permite [46] llegar a:

$$n^2 - k^2 = \epsilon_L - \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0} \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)^{-1} \quad (2.15)$$

$$2nk = \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0} \left[\omega \tau \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right) \right]^{-1} \quad (2.16)$$

en donde ϵ_L es la constante dieléctrica del material para bajas frecuencias.

2.3.2 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** dada por sus **estados electrónicos**; a temperatura del cero absoluto; una de estas bandas de los estados electrónicos está 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 2.8. 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} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. El comportamiento eléctrico de un semiconductor también depende de su estado cristalino, de su espesor, de su configuración y morfológica. Cuando se adicionan impurezas aceptadoras 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 con impurificación tipo n, se puede lograr un importante decremento en la resistividad y aumento en la conductividad eléctrica, esto se origina por un controlado mecanismo de valencia de los elementos químicos involucrados, si se sustituye un anión con carga pequeña [47]; (en nuestro caso el flúor sustituye al oxígeno), esto también se logra disminuyendo el contenido de oxígeno.

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

Considerando la radiación electromagnética, 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 $h\nu$, es la necesaria para producir un par de portadores de carga, **electrón-hueco**, con una energía E_g , 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 $h\nu$ 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.

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 α tiene valores muy altos, usualmente en el orden de 10^5 a 10^6 cm^{-1} .

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 (del orden de 2 eV) 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 reflejada.

En la figura 2.8 se muestran dos representaciones de cada uno de estos fenómenos.

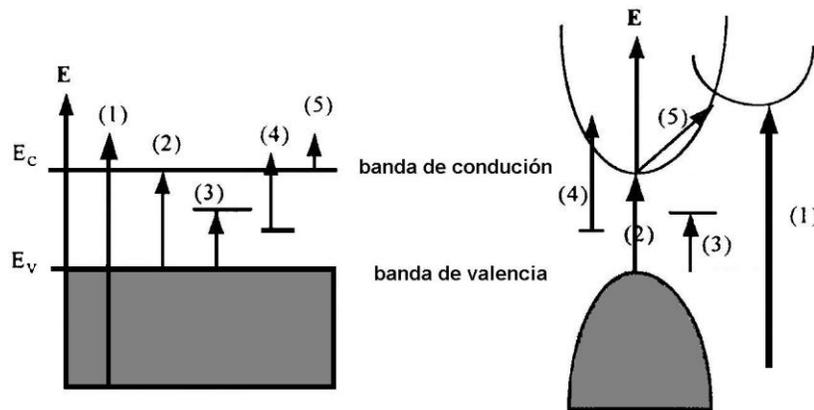


Figura 2.8: Dos representaciones esquemáticas de transiciones ópticas debido a la absorción de luz por un sólido cristalino, 1) Excitación desde la banda de valencia hacia niveles altos en la banda de conducción, 2) Excitación desde el tope de la banda de valencia hacia la parte baja de la banda de conducción, 3) Proceso excitónico, 4) Excitación desde las impurezas, 5) Excitación de portadores libres.

2.3.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN

Mediante las ecuaciones de Fresnel [48], es posible calcular la reflectancia (n) y la transmitancia (T) a distintas longitudes de onda, por las siguientes ecuaciones:

$$R = \frac{I_r}{I_o} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.17)$$

donde R está dada por la formula de Fresnel.

$$T = \frac{I_t}{I_o} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha t}}{1-R^2 e^{-2\alpha t}} \quad (2.18)$$

donde t es el espesor de la muestra.

Estas fórmulas solo son válidas cuando la incidencia es normal y para películas sin substrato. Sabiendo los valores de R y T, es posible calcular la absorbancia mediante la ecuación (2.11). Para longitudes de onda cercanas a la energía de la banda prohibida, las pérdidas por reflexión son despreciables [49], por lo tanto, $R \rightarrow 0$, y la expresión (2.18), se reduce a:

$$T = e^{-\alpha t} \quad (2.19)$$

Obteniéndose la siguiente relación para el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.20)$$

Se ha encontrado que la variación del coeficiente de absorción cercano a la absorción fundamental define el tipo de transición [49], [50], [51]. Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el mismo valor de k , se dice que la transición óptica es directa; cuando no sucede esto la transición es indirecta, ver figura 2.9. En las transiciones directas, un fotón excita a un electrón de la banda de conducción a la de valencia conservándose el momento ($\Delta k=0$). Para una transición permitida directa en bandas parabólicas, la variación de α con la energía del fotón para $h\nu > E_g$ está dada por [49], [51], [52], [53]:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.21)$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida. Si se reorganiza esta expresión, se obtiene la siguiente expresión lineal

$$\alpha^2 \propto h\nu - E_g \quad (2.22)$$

De esta manera, para una película delgada de espesor t , las pérdidas ópticas debido a la absorción por los portadores libres en la región del visible, son mínimas y podemos utilizar esta ecuación en los resultados experimentales, para la obtención del band gap.

En la figura (2.8) se muestra una curva típica de las muestras analizadas. El valor del ancho de banda de energías prohibidas E_g se obtiene extrapolando la parte lineal de la curva α^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

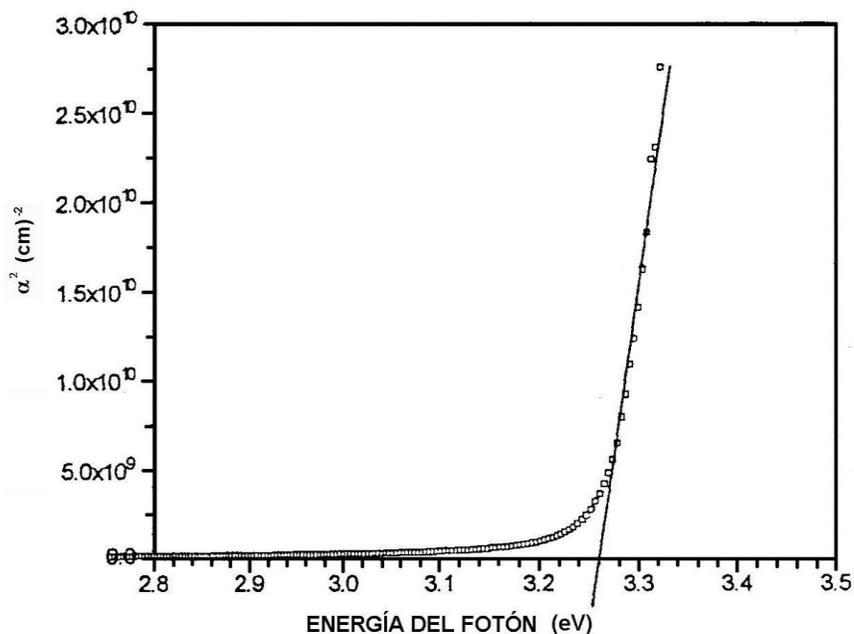


Figura 2.9: Comportamiento de α^2 vs $h\nu$ para una película semiconductor.

Cuando la transición es indirecta, la absorción óptica requiere un cambio de momento del electrón, por lo tanto, se debe generar un fonon que será absorbido o emitido simultáneamente con la absorción del fotón para satisfacer la conservación del momento. Para una transición permitida indirecta, en bandas parabólicas, la variación de α con la energía del fotón es [53]:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - (E_g - E_f))^2}{e^{E_f/k_bT} - 1} + \frac{(h\nu - (E_g - E_f))^2}{1 - e^{E_f/k_bT}} \quad (2.23)$$

donde E_f es la energía del fotón con energía igual a la separación en el espacio k entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. El primer termino de esta ecuación corresponde a la absorción del fotón, este término es distinto de cero para $h\nu > E_g - E_f$, el segundo término corresponde a la emisión del fonon y es distinto de cero para $h\nu > E_g + E_f$. Para bajas temperaturas ($E_f \gg k_bT$) el denominador del primer término es grande, así que el segundo término domina el coeficiente de absorción; en este caso, reorganizando la expresión, queda:

$$\alpha^{1/2} \propto h\nu - (E_g + E_f) \quad (2.24)$$

Con el incremento de la temperatura, $E_f \ll k_bT$, resultando la siguiente expresión [53]:

$$\alpha^{1/2} \propto h\nu - (E_g - E_f) \quad (2.25)$$

La obtención de E_g y el tipo de transición, se realiza con la construcción de gráficas del tipo α^m como función de la energía del fotón, donde m toma los valores de 2 (transición directa permitida), 2/3 (transición prohibida directa), 1/2 (transición permitida indirecta) y 1/3 (transición prohibida indirecta). El valor de m producirá una gráfica lineal en la vecindad de E_g que indica el tipo de transición y la intersección de la línea con el eje $h\nu$ dará un valor estimado de E_g . En la práctica, frecuentemente se encuentra un gran grado de ambigüedad en la interpretación de los resultados, pero este método se considera útil para este tipo de caracterizaciones [52].

Por otra parte, si se satisface que $\lambda/\tau \ll \omega$, entonces de la ecuación (2.16) y si se considera que $\omega = 2\pi c/\lambda$ y que $\alpha = 4nk / \lambda$ se deduce que:

$$\alpha = \frac{e^3 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_F} \frac{n}{\mu(m^*)^2} \quad (2.26)$$

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 $A=\alpha d$ [54], estarán dadas por la siguiente ecuación:

$$A = \alpha d = \frac{e^3 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_F} \frac{nd}{\mu (m^*)^2} \quad (2.27)$$

Considerando que la conductividad eléctrica σ está dada por la relación $\sigma=e\mu n$, entonces se llega [55] a que:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_F \mu^2 (m^*)^2}{e^3 \lambda^2} \quad (2.28)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, n_F el índice de refracción del material, λ la longitud de onda, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío, e la carga elemental, μ la movilidad y m^* la masa efectiva de los electrones.

2.4 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. Por otra parte, es común hablar de la "**resistencia superficial**" o "**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 ρ es

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (2.29)$$

En la figura 2.10 se presenta un esquema del equipo para las mediciones eléctricas resistencia superficial, resistencia por cuadro, usando el método de Van der Paw.

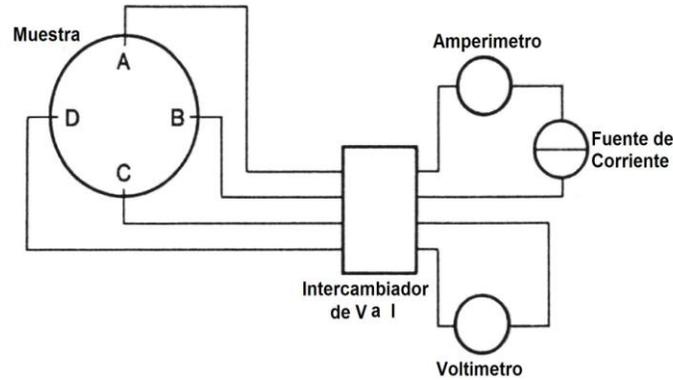


Figura 2.10 Esquema de un medidor Hall con cuatro contactos (Tomado de [56], [57]).

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 que es más comúnmente usado, es el definido por Haacke [58] como:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} = \sigma d \exp(-10\alpha d) \quad (2.30)$$

T es la transmisión óptica en el visible, $R_{\square} = (\sigma d)^{-1}$ es la resistencia de capa medida en Ohms por cuadro (Ω/\square), σ es la conductividad eléctrica medida en ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹, α es el coeficiente de absorción medido en cm^{-1} , y d el espesor de la película medido en cm. De hecho, para un mismo material el factor de mérito Φ_{TC} no depende del espesor de la película. El exponente en T fue seleccionado de tal manera que la transmisión sea del 90% cuando Φ_{TC} es un máximo. Este es un factor más práctico que el definido por Fraser y Cook [59], $F_{TC} = T/R_{\square}$, que da demasiada importancia a la resistencia superficial R_{\square} .

Si consideramos constante a $R_{\square} = (\sigma d)^{-1}$, vemos que Φ_{TC} evoluciona como $e^{[-(\alpha/\sigma)A]}$, siendo A una constante, y resulta que la relación entre los dos parámetros propios del

material, α y σ , son los que determinan el factor de mérito. Es entonces importante que, para obtener una Φ_{TC} máxima, la razón α/σ 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 (2.28):

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_F \mu^2 (m^*)^2}{e^3 \lambda^2} \quad (2.31)$$

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 $x = 1.3-1.4$ [60], 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 Φ_{TC} respecto al espesor d se observa que Φ_{TC} tiene un máximo dado por:

$$d_{op} = \frac{1}{10\alpha} \quad (2.32)$$

Con esta información podemos evaluar ahora Φ_{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 $d_{op} = (1.5 - 2.0) \times 10^{-7} \text{ cm}$, (Φ_{TC} es máximo); o bien, para películas con este espesor, se tiene:

$$\sigma = (0.7-1.2) \times 10^5 (\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ y } \Phi_{TC} = (3.9-8.8) \times 10^{-3} \Omega^{-1} \quad (2.33)$$

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:

$$n_F \gg 2, \mu = 20-50 \text{ cm}^2/\text{Vs} \text{ y } m^* = (0.3-0.4)m_0 \quad (2.34)$$

con lo que se llega a:

$$\alpha/\sigma = 1-10 \Omega^{-1} \text{ para una } \lambda = 5500 \text{ \AA}. \quad (2.35)$$

Por otra parte, ya que $\sigma d = 1/R_{\square}$ y usando la relación (2.32), se tiene:

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{10}{R_{\square}} \quad (2.36)$$

Usando las relaciones (2.29) y (2.32) se tiene que $R_{\square} = 1-10 \Omega$, es decir

$$\sigma d = 0.1-1 \Omega^{-1} \quad (2.37)$$

Las condiciones dadas en las relaciones (2.32) y (2.35) se deben de satisfacer al mismo tiempo. En la Tabla 2.1 se encuentran varios valores para la conductividad, el espesor de la película y el coeficiente de absorción que satisfacen las relaciones (2.32) y (2.37).

En dicha tabla se muestra que para las capas gruesas se debe tener poca absorción con baja conductividad eléctrica. Por otra parte, las 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 angstroms.

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 en los conductores transparentes. Por ejemplo el definido por Jain y Kulshreshtha [61] el cual es independiente del espesor y está dado por la expresión:

$$\phi = -R_{\square} \ln T = \frac{\alpha}{\sigma} \quad (2.38)$$

que permite comparar dos conductores transparentes con el mismo espesor.

Otras propiedades se deben de considerar cuando se trata de aplicaciones prácticas, estas son: la estabilidad química, la resistencia al uso y a la intemperie, la compatibilidad con el substrato y los otros materiales que constituyen el dispositivo final, etc.

Tabla 2.1

CONDUCTIVIDAD ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	ESPESOR	α cm ⁻¹
10 ⁵	100-1000 Å	10 ⁵
10 ⁴	0.1-1 μm	10 ⁴
10 ³	1-10 μm	10 ³
10 ²	10-100 μm	10 ²

Combinación de valores de conductividad, espesor y coeficiente de absorción (α) en películas delgadas para aplicación como contacto conductor transparente (tomado de [61]).

2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva que sirve para realizar el análisis estructural de las películas delgadas. La profundidad de penetración del haz de rayos X depende de la energía de éstos y del ángulo de incidencia. La relación básica que describe la XRD es la ley de Bragg [62], [63], [64] es:

$$2d_{hkl} \text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (2.39)$$

donde: d_{hkl} es la distancia interplanar, θ es el ángulo de Bragg entre el haz incidente y el plano de la cristal, λ longitud de onda de los rayos X incidentes, hkl es el índice del plano cristalino y n es un número entero.

La longitud de onda de los rayos X es del orden de nanómetros (p.ej. para el $\text{Cu}_{K\alpha}$ $\lambda=0.1506 \text{ nm}$). Los rayos X son generados por un tubo de rayos X. Para caracterizar

películas delgadas, se utiliza un difractómetro de polvos con reflexión simétrica de Rayos X con respecto a la normal de la película. En la geometría de Bragg-Bretano todos los planos de difracción son paralelos a la superficie de la película. Por medio de XRD, se determina el tamaño de grano por la fórmula deducida por Debye-Scherrer [65]:

$$T_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.40)$$

donde T_g es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de Bragg y B FWHM es el ancho del pico de difracción en radianes a la mitad de su altura.

2.6 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es utilizada para investigar las características topográficas de las superficies desde áreas grandes hasta el límite de resolución (cerca de 5 nm) con fuentes de haz convencional (con fuente de emisión de campo, éste valor es considerablemente menor, pero se requiere de ultra alto vacío). Existe la opción de obtener la composición elemental por un aditamento especial (EDX) que analiza la energía de los electrones excitados debida a la fluorescencia de RX que proviene de la muestra.

El modo más común de visualizar la superficie de un material es a través de la detección de electrones de baja energía emitidos por la muestra. Su baja energía significa que estos se originan en la capa superficial (profundidades de solo algunos angstrom) [64]. La señal se captura por un detector que consiste de una combinación centellador-fotomultiplicador, la salida sirve para modular la intensidad de un tubo de rayos catódicos (TRC) el cual es rastreado en sincronía con el barrido del haz primario. La amplificación de la imagen se obtiene simplemente por la proporción entre la longitud de barrido y la intensidad

del TRC. Las imágenes obtenidas por esta técnica se observan en la figura (4.4), para muestras de FTO preparadas a temperatura de 500°C, en estas imágenes se alcanza la resolución de los granos.

Cuando se detectan de electrones con alta energía, los cuales son dispersados elásticamente, virtualmente poseen la misma energía que el haz incidente. La probabilidad de retrodispersión aumenta con el incremento en el número atómico Z del material del que está compuesto la muestra. Como la fracción retrodispersada no es una función muy fuerte de Z (varia como $\sim 0.05 Z^{1/2}$) no es posible la identificación de los elementos. Sin embargo, el contraste obtenido es útil en la detección de regiones de la muestra donde varía Z. Las imágenes obtenidas por esta técnica tienen menor resolución topográfica que las obtenidas por a partir de electrones secundarios. En este trabajo no se exploto está capacidad del SEM.

2.7 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es útil para visualizar las características manométricas de los materiales. El TEM es útil en la obtención estructural de muestras delgadas, que permiten la transmisión de los electrones. Por lo tanto, es posible estudiar con relativa facilidad a las películas delgadas, pero éstas, se deben remover del substrato.

En un TEM los electrones son emitidos termoiónicamente o por emisión de campo y posteriormente son acelerados entre 100 y 300 keV o más (1 MeV) en algunos microscopios. La alta resolución en TEM es el resultado del uso de electrones con pequeñas longitudes de onda. De acuerdo a la relación de De Broglie [64]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} \quad (2.41)$$

Donde m y q son la masa y carga del electrón respectivamente y V es la diferencia de potencial. Los electrones con energía de 100 keV tienen una longitud de onda de 0.037\AA y son capaces de transmitirse, p. ej., a través del Silicio con espesor de $0.6\ \mu\text{m}$. En el TEM los electrones se proyectan sobre el espécimen mediante un sistema de lentes condensadoras. Los procesos de dispersión que los electrones tienen al pasar a través de la muestra, determinan el tipo de información que es posible obtener. En las dispersiones elásticas no se pierde energía cuando los electrones interactúan con el potencial de los iones, dando así una dispersión de ángulo muy bajo y generándose el patrón de difracción.

2.8 MEDIDA DE ESPESOR DE UNA PELÍCULA.

En este tipo de técnicas, se mide un cambio de alturas en la muestra, haciendo pasar sobre la superficie de la muestra una punta de diamante de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de radio, como se muestra en la figura 2.10. La punta se mueve horizontalmente a distintas velocidades sobre la superficie de la muestra y unos sensores electromagnéticos detectan los movimientos verticales, dando como resultado un perfil de alturas, por ello, a esta técnica se le conoce como perfilometría. Para determinar el espesor de la película, es necesario que el sustrato tenga una parte de la superficie sin recubrir, es decir se debe fabricar un escalón, como se observa en la figura 2.11. Los perfilómetros, son capaces de medir cambios de altura (escalones) desde $20\ \text{nm}$ hasta $65\ \mu\text{m}$, con una resolución aproximadamente $1\ \text{nm}$.

Existen distintas formas de obtener un escalón; la primera es bloqueando una parte del sustrato durante el depósito; la segunda, es atacando químicamente parte de la película manteniendo la otra parte de ésta intacta (bloqueándola con cinta adhesiva). Según los cuidados en la fabricación del escalón, los dos métodos son adecuados para las mediciones

de espesor, pero en este trabajo. Solo por cuestiones prácticas se prefiere el segundo método. El compuesto utilizado para el ataque químico depende de la película, entre ellos se encuentra el Zn y HCl para el FTO y WO_3 .

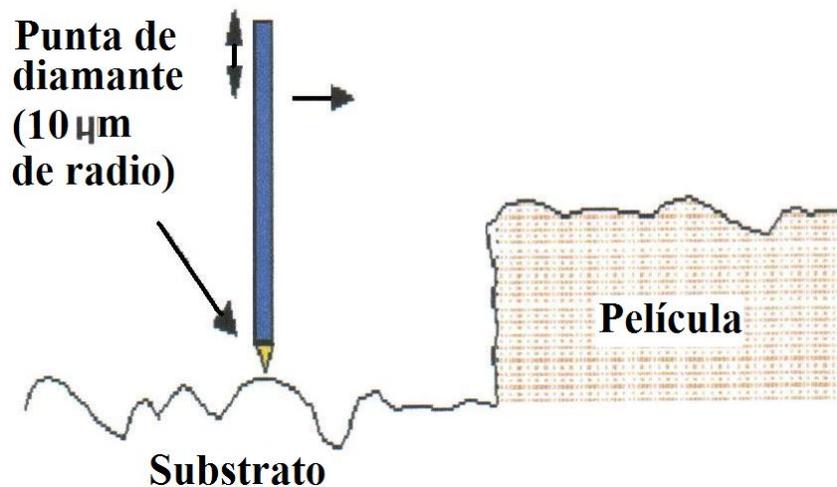


Figura 2.11: Esquema de funcionamiento de un perfilómetro utilizado en las mediciones de espesor.

En nuestro trabajo se encontró que el espesor de las películas de SnO_2 impurificado con flúor (FTO) sobre un sustrato de vidrio se encuentra entre los 500 a 600 nm, para el caso de las siguientes películas como: óxido de tungsteno (WO_3) depositado sobre un sustrato de vidrio, óxido de tungsteno sobre FTO (WO_3/FTO), óxido de tungsteno impurificado con Mo sobre un sustrato de FTO ($WO_3:Mo/FTO$) y óxido de tungsteno impurificado con Ti sobre un sustrato de FTO ($WO_3:Ti/FTO$) sus espesores promedios están entre los 400 a 500 nm.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe como se prepararon las soluciones involucradas para el depósito y obtención de las películas de FTO, WO_3 , WO_3/FTO , $WO_3:Mo/FTO$ y $WO_3:Ti/FTO$.

3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La obtención de las películas electrocrómicas WO_3 , $WO_3:Mo$ y $WO_3:Ti$, se requiere primero que estas estén depositadas sobre un sustrato de óxido de estaño impurificado de flúor $SnO_2:F$ (**FTO**) que previamente fue depositado sobre una superficie de vidrio con un tamaño de 2.54 cm x 2.54 cm x 0.15 cm, el cual el vidrio es transparente a la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda λ de 350 a 110 nm.

3.2 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS

Es importante que los sustratos de vidrio y FTO sobre a los cuales se va a depositar el material estén limpios de polvo y grasa dado que esto influye en la formación de centros de nucleación, ocasionando la posibilidad de que la película resultante 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, se procede en el siguiente orden:

Las finas películas sólidas fueron depositadas en sustratos de vidrio (tamaño 2.54 cm x 2.54 cm x 0.15 cm).

-Los sustratos de vidrio fueron limpiados en ultrasónico con

-En alcohol etílico [CH_3OH] 99.9% (J. T. Baker) y

-En acetona [CH_3COCH_3] 99.9 (J. T. Baker),

-Posteriormente la superficie se secaba bajo flujo de nitrógeno [N_2] 98% (de PRAXAIR).

-Con una inspección visual nos cercioramos de la limpieza del sustrato y si éste muestra partículas adheridas o escurrimientos debidos a una incorrecta evaporación de los solventes, la limpieza del sustrato se vuelve a realizar desde el principio.

3.2.1 ASPECTOS QUÍMICOS PARA LAS SOLUCIONES

Las substancias químicas de las que se parten para obtener las películas, deben de satisfacer las siguientes condiciones, para ser usadas en la reacción pirolítica:

- a) Que todos los compuestos químicos involucrados sean solubles en la mismo solvente
- b) Deben proporcionar todas las especies necesarias, para producir el material deseado en forma de una película delgada -estimada entre 500 a 700 nm- mediante una reacción química activada térmicamente (rocío pirolítico).
- c) Los productos resultantes no útiles de las substancias químicas iniciales, así como los del solvente, deben de ser volátiles a la temperatura de trabajo.

Para un material dado, es posible encontrar una gran variedad de combinaciones de los compuestos químicos que satisfacen las condiciones anteriores.

Es claro que cada combinación tendrá sus propias características termodinámicas y cinéticas durante el proceso de rocío pirolítico, de tal manera que se requirieron realizar varias pruebas previas, donde los valores de los parámetros de depósito se varían, hasta obtener películas homogéneas con propiedades estructurales y físicas similares en toda la superficie.

3.2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Solución de SnCl₄ en etanol, para obtener óxido de estaño e impurificarlo con flúor SnO₂:F (FTO).

En los artículos [66], [67], [68], [69], [70], para obtener la película de FTO, se utiliza una solución de óxido de estaño SnO₂ impurificada con flúor. Esta solución es la más empleada dadas sus ventajas técnicas, entre las que cabe señalar, es tiene un fácil manejo con los reactivos, durante la elaboración de la solución, y a esto se suma su bajo costo económico.

Para la preparación de la soluciones de FTO se utilizó como material de partida al SnCl₄ de Alfa Aesar con pureza de 98 % de y como fuente de flúor el NH₄F de Merck, con pureza de **99.9%** Esta elección se determinó a partir de los resultados reportados por A. Martínez [70].

La solución de FTO se prepara de la siguiente manera:

En un vaso de precipitado de 1000 ml, previamente lavado con jabón xtran y enjuagado con alcohol isopropilico, se agregan 14 gr de SnCl₄, luego se vierte 1000 ml de etanol al vaso de 1000ml para tener el 0.2% molar.

En otro vaso de precipitado de 200 ml previamente lavado, se agregan 0.74 gr de NH₄F para obtener el 0.5% Molar de flúor, luego se vierte 3 ml de etanol formándose una solución transparente.

La solución de NH₄F con etanol, se vertió en el vaso de precipitado de 1000ml y este vaso se coloca en un agitador para diluir los solventes hasta que la nueva solución quede transparente.

3.3 SOLUCIÓN DE WCl_6 EN N-N DIMETHYLFORMAMIDA

En este trabajo se utilizó como precursor de la solución de partida al WCl_6 de Alfa Aesar con pureza de 99 % y como solvente N-N dimetilformamida [$HCON(CH_3)_2$] de J. T. Baker con pureza de 99.9 %.

La solución de WO_3 se prepara de la siguiente manera:

Se pesan 6 gr de hexacloruro de tungsteno (WCl_6) y se vertió en un vaso de precipitado 200 ml previamente lavado, después se vertió 200 ml de N-N dimetilformamida al mismo vaso de precipitado de 200ml (para obtener una concentración de 0.15 M), teniendo un especial precaución porque los vapores o el líquido de la solución es muy tóxica y es puesto en agitación por 5 min, hasta que la disolución no tuviera ningún precipitado.

3.4 SOLUCIÓN DE WCl_6 IMPURIFICADO CON MOLIBDENO: $WO_3:Mo$.

La solución de WO_3 impurificado con Mo se prepara de la siguiente manera:

Se pesan 6 gr de hexacloruro de tungsteno (WCl_6), después se pesa la proporción atómica de Mo (a 2, 6, y 10 at.%) usando como impurificante al dióxido de dicloruro de molibdeno [MoO_2Cl_2] de alfa Aesar y posteriormente se vertió en un vaso de precipitado de 200 ml previamente lavado, después se vertieron 200 ml de N-N dimetilformamida, al mismo vaso de precipitado de 200ml (conservando la concentración molar de 0.15 M de WO_3), teniendo un especial precaución porque los vapores o el líquido de la solución que es muy tóxica y es puesto en agitación por 5 min, hasta que la disolución no tuviera ningún precipitado.

3.5 SOLUCIÓN DE WCl_6 IMPURIFICADO CON TITANIO: $WO_3:Ti$

La solución de WO_3 impurificado con Ti se prepara de la siguiente manera:

Se pesan 6 gr de hexacloruro de tungsteno (WCl_6), después se pesa la proporción atómica de Ti (2 y 6 at.%) usando como impurificante al Tricloruro de titanio [$TiCl_3$] de alfa Aesar 99.999% y posteriormente se vertió en un vaso de precipitado de 200 ml previamente lavado, después se vertieron 200 ml de N-N dimetilformamida, al mismo vaso de precipitado de 200ml (conservando la concentración molar de 0.15 M de WO_3), teniendo un especial precaución porque los vapores o el líquido de la solución que es muy tóxica y es puesto en agitación por 5 min, hasta que la disolución no tuviera ningún precipitado.

3.6 DEPÓSITO DE LAS SOLUCIONES POR LA TÉCNICA DE ROCÍO QUÍMICO.

Las películas delgadas de los sistemas: SnO_2 impurificado con flúor (FTO), óxido de tungsteno (WO_3), óxido de tungsteno sobre FTO (WO_3/FTO), óxido de tungsteno impurificado con Mo sobre FTO ($WO_3:Mo/FTO$) y óxido de tungsteno impurificado con Ti sobre FTO $WO_3:Ti/FTO$ se obtuvieron utilizando un equipo de rocío químico como se muestra en la figura 3.1.

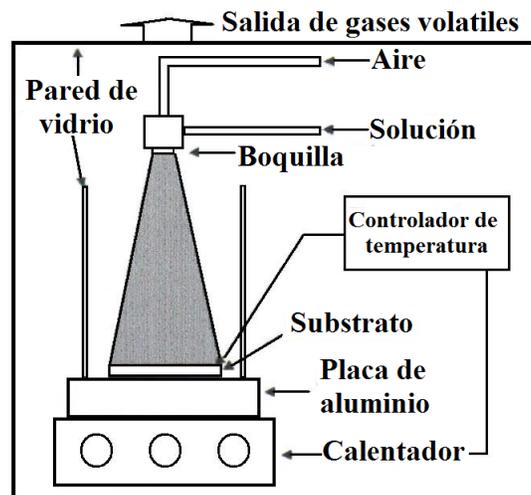


Figura 3.1: Diagrama esquemático de un equipo de rocío químico utilizado.

El depósito de las películas, se realizó sobre sustratos vidrios y sobre una película de FTO, los cuales se colocaron sobre una placa de aluminio, La boquilla utilizada rociadora es de acero inoxidable. La temperatura del sustrato (T_s) sobre la placa de aluminio se controló con un microprocesador marca Watlow, como se muestra en la figura 3.1. En esta fase de la tesis, se utilizaron distintas presiones de gas acarreador (aire filtrado proveniente de un compresor), distintas distancias entre la boquilla-sustrato y distintas temperaturas de sustrato. Estos tres parámetros tienen que ver con la transferencia de masa de la boquilla rociadora hacia el sustrato. Cuando se utiliza una presión constante, se pueden observar los efectos de la distancia boquilla-distancia; por ejemplo cuando la distancia es muy corta, la velocidad con que inciden las gotas de rocío es muy alta, por lo cual, éstas escapan (rebotan) más fácilmente del sustrato, por lo cual la película será más delgada. En cambio cuando la distancia es muy grande, se formara un cono de rocío más amplio, lo cual provocara que lleguen menos gotas hacia el sustrato; es decir, se desperdicia gran cantidad de la solución de partida. Como es de esperarse, existe una distancia en la cual se evitan estos dos factores, para el tipo de boquilla utilizado, se encontró una distancia optima de 30 cm, ver figura 3.2 . En esta figura se observa que los valores de espesor son más bajos cuando la distancia de la boquilla al sustrato es corta.

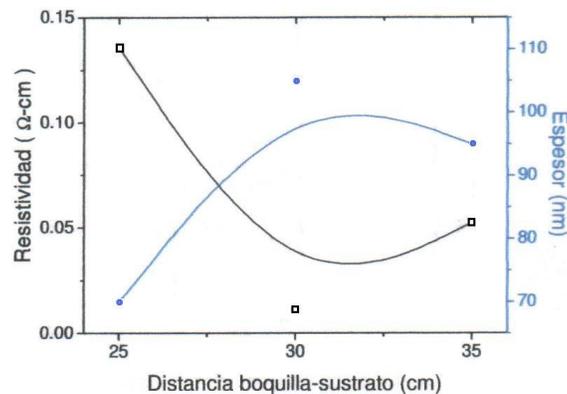


Figura 3.2: Efectos de la distancia-boquilla sobre resistividad y espesor en películas de SnO₂:F (FTO). Para la obtención de estas características se conservó una temperatura de 450 °C y una presión de 5 psi. (tomado de [1]).

Si se mantienen constantes los valores de T_s y de distancia boquilla, se pueden estudiar los efectos de la presión del gas acarreador; a presiones grandes se obtendrá una gran velocidad en las gotas y la obtención de un cono de rocío más amplio, lo cual provoca que las gotas reboten en la superficie del substrato y una baja transferencia de masa; por ello se prefieren bajas presiones. Sin embargo se encontró, que existe un límite a bajas presiones a la cual ya no es posible la formación de rocío, en este caso fue de 5 psi, por lo cual este fue el valor que se utilizó en los experimentos ver figura 3.3, se observa que el espesor decrece y la resistividad aumenta con el aumento de la presión.

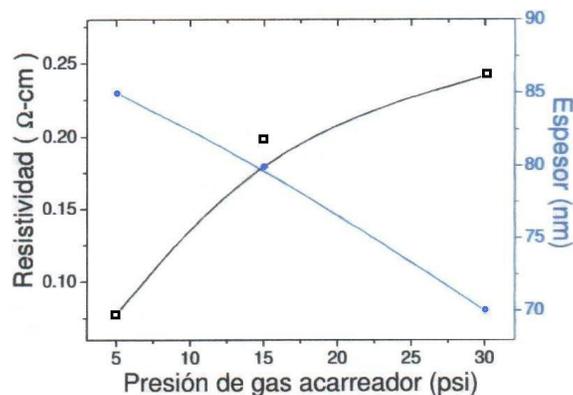


Figura 3.3: Efectos de la presión del gas acarreador sobre la resistividad en películas de FTO. Para la obtención de estas características se conservó una temperatura de 450 °C y una distancia de 30 cm. (tomado de [1]).

La concentración de la solución tiene una influencia sobre la transferencia de masa hacia el substrato, por lo cual se espera que a mayores concentraciones se obtengan velocidades de crecimiento mayores que a bajas concentraciones; sin embargo, en este trabajo se desean usar bajas concentraciones, por lo cual se realizaron experimentos con concentraciones menores a 0.1 M. Cuando se depositaron soluciones a baja concentración, se necesitaron largos tiempos de depósito y grandes volúmenes de solución, para lanzar la misma cantidad de átomos hacia el substrato; en la figura 3.4 se observa que lanzando la misma cantidad de átomos del compuesto metálico sobre el substrato, se obtienen mayores rendimientos (es decir películas más gruesas) que cuando se utiliza una solución más

concentrada.

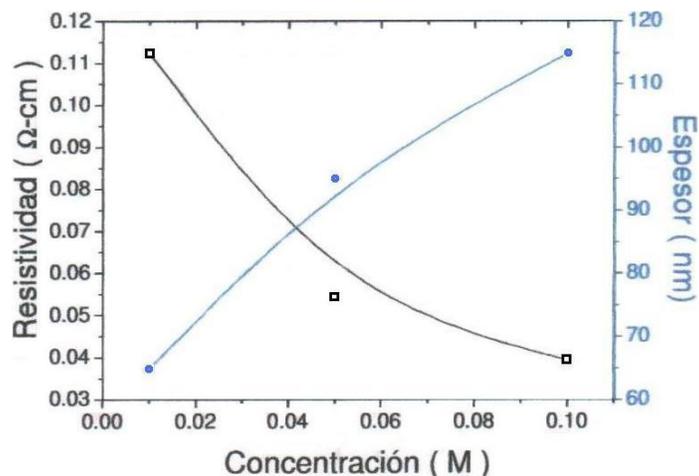


Figura 3.4: Efectos de la concentración en la solución de partida sobre la resistividad y espesor en películas de FTO. Para la obtención de estas características se utilizó una temperatura de sustrato de 450 °C, una presión de 5 psi y una distancia de 30 cm. (tomado de [1]).

De los resultados presentados en esta sección, es posible concluir que si se mantienen constantes los valores de distancia boquilla-sustrato (30 cm), presión del gas acarreador (5 psi) y concentración de solución de (0.1 M), es posible estudiar el efecto de otros parámetros que tendrán fuertes consecuencias sobre las propiedades del FTO o materiales estudiados en esta tesis. Por ejemplo, es imposible estudiar los efectos de presión del gas a distintas temperaturas, porque esto llevaría a la obtención de gran cantidad de muestras y se perdería el sentido de nuestro trabajo, que es el estudio de óxidos conductores (FTO) y principalmente para los óxidos de WO_3 y con sus impurificaciones de Mo y Ti.

Esto tiene consecuencias notables en las propiedades físicas de las películas de FTO y se manifiesta en la resistividad y en el espesor al modificar los parámetros como distancia boquilla-sustrato, presión de gas acarreador y concentración entre otros, como se observa en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas y de voltametría cíclica, obtenidos por diferentes técnicas de estudio para las películas de FTO, WO₃, WO₃/FTO, WO₃:Mo/FTO y WO₃:Ti/FTO.

4.1 PELÍCULAS DE SnO₂:F (FTO)

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas de las películas de FTO.

4.1.1 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

En la tabla 4.1 se presentan valores de las propiedades eléctricas de las películas de FTO depositadas por la técnica de rocío químico y que posteriormente fueron utilizadas para caracterizar a nuestras películas electrocromicas.

Tabla 4.1: donde t es el espesor de la película, R_□ la resistencia por cuadro, T la Transmitancia, ρ la resistividad, n la densidad de portadores, μ la movilidad de portadores, φ_{TC} la figura de mérito de nuestras muestras.

Solución de SnCl ₄ /NH ₄ F ml	t nm	R _□ Ω/□	Trans. promedio %	ρ X10 ⁻⁴ (Ω cm)	n x 10 ²⁰ (cm ⁻³)	μ cm ² /Vs	φ _{TC} x10 ⁻³ Ω ⁻¹
20	540	9.27	.79	5.07	5.88	21	10
30	670	6.89	.79	4.63	5.97	22	14

La figura de mérito se calculó siguiendo el criterio de Haacke [71], obteniéndose los valores entre 10 y 14 x10⁻³ Ω⁻¹, los cuales se incrementan con el espesor y con la cantidad de solución en este trabajo.

Dewar et. al. [72], 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 $69.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

Comparándolos con nuestros resultados (10 y $14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$), confirma que las figuras de mérito obtenidas por nuestro método, están dentro de los estándares conocidos para películas conductoras de FTO.

En la tabla 4.2, mostramos los resultados de la figura de mérito y los comparamos con los reportados por otros autores utilizando la técnica de rocío químico (RP).

Tabla 4.2: Películas de FTO, t espesor de la película, Ts temperatura de sustrato, R \square resistencia por cuadro, Transmitancia T, ρ resistividad, ϕ_{TC} figura de mérito.

FTO RP	F:Sn	t nm	Ts °C	T promedio	R \square Ω/\square	ρ $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	ϕ_{TC} $\times 10^{-3} \Omega^{-1}$
Esta Tesis (20 ml)	0.5	540	500	.79	9.27	5.07	10
Esta Tesis (30ml)	0.5	670	500	.79	6.89	4.63	14
A. Martinez[70]	0.3	380	500	.8	8.3	3.16	12.9
Malik[67]	0.2	400	470	.8	7.5	3.0	14
Manifacier[68], [69]	0.13	530	500	.85	10.6	5.6	18.5

Manifacier et. al., concluye que las películas de FTO preparadas por el método de rocío pirólitico sobre vidrio corning tienen una buena adherencia, estabilidad y una resistencia por cuadro que es del orden de **10 Ω/\square** , obteniéndose películas transparentes del orden de 80 a 85 % en el visible e infrarrojo cercano. Con base en esto y a la tabla 4.2 nuestras películas de FTO de 20 ml y 30 ml de solución se tiene una resistencia por cuadro de **9.27** y **6.89 Ω/\square** respectivamente, que se encuentran en el orden de los valores reportado por Malik [67] y A. Martínez [70] que coincide con lo de Manifacier [68], [69].

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 [71] 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.

4.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS

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**. El intervalo de 750 a 1100 corresponde al infrarrojo cercano cuyo origen está en el comportamiento molecular de la película electrocrómica.

En la figura 4.1 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 muestran la transmitancia de las películas de FTO a 20 ml y 30 ml de solución del compuesto $\text{SnCl}_4/\text{NH}_4\text{F}$ en etanol.

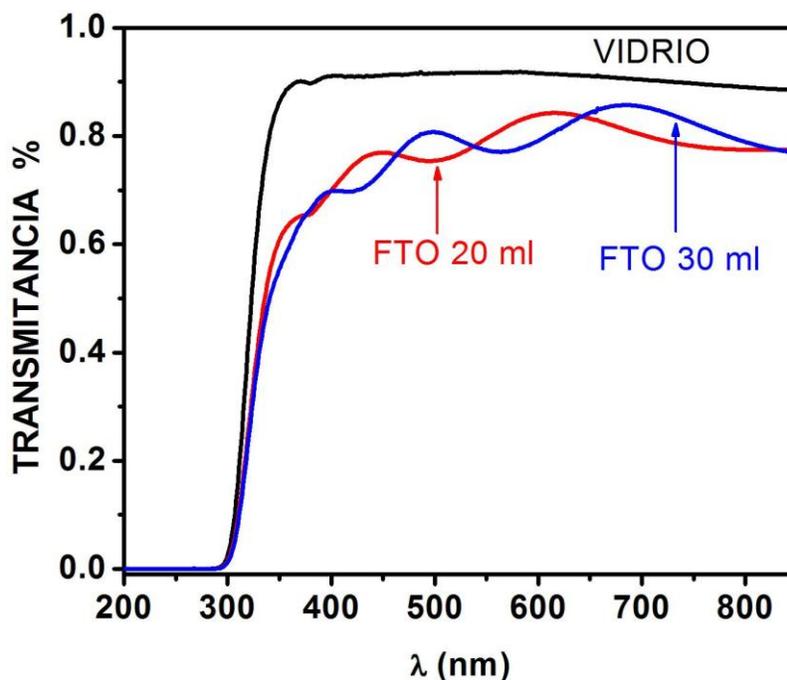


Figura 4.1: Espectros de transmitancia del a) Vidrio y de las películas de **FTO 20 ml** y **FTO 30 ml**.

En los espectros de transmitancia de la figura 4.1 se observa que las películas de FTO

presentan ondulaciones, en la región del visible e infrarrojo cercano (λ entre 400 a 850 nm). La variación de la intensidad en los espectros de transmisión en esta región es debido a fenómenos de interferencia [69], [73].

En la figuras 4.2 se muestra las gráfica de la variación del coeficiente de extinción α en función de la energía del fotón y ancho de banda E_g 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 [73].

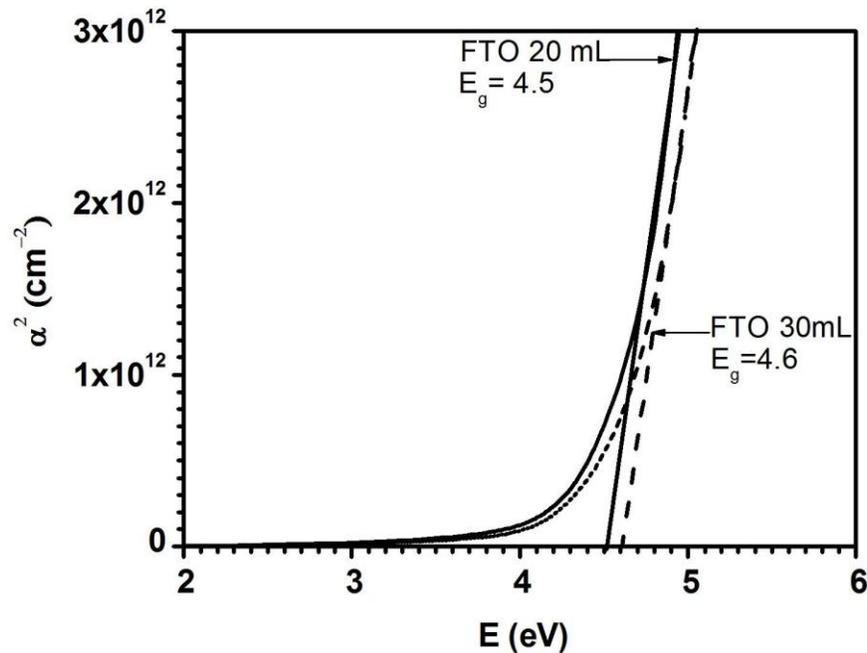


Figura 4.2: Variación de α^2 vs energía del fotón E_g es la brecha óptica para películas de depositadas sobre zafiro.

4.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Las fases estructurales de las películas de FTO, WO_3 , $\text{WO}_3:\text{Mo}$, $\text{WO}_3:\text{Ti}$, WO_3/FTO , $\text{WO}_3:\text{Mo}/\text{FTO}$, $\text{WO}_3:\text{Ti}/\text{FTO}$ fueron determinadas a partir de los resultados de difracción de rayos X, con el equipo 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 θ - θ .

A continuación se presenta el patrón de difracción de XRD de las películas de FTO sobre vidrio. Para el análisis de las películas electrocrómicas se hicieron barridos de lectura desde $\theta = 10^\circ$ a 70° en pasos de 0.1° .

En la figura 4.3 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 resultados de difracción de rayos X con los valores de la tarjeta PDF # 21-1250, 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. [32].

El tamaño de grano se cálculo utilizando el máximo de los picos en el espectro de difracción de Rayos X mediante la fórmula de Debye-Scherrer [74]:

$$T_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde T_g es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de Bragg en radianes y B es el ancho del pico de difracción (FWHM) a la mitad de su altura.

En la tabla 4.3 se presenta la estimación promedio del tamaño de grano de las películas delgadas de FTO, en la direcciones cristalográficas (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (3 1 0) picos intensos.

Los tamaños de grano de la película de FTO de 20 ml es de 0.4 nm y para la de 30 ml es de 0.5 nm.

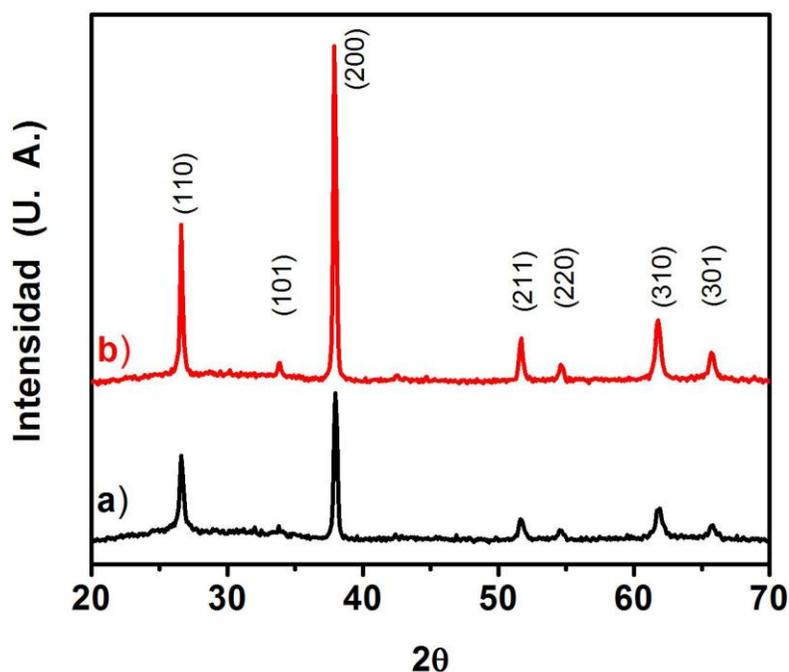


Figura 4.3: Patrones de XRD de las películas de FTO: a) 20 ml y b) 30 ml de solución.

Tabla 4.3: Tamaño de grado de las películas de FTO a 20 y 30 ml de solución.

Dirección Cristalográfica	FTO (20 ml) Tg (± 0.5) nm	FTO (30 ml) Tg (± 0.5) nm
(110)	0.4	0.5
(200)	0.5	0.6
(211)	0.2	0.5
(310)	0.4	0.3

4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En las micrografías obtenidas por SEM del soporte de FTO 20 ml/vidrio y FTO 30 ml (figuras 4.4 y 4.5) 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 μm en tanto que para la de 30 ml destacan las partículas menores a 0.5 μm .

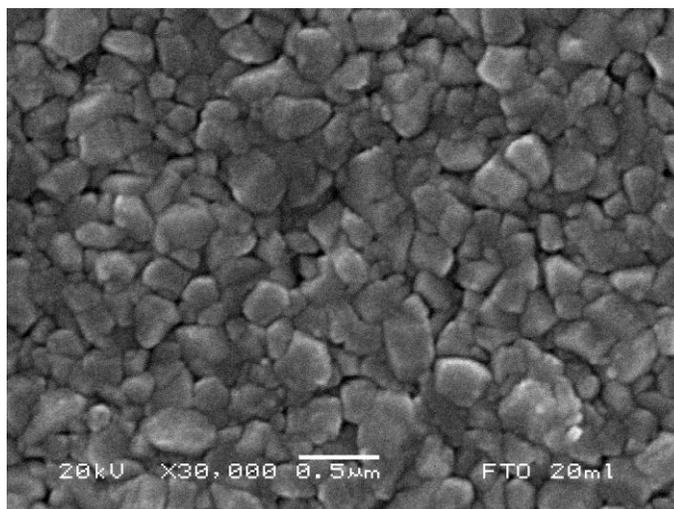


Figura 4.4: Micrografía de la película de FTO (20 ml de solución) sobre vidrio (FTO/Vidrio).

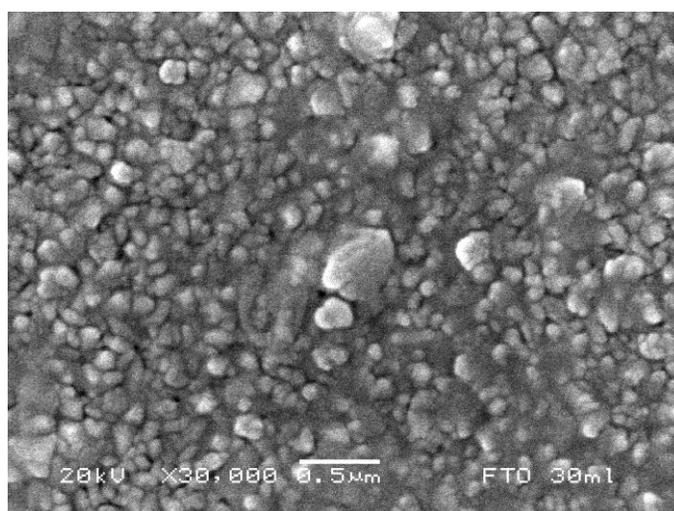


Figura 4.5: Micrografía de la película de FTO (30 ml de solución) sobre vidrio (FTO/Vidrio).

4.2 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO WO_3 .

4.2.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

A continuación en la figura 4.6 se muestran las curvas de los espectros de transmitancia (T); como referencia se utiliza la transmitancia del vidrio además de la transmitancia de la película WO_3 /Vidrio.

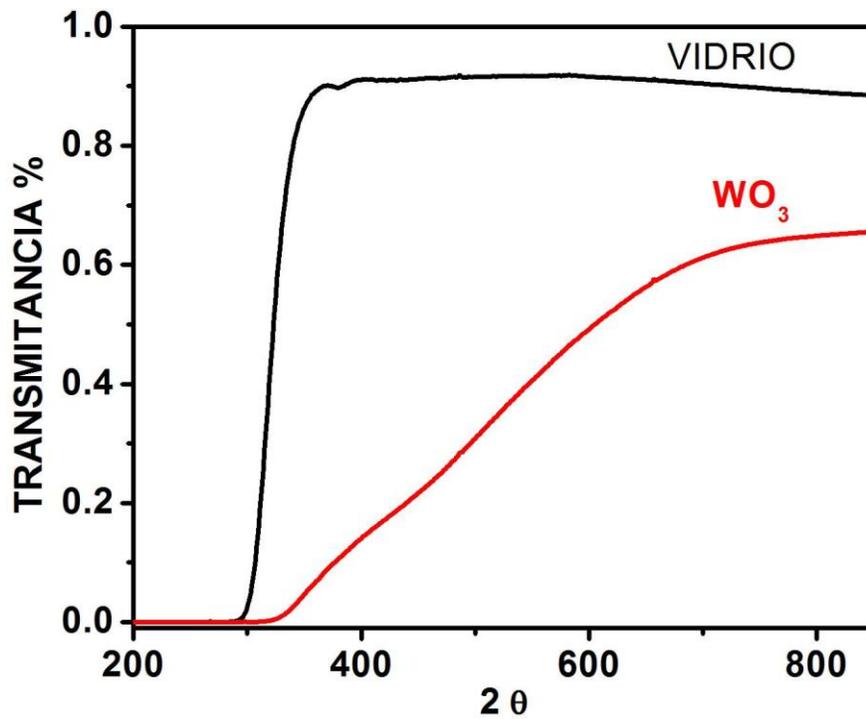


Figura 4.6: Espectros de transmittancia del vidrio y de la película de WO_3 sobre vidrio.

Las películas de WO_3 se depositaron sobre vidrio, porque el vidrio es transparente en la región del visible en el intervalo de 3.5 eV a 1.7 eV. En la figura 4.7 se muestra la variación de α^2 vs energía del fotón E_g .

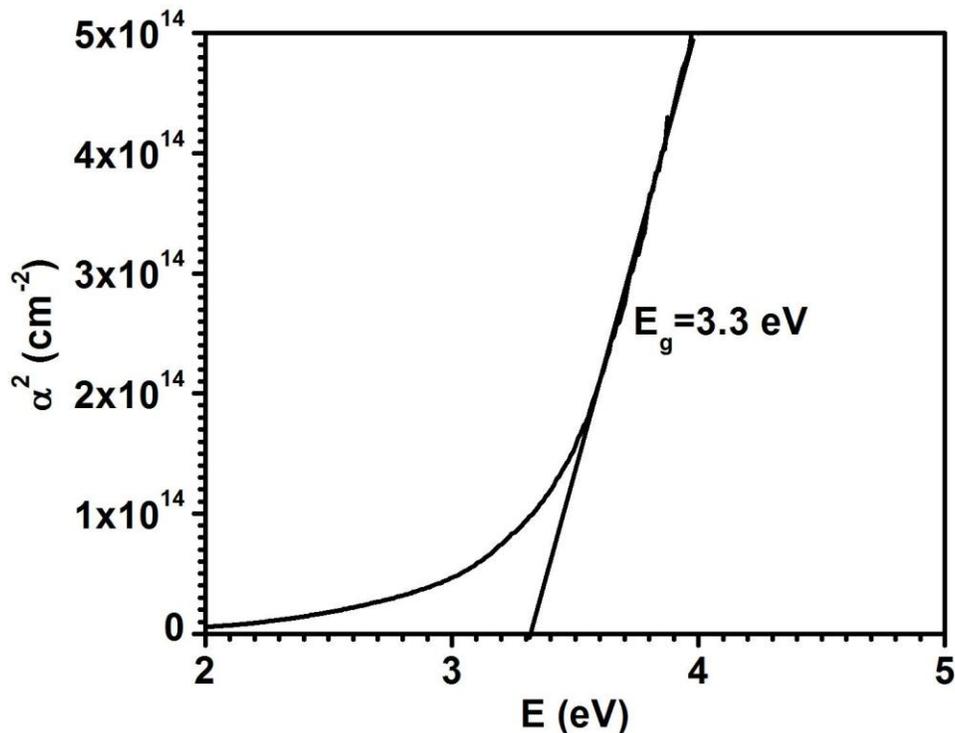


Figura 4.7: Variación de α^2 vs energía del fotón, E_g para películas WO_3 sobre vidrio.

Las películas de WO_3 obtenidas tienen brechas ópticas que están entre 3.0 a 3.3 eV como se muestra en la figura 4.6; estos valores son similares a los reportados por Ozkan y Ahalapitiya [75], [76] que están entre 3.0 a 3.46 eV.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la figura 4.8 se muestra el patrón de XRD típico obtenido para las películas de WO_3 depositado sobre vidrio.

El análisis de este patrón de XRD indica que las película tiene 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 4.9, que pueden ser desplegados a $2\theta = 23.193^\circ$ y que corresponde a la dirección (001), y 23.64° dirección (020), de acuerdo a la tarjeta PDF # 05-0363, esto implica que las películas tienen una estructura cristalina monoclinica. Sin embargo la presencia de picos con asterisco (*) es un indicio de una estructura hexagonal, de acuerdo a la tarjeta PDF # 75-2187.

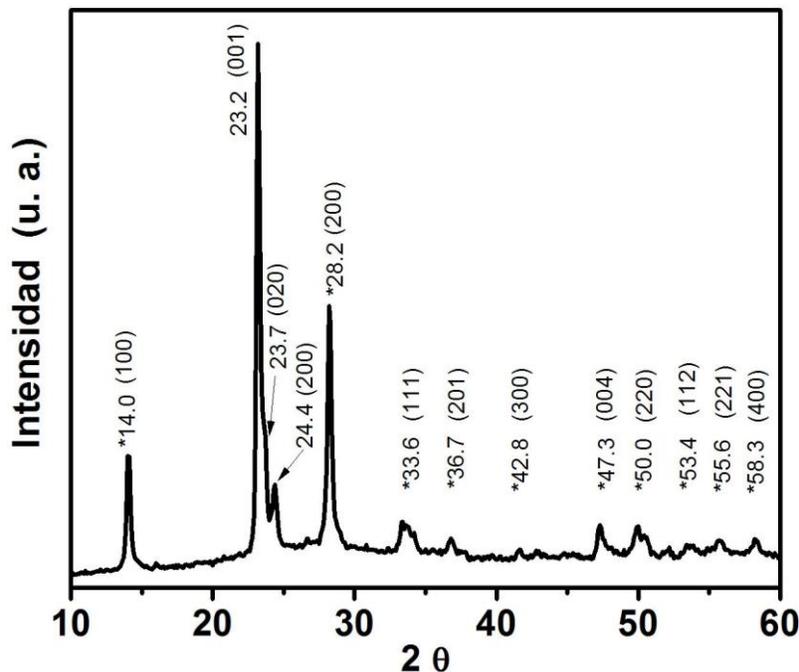


Figura 4.8: Patrones de XRD de las películas de: WO_3 .

También Colbow et. al. [77], reportan para el mismo material una estructura amorfa y la evidencia de una estructura hexagonal en películas de WO_3 .

En 1999, A. Antonia et. al. [78], presentan el espectro de XRD de una película de WO_3 depositada sobre vidrio a una temperatura de sustrato de $80\text{ }^\circ\text{C}$ seguida por un calentamiento a 465° ; usando también el análisis de deconvolución del pico característico en el intervalo de 23° a 24.5° se muestra la presencia de 3 picos que son desplegados a $2\theta = 23.4^\circ$ (001), 24° (020) y 24.2° (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.

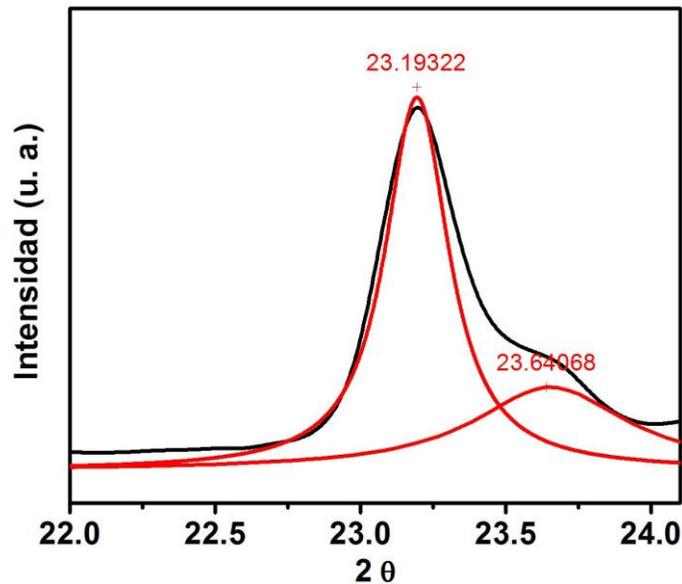


Figura 4.9: Picos de deconvolución, al pico 23.2° de la película de WO_3 , (figura 4.5).

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° y el pico $2\theta = 14^\circ$ para las películas WO_3 corresponden a una estructura monoclinica y hexagonal respectivamente.

En la tabla 4.4, se comparan los datos de la tarjeta PDF # 75-2187 hexagonal y el valor de los picos obtenidos para las películas de WO₃/vidrio.

Tabla 4.4: Se presenta la tabla de la estructura Hexagonal y Monoclínico así como los valores de los picos obtenidos.

Tarjeta PDF#75-2187 Hexagonal	Tarjeta PDF#05-0363 Monoclínico	Este Trabajo WO ₃ /vidrio	A. Antonia et. al.
2θ	2θ	2θ	2θ
14	----	14	
22.7	23.174	23.192	23.4
----	23.630	23.2	23.4
24.374	24.420	24.4	24.2
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	

En la tabla 4.5 se presenta la estimación promedio del tamaño de grano de las películas delgadas de FTO, en la direcciones cristalográficas (1 1 0), (0 0 1), (0 2 0), (2 0 0) picos intensos.

Tabla 4.5: Tamaño de grado de las películas de WO₃ sobre vidrio.

Dirección Cristalográfica	2 θ	WO ₃ sobre Vidrio Tg (± 0.5) nm
(100)	14.0	0.6
(001)	23.2	0.7
(020)	23.7	0.3
(200)	24.4	0.4
(200)	28.2	0.7

Como se puede ver en la tabla 4.5, se tienen dos fases hexagonal y monoclínica con tamaños de grano del mismo orden.

4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La figura 4.10 muestra la micrografía de SEM de la película de WO_3 sobre vidrio; es homogénea con tamaño de partícula del orden de $0.4 \mu\text{m}$, morfologías irregulares. Las películas son de baja porosidad intergranular. La distribución con tamaño promedio para las mayores del orden de $0.6 \mu\text{m}$ y para las menores de $0.1 \mu\text{m}$.

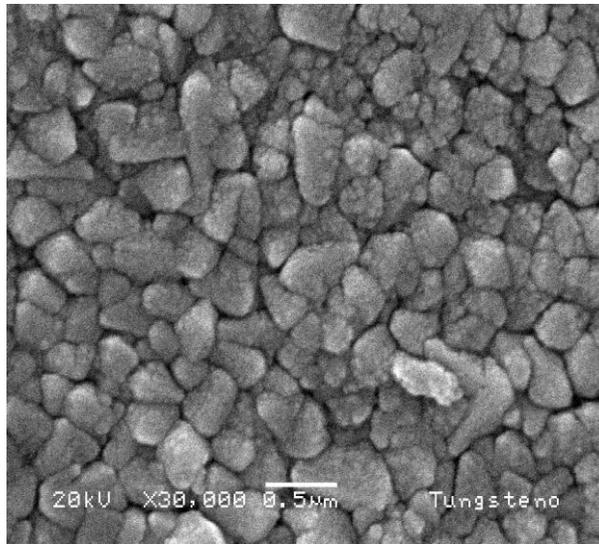


Figura 4.10: Micrografía de la película de WO_3 sobre vidrio

Cabe destacar que las películas están formadas de partículas y en algunos casos está conformada de partículas regulares de tamaño promedio menor a de $1 \mu\text{m}$.

4.3 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO WO_3 sobre FTO (WO_3 /FTO).

4.3.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

En la figura 4.11 se muestran las curvas de los espectros de transmitancia (T); que tiene como referencia la transmitancia del vidrio y que sirve como soporte a las películas de FTO y a su vez a la película de WO_3 .

En la figura 4.12 se muestra las gráficas de la variación del coeficiente de extinción α en función de la energía del fotón y E_g ancho de banda de energías prohibidas.

Las películas de WO_3 sobre el sustrato de FTO, tienen brechas ópticas que están entre 3.15 a 3.2 eV; estos valores son similares a los reportados por Ozkan y Ahalapitiya [75], [76] que están entre 3.0 a 3.46 eV.

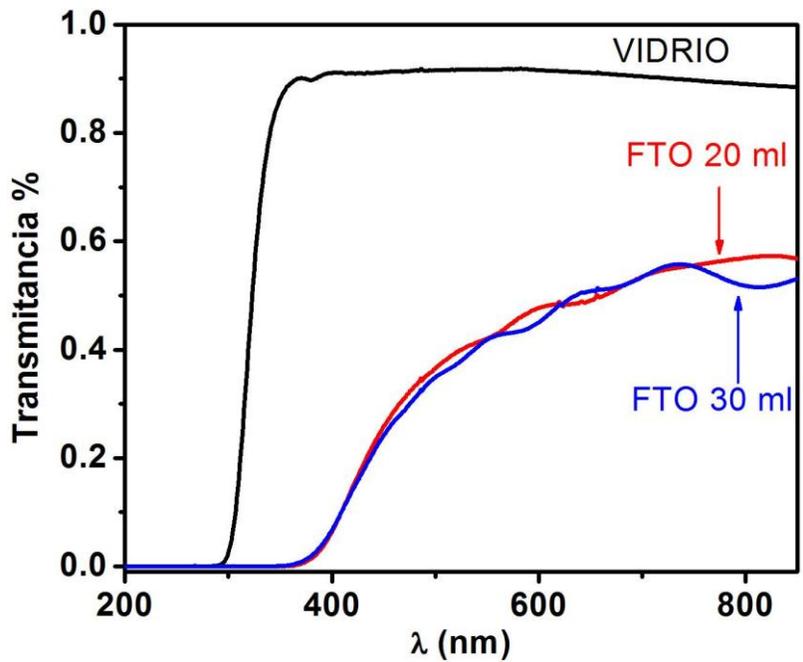


Figura 4.11: Espectros de transmitancia del Vidrio y de las películas de WO_3 sobre FTO con 20ml y 30ml de solución.

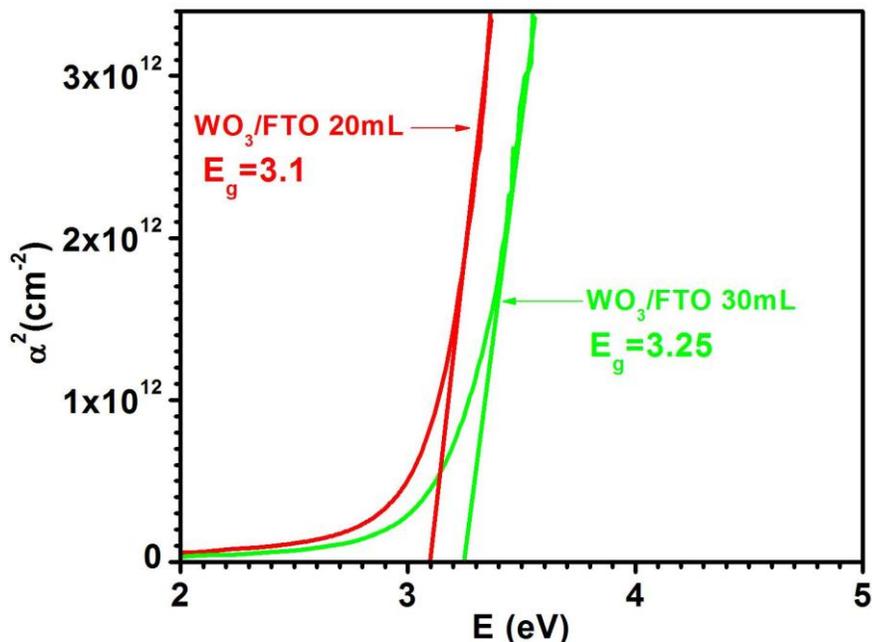


Figura 4.12: Variación de α^2 vs energía del fotón, E_g es la brecha óptica para películas WO_3 sobre FTO sobre Vidrio.

En las siguientes figuras se muestran las gráficas de transmitancia de las películas de

WO₃/FTO 20 ml figura 4.13 y WO₃/FTO 30 ml figura 4.14, que fueron tratadas por el método electroquímico en la modalidad de voltametría cíclica a 10, 300 y 600 ciclos, en solución de H₂SO₄ 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”.

En las gráficas 4.13 y 4.14 WO₃/FTO 20 y 30 ml de solución de FTO, presentan ondulaciones en la región del infrarrojo; las ondulaciones también se aprecian en la gráfica (4.14d) para 10 ciclos y en la grafica (4.14e) para 300 ciclos fase clara, mientras que sólo se observa en la grafica (4.14e) en la curva de 300 ciclos fase clara. En tanto que la grafica (4.14d) para 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 (4.13h) y (4.14h) 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 (4.13f). Este efecto también se ve corroborado con los patrones de XRD, que se presentan a continuación.

En las gráficas 4.13f y 4.14f, 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 4.13c y 4.14c. Donde las graficas 4.13a y 4.14a corresponde a la transmitancia del vidrio, que sirve como referencia, las graficas 4.13b y 4.14b es la transmitancia de FTO/vidrio, las graficas 4.13c y 4.14c es la transmitancia de WO₃/FTO/vidrio, las graficas 4.13d) y 4.14d 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.

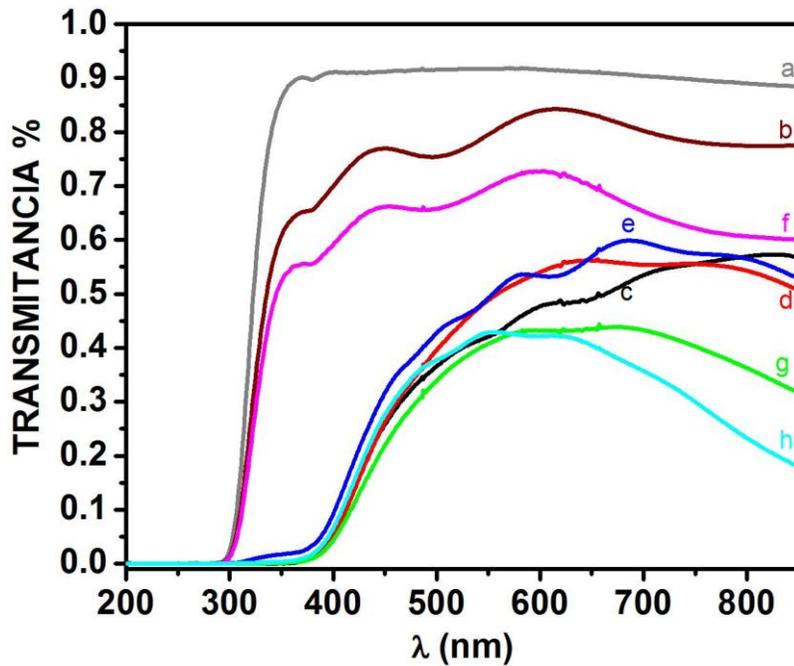


Figura 4.13: a) Vidrio, b) FTO (20 ml), c) WO_3/FTO , d) claro 10 ciclos, e) claro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos, g) oscuro 10 ciclos, h) oscuro 300 ciclos.

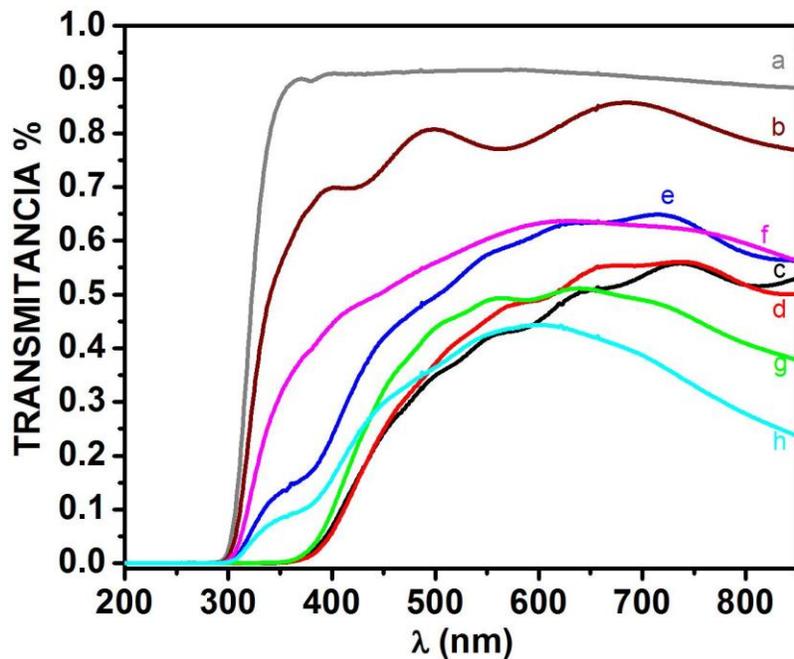


Figura 4.14: a) Vidrio, b) FTO (30 ml), c) WO_3/FTO , d) claro 10 ciclos, e) claro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos, g) oscuro 10 ciclos, h) oscuro 300 ciclos.

4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la figura 4.15 se muestra el patrón de XRD típico obtenido para las películas de WO_3 depositado sobre FTO.

Los patrones de XRD de las películas de WO_3/FTO 20 ml (figura 4.15a) 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 monoclinica de acuerdo a la tarjeta PDF # 05-0363. Este pico es similar al encontrado en las películas de 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° (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° , esto es similar a lo publicado por D. Crain et. Al [79]. 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 ortorrómbica.

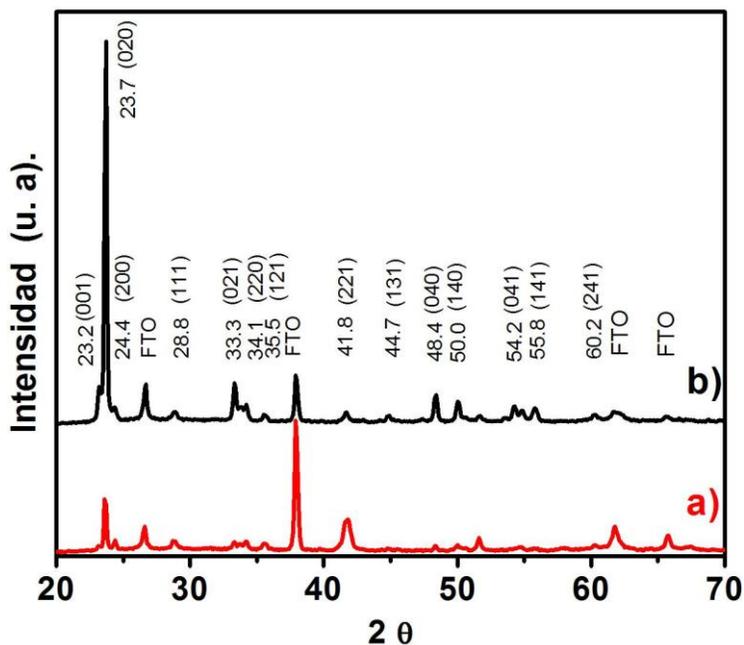


Figura 4.15: Patrones de XRD de las películas de: a) WO_3/FTO 20 ml y b) WO_3/FTO 30 ml.

El espectro de XRD de las películas de WO_3/FTO 30 ml figura (4.15b) 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) y la dirección $2\theta = 23.706$ con dirección (020) que corresponde a una estructura monoclinica figura 4.16.

De lo anterior podemos decir que las películas electrocrómicas producidas a 500°C por la técnica de rocío pirolítico presentan dos fases una ortorrómbica y otra monoclinica en el mismo crecimiento, con resultado similar al reportado en la literatura [77], [78], [79].

Colbow et. al [77], obtienen para las películas de WO_3 sobre FTO sobre 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, [79].

Antonia et. al. [78], identifican en el patrón de XRD, siguiendo un análisis de deconvolución espectral para las películas de WO_3 sobre FTO un pico característico en $2\theta = 23.4^\circ$ teniendo un ancho característico $2\theta = 23^\circ$ a 24.5° y una dirección preferencial (200). Ellos lo identificaron como formado por dos estructuras cristalinas una ortorrómbica 23.4° en la dirección (020) y una monoclinica en 24.2° en la dirección (200), resultados similares a lo encontrado en esta tesis.

En la tabla 4.6 se presenta la estimación promedio del tamaño de grano de las películas delgadas de WO_3 sobre FTO a 20 y 30 ml de solución, en la direcciones cristalográficas (0 0 1), (0 2 0), (2 0 0) picos intensos.

Tabla 4.6: tamaño de grado de las películas de WO_3 sobre FTO.

Dirección Cristalográfica	2θ	WO_3/FTO 20 ml Tg (± 0.5) nm	WO_3/FTO 30 ml Tg (± 0.5) nm
(001)	23.2	0.4	0.4
(020)	23.7	0.8	0.9
(200)	24.4	0.4	0.4

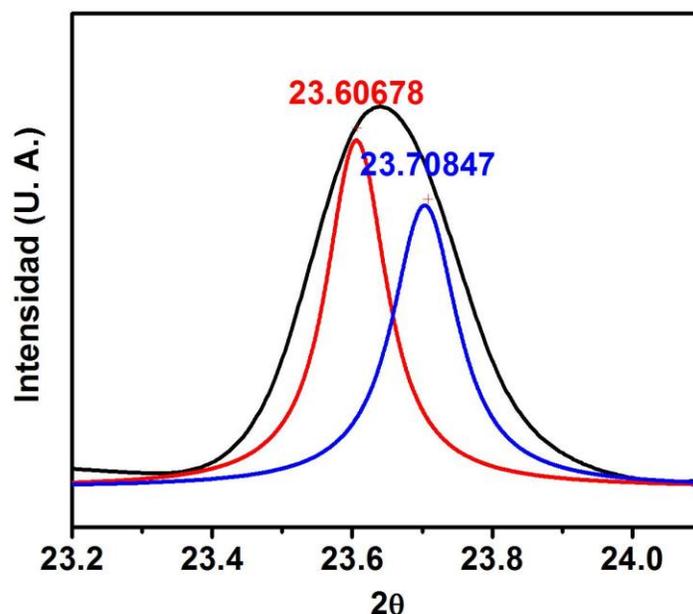


Figura 4.16: Picos de deconvolución, al pico 23.7° de la película de WO_3 sobre FTO con 30 ml de solución, en la figura 4.12b.

Como se puede ver en la tabla 4.6 los tamaños de grano en promedio de la película de WO_3 sobre FTO con 20 ml de solución es del orden de 0.5 nm y para la película WO_3 sobre FTO con 20 ml de solución es del orden de 0.4 nm.

En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran los patrones obtenidos de XRD de la película electrocrómica 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 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO).

Las películas de WO_3/FTO tratadas por **VC** a 600 ciclos, el patrón de **XRD**, en fase clara de 20 ml (figuras 4.17f), se asemeja más al patrón de FTO; esto se explica asumiendo que la película 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 4.13f) 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

4.14f) se asemeja al patrón de FTO, pero como aun se conserva un poco de la película de 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.

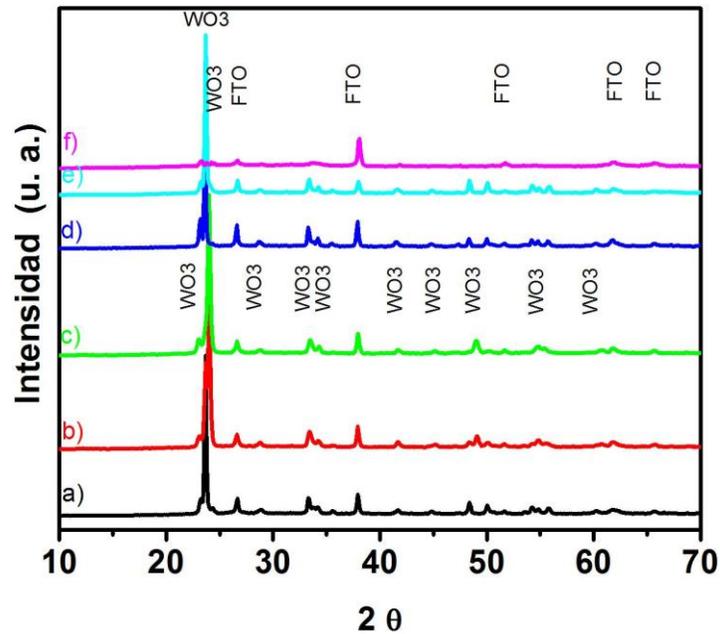


Figura 4.17: Patrones de XRD de las películas electrocrómicas a) WO_3 /FTO 20 ml, b) claro 10 ciclos, c) oscuro 10 ciclos, d) claro 300 ciclos, e) oscuro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos tratadas por método electroquímico.

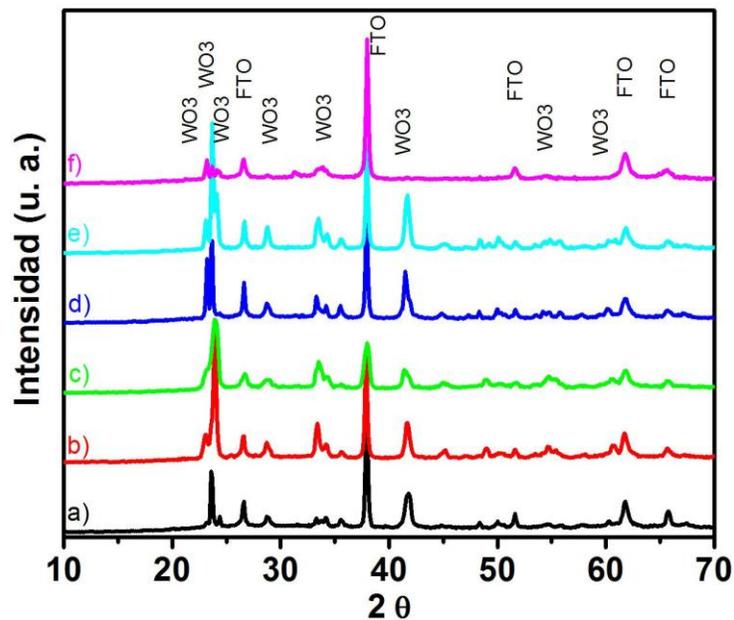
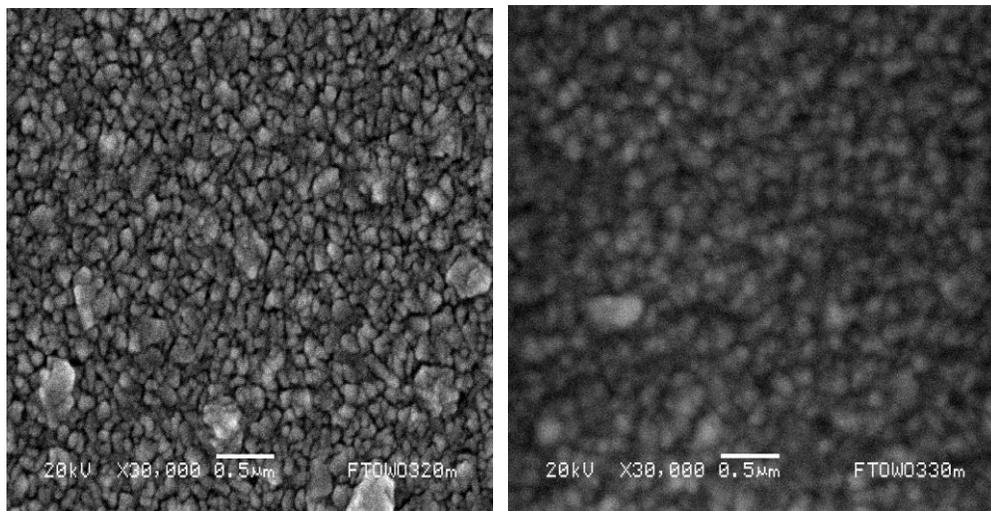


Figura 4.18: Patrones de XRD de las películas electrocrómicas a) WO_3 /FTO 30 ml, b) claro 10 ciclos, c) oscuro 10 ciclos, d) claro 300 ciclos, e) oscuro 300 ciclos, f) claro 600 ciclos tratadas por método electroquímico.

4.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La figura 4.19a corresponde a la película de 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 4.18b corresponde a la película de WO_3 /FTO a 30 ml; los granos están definidos, la película es continua, menos uniforme y regular. Al comparar ambas imágenes se pueden apreciar en la superficie morfología y rugosidades similares.



a)

b)

Figura 4.19: a) WO_3 /FTO 20 ml, b) WO_3 /FTO 30 ml.

Las micrografías de **SEM** para las películas de WO_3 /FTO a 20 y 30 ml (figura 4.19), las superficies y morfologías no es homogénea, las partículas son de forma irregulares y de menor tamaño con respecto al caso de 10 ciclos de VC figura 4.20, apreciándose espacios intergranulares muy variados con respecto a los del inicio.

Después del tratamiento electroquímico a 10 ciclos, en las películas de WO_3 crecidas en soporte de FTO 20 ml y 30 ml (figuras 4.20a y b respectivamente), se aprecia un aumento en el tamaño de las partículas y las morfologías siguen siendo irregulares. Para el primer

caso se obtienen partículas 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 partícula 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 WO_3 .

Esto se debe a la constante inserción y extracción de los iones H^+ por lo que la película de WO_3 se va deteriorando y también se presentan cambios de fases en la muestras como se observa en los patrones de difracción y las graficas de transmitancia.

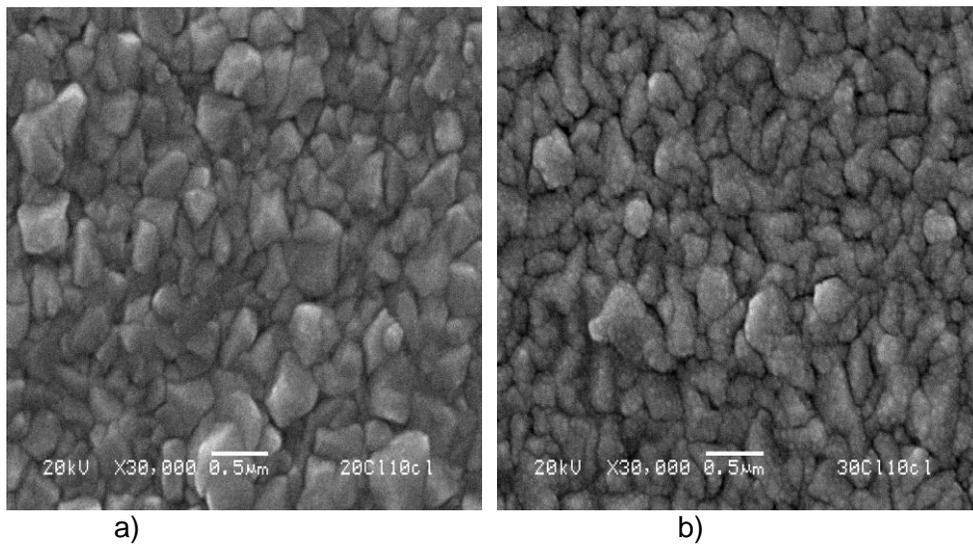
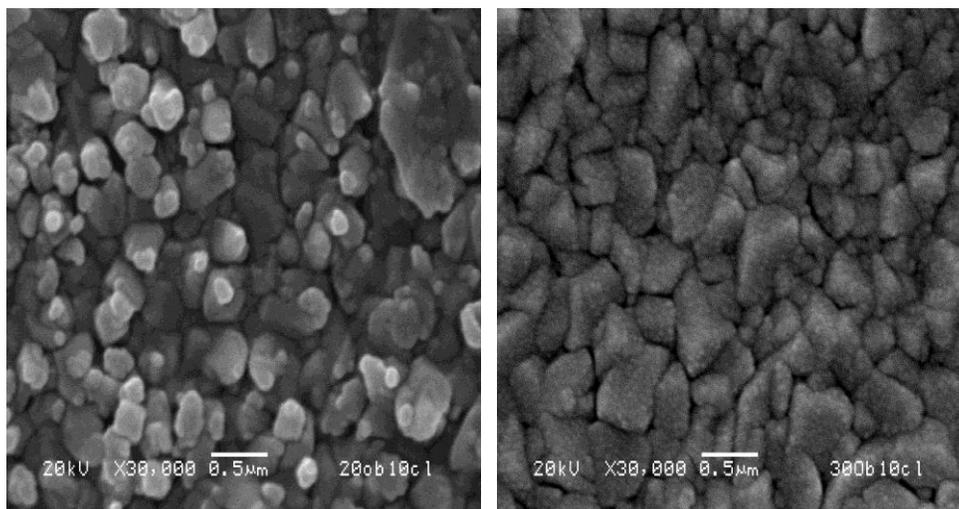


Figura 4.20: a) WO_3/FTO 20 ml, b) WO_3/FTO 30 ml fase clara 10 ciclos

En las figuras 4.21a 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 (4.21a) se observan contrastes diferentes, pueden deberse a que todos los granos claros presentan la misma cara cristalográfica frente al haz.



a) b)
Figura 4.21: a) WO_3/FTO 20 ml, b) WO_3/FTO 30 ml fase oscura 10 ciclos.

En las imágenes obtenidas de las muestras de las películas WO_3/FTO a 300 ciclos, a 20 ml y 30 ml, fase transparente (figuras 4.22a 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”.

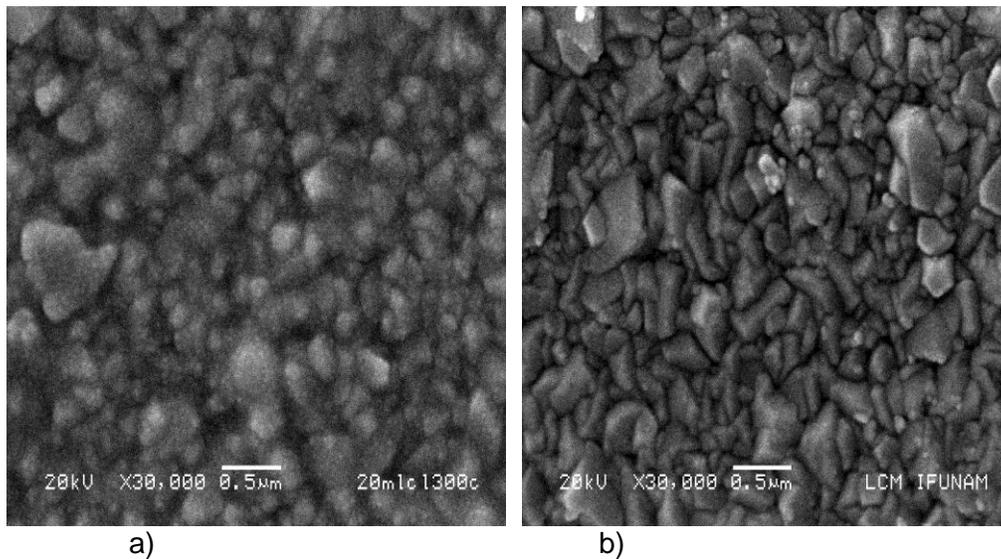


Figura 4.22: a) WO_3/FTO 20 ml, b) WO_3/FTO 30 ml fase clara 300 ciclos.

Las películas de WO_3/FTO de 20 y 30 ml denominadas oscuras a 300 ciclos (figuras 4.23a 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 ($0.08 \mu m$) y el espaciado intergranular es muy variado. En el caso “b” destaca el espaciado intergranular ($0.15 \mu m$) muy pequeño lo cual hace ver a la película más uniforme.

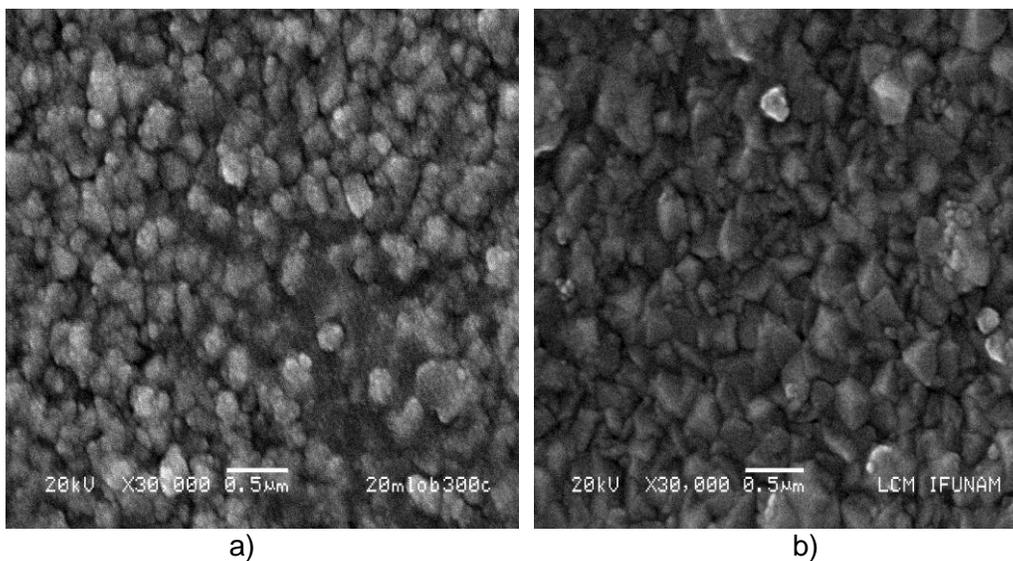


Figura 4.23: a) WO_3/FTO 20 ml, b) WO_3/FTO 30 ml fase oscura 300 ciclos.

4.4 PELÍCULAS DE WO₃ IMPURIFICADO CON MOLIBDENO SOBRE FTO (WO₃:Mo/FTO)

4.4.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

En este trabajo se utilizó la película de FTO con 30 ml para los estudios de voltametría cíclica, por tener menor resistividad por cuadro, mayor movilidad de portadores que la de FTO de 20 ml.

Las mediciones de transmitancia (T), de las películas de WO₃ sobre sustrato de FTO (WO₃/FTO) sin impurificar, e impurificadas con Molibdeno WO₃:Mo/FTO se registraron por medio de la técnica de espectrofotometría óptica en el intervalo de 200 a 850 nm de longitud de onda λ .

La región específica de interés, que de la película electrocrómica sea utilizada, como un selector espectral o filtro óptico, está contenida en el espectro de longitudes de onda del visible entre los 400 a 750 nm. Pero se considera, dado que la película WO₃/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 comprendidos entre 350 a 400 nm del intervalo ultravioleta.

En la figura 4.24 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas WO₃:Mo/FTO en el intervalo espectral de 300-850 nm. Obteniéndose que la película que contiene 2% atómico de Mo mostró un mayor incremento en la transmitancia, que las otras muestras, al aumentar la concentración de Mo la transmitancia disminuye.

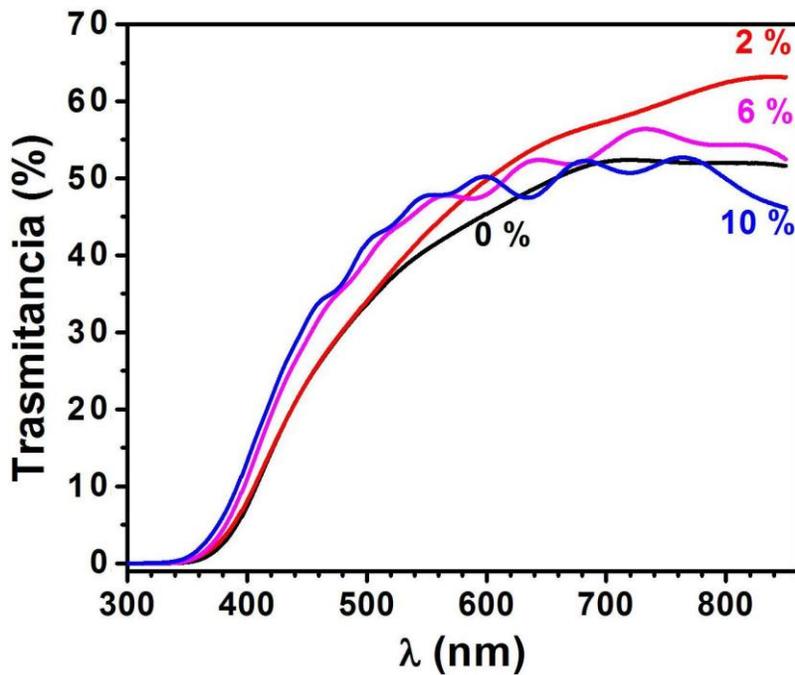


Figura 4.24: Espectros transmittancia óptica que van desde 300 hasta 850 nm de longitud de onda λ , de las películas de WO₃ sin impurificar y teniendo 2, 6 y 10% de Mo atómico.

En la sección 2.3.2 se ha discutido la obtención del ancho de banda de energías prohibidas E_g en el intervalo óptico para semiconductores y nuestra película conductora de FTO es un semiconductor tipo n, tiene un ancho de banda óptico entre 4.2 a 4.6 eV; de la ref. [2], obtuvimos que las E_g para nuestras películas de FTO son del orden de 4.25 y 4.32 eV, esto concuerda con lo publicado en refs. [68], [69], [70]. Mientras que para las películas de WO₃ y WO₃/FTO obtenidas ref. [1] tienen ancho de banda prohibida óptico están entre 3.0 a 3.2 eV; estos valores son similares a los reportados por Ozkan y Ahalapitiya [75], [76] los cuales se encuentra entre 3.0 a 3.46 eV.

Los valores del ancho de banda de energía prohibida de las películas sin impurificar e impurificadas fueron estimados a partir de α^2 versus fotones de energía ($h\nu$) como se muestra en la figura 4.25. El ancho de banda de las energías prohibidas de nuestras muestras variaron desde 3.38 hasta 3.49 eV. Como ha reportado Deb et al. [80], El ancho de banda de las energías prohibidas de las películas WO₃ puede variar desde 3.27 hasta 3.65 eV como función de su cristalinidad.

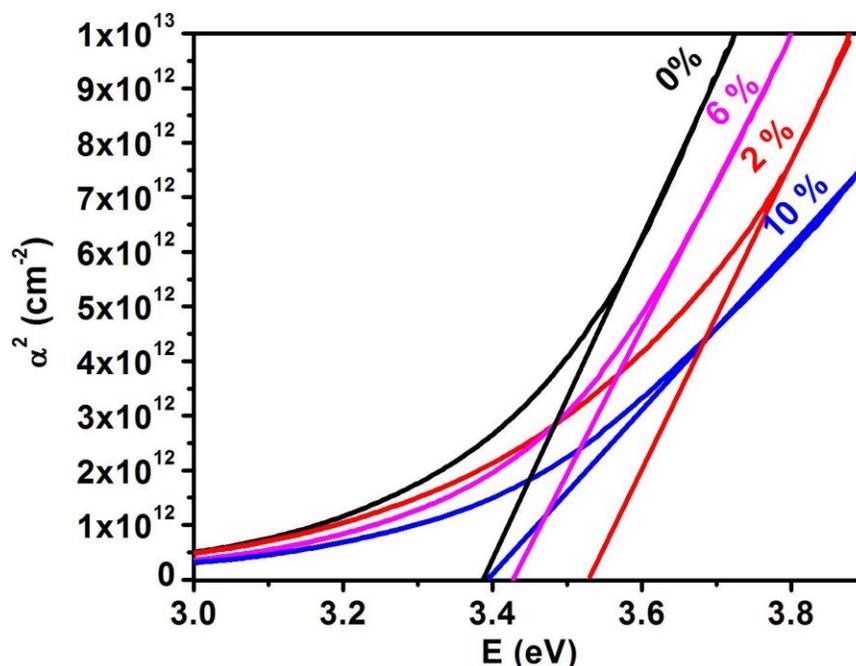


Figura 4.25: Ancho de banda de energía prohibida de las películas de óxido de tungsteno WO_3 sin impurificar e impurificadas con Mo a diferentes concentraciones.

Los patrones de difracción de rayos X muestran que las películas de WO_3 (Fig. 4.26), son poli-cristalinas. En el caso de 2% de impurificación atómica de Mo, el ancho de banda de energía de las películas aumentó a 3.49 eV. Pero al aumentar la concentración de Mo el ancho de banda de energía de las películas disminuyó y finalmente llegó al valor de ancho de banda de energía de la película sin impurificar (3.38 eV) para 10% de impurificación atómica de Mo. Patil et al. [81] encontraron un valor de ancho de banda prohibida de 2.76 eV para películas delgadas $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ obtenidas por rocío pirolítico. Por otra parte, Ivanova et al. [82] ha reportado que el ancho de banda de energía es alrededor de 3.23 eV para películas similares depositados por Deposición por vapor químico. Estos resultados son similares a los obtenidos en nuestro trabajo.

4.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La figura 4.26 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas delgadas de WO_3 impurificadas con Mo ($\text{WO}_3\text{:Mo}$) depositadas sobre un substrato de FTO

sobre vidrio (FTO/Vidrio).

Los patrones de XRD de la figura 4.26, muestran los picos característicos de la película de WO_3 y los picos característicos de la película de FTO (substrato), estos se comparan con los patrones reportados en la literatura del Mo y del MoO_3 encontrándose que ninguno de los picos característicos se superpone.

El análisis de estos patrones del espectro de XRD de las películas de $WO_3:Mo/FTO$ sin tratamiento electroquímico, presentan 3 picos característicos: con crecimientos preferenciales en la dirección (001) en $2\theta=23.14^\circ$ ($d=3.84 \text{ \AA}$), en la dirección (020) es 23.64° ($d=3.76 \text{ \AA}$) y 24.42° ($d=3.64 \text{ \AA}$) en la dirección (200) esto indica que existe una orientación preferente a lo largo del eje c, en todas las muestras. De lo anterior podemos decir que las películas electrocrómicas producidas a 500°C por la técnica de rocío químico corresponden a una estructura monoclinica de acuerdo a la tarjeta PDF#05-0363; con resultados similares al reportado en la literatura [83]. Además éstos espectros presentan picos secundarios tales como la direcciones (021), (220) y (022) entre otros.

Impurificando hasta en un 8% atómico (nominal) la película de WO_3 con Mo, se obtiene que la intensidad de los picos de difracción asociados al WO_3/FTO aumente con el aumento de la concentración del Mo. Sin embargo, para un 10%, la intensidad de los picos de difracción comienza a disminuir.

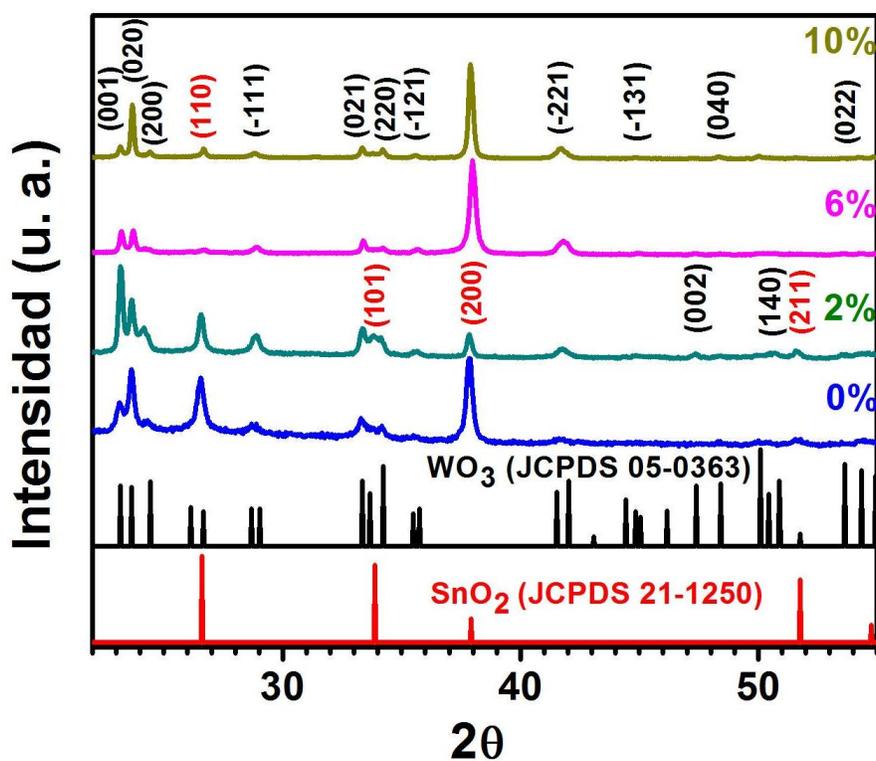


Figura 4.26: Patrones de XRD de las películas de WO_3 , y $\text{WO}_3\text{:Mo}$.

En la tabla 4.7 se presenta la estimación promedio del tamaño de grano de las películas delgadas de $\text{WO}_3\text{:Mo}$ sobre FTO, en la direcciones cristalográficas (0 0 1), (0 2 0), (2 0 0) picos intensos.

Tabla 4.7: Tamaño de grado de las películas de WO_3 sobre FTO.

Concentración Mo	Dirección (001) (± 0.5) nm	Dirección (020) (± 0.5) nm	Dirección (200) (± 0.5) nm
0	2.1	1.2	1.2
2	1.5	0.8	0.8
6	1.8	1.7	1.3
10	1.6	0.8	1.1

Como se puede ver en la tabla 4.7 los tamaños de grano en promedio de la película de WO_3 sobre FTO son del orden de 1.5 nm al 0%, 1 nm al 2%, 1.6 nm al 6% y 1.16 al 10 % de impurificación de Mo.

4.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la figura 4.27 se presentan las micrografías de SEM de las películas delgadas de WO_3 sin impurificar e impurificadas a diferentes concentraciones de Mo. La formación de las partículas es de orden nanométrico de 80 a 350 nm, estos valores se pueden observar en las micrografías. Todas las películas tienen aspecto regular, densa y compacta, con bordes redondeados y formas regulares. La mayoría de las partículas, con la incorporación del Mo entre un 2 y 6% atómico, el tamaño de las partículas aumenta. Sin embargo, la incorporación del Mo al 10% atómico, produce películas delgadas con partículas de menor tamaño. La influencia del porcentaje de dopaje en la morfología de las películas, se observa en la figura 4.27, donde se observa que la cantidad de Mo en la solución de partida afecta claramente el crecimiento del grano y por lo tanto la morfología de la superficie de la película.

4.4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HRTEM)

En la figura 4.28, se presentan las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) de las películas delgadas de WO_3 sin impurificar e impurificadas con Mo, en la columna de la izquierda se muestran las micrografías de HRTEM, la micrografía de la transformada inversa de Fourier se presenta en columna central y en la columna de la derecha se presenta su análisis cristalográfico, utilizando para ello un software digital del equipo HRTEM. Este estudio se realizó para detectar la probable presencia de nanofases de otros óxidos de $WO_3:Mo$ y que pudieran tener influencia en el comportamiento electrocrómico de nuestros materiales. Por otras técnicas no fue posible identificar y corroborar si la estructura es monoclinica, ortorrómbica y/o triclinica se utilizó esta técnica para corroborar a nivel nanométrico, los resultados obtenidos por la técnica de Difracción de rayos X (RDX) [84]. En todas las imágenes muestran que sus granos cristalinos

presentan planos reticulares bien determinados y tienen una distancia d frecuente del orden de 0.376 nm. Aunque con menor frecuencia existen otros planos, esto se refleja igualmente en las imágenes del HRTEM, indicando así su naturaleza policristalina. Para las imágenes de FFT seleccionadas del HRTEM, el área seleccionada de las muestras reveló que en la mayoría de los planos reticulares están alineados perpendicularmente con eje de zona [110]. En la micrografía de FFT, los planos cristalográficos revelaron la correspondencia con los planos de difracción [85], que se presentaron en los patrones de difracción de rayos X de la figura 4.26 .

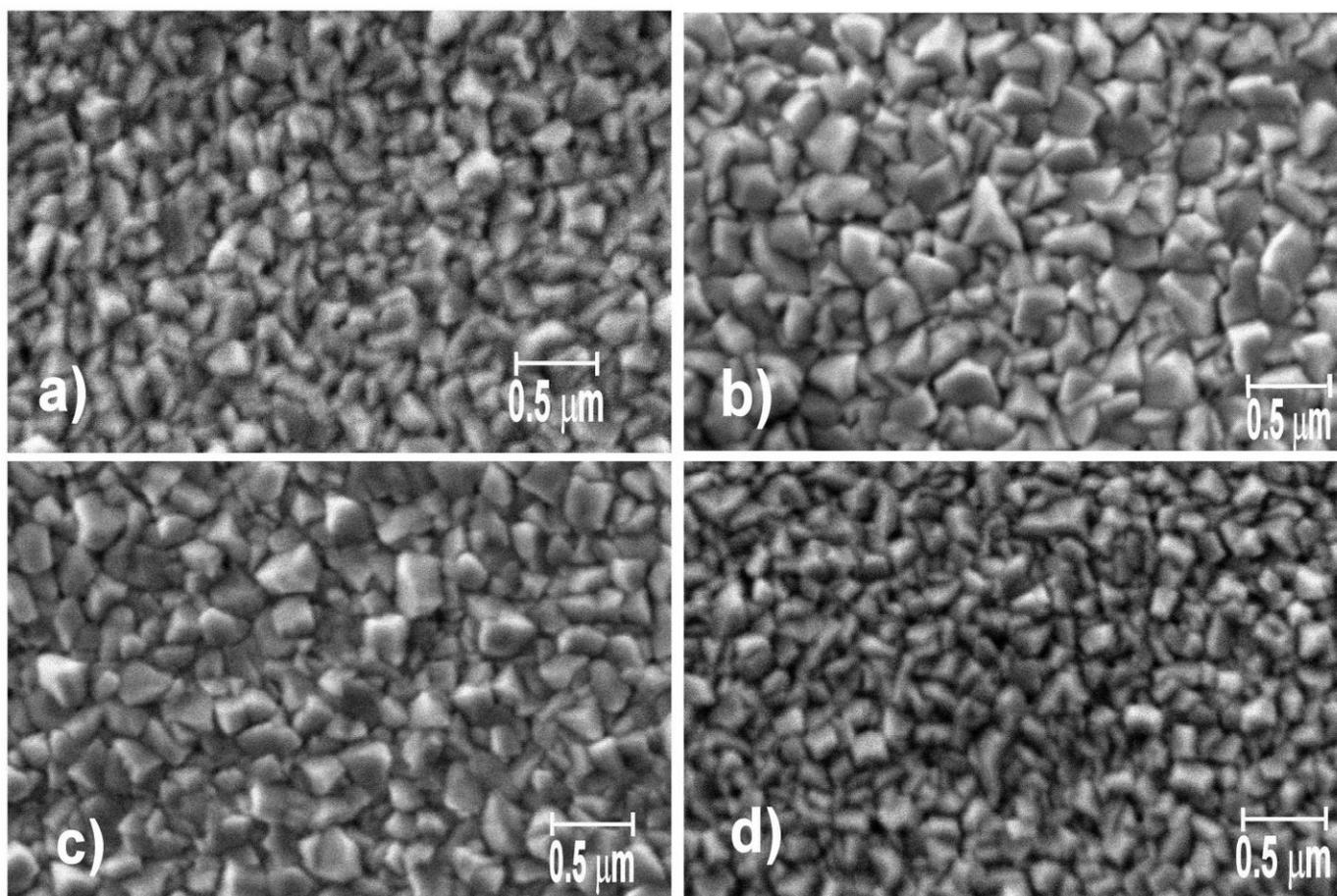


Figura 4.27: Imágenes de SEM de las películas delgadas de WO_3 (a) sin impurificar, (b) 2%, (c) 6% y (d) 10% de impurificación de Mo.

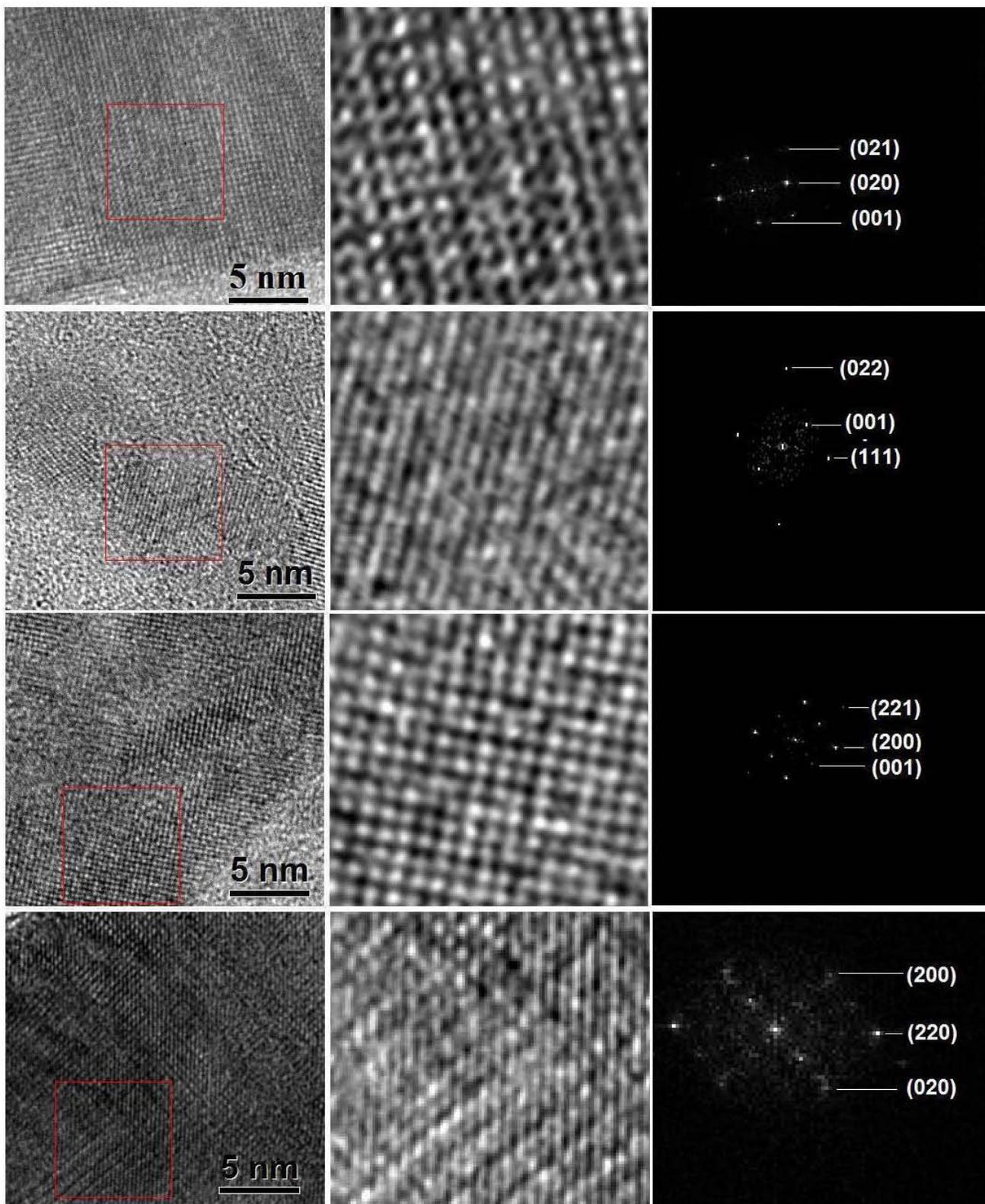


Figura 4.28: En la columna de la izquierda se muestran las Micrografías típicas de HRTEM de las películas delgadas de WO_3 : a) sin impurificar, b) impurificadas al 2% de Mo atómico, c) 6%, y d) 10%. La micrografía de la transformada inversa de Fourier se presenta en columna central y en la columna derecha se presenta el análisis y amplificación de las imágenes del área seleccionada y su correspondiente FFT.

4.5 PELÍCULAS DE WO₃ IMPURIFICADO CON TITANIO SOBRE FTO (WO₃:Ti/FTO).

4.5.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las mediciones de transmitancia (T), de las películas de WO₃ sobre sustrato de FTO (WO₃/FTO) sin impurificar, e impurificadas con titanio WO₃:Ti/FTO.

En la figura 4.29 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas de WO₃:Ti/FTO en el intervalo espectral de 300-850 nm. La película que contiene 6% atómico de Ti mostró el mayor aumento en la transmitancia en comparación a las otras muestras.

En los espectros de transmitancia de la figura 4.29 se observa que las películas de WO₃/FTO, WO₃:Ti /FTO, presentan ondulaciones, en la región del visible e infrarrojo cercano (λ entre 400 a 850 nm). La variación de la intensidad en los espectros de transmisión en esta regiones tienen su origen en los fenómenos de interferencia como ha reportado por C. Manificier et. al. [67], [68], [69].

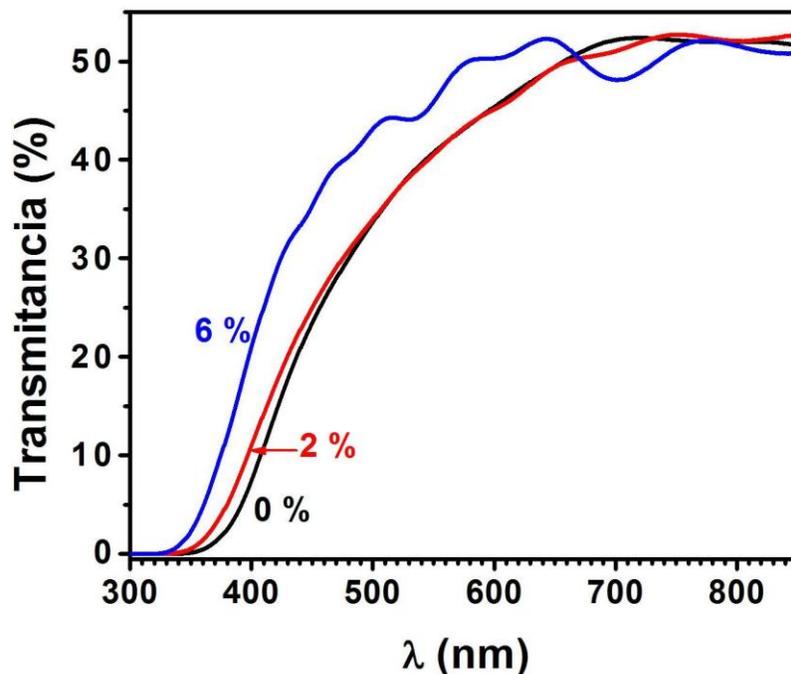


Figura 4.29: Espectros transmitancia óptica que van desde 300 hasta 850 nm de longitud de onda λ , de las películas de WO₃ sin impurificar y teniendo 2, 6 % de Ti atómico.

En la figura 4.30, se presentan las graficas del ancho de banda de energías de las películas de $\text{WO}_3:\text{Ti}$, estas varían desde 3.38 hasta 3.66 eV. La película sin impurificar inicia su ancho de banda de energía prohibida en 3.38 eV, impurificando la película al 2% atómico de Ti, el ancho de banda de energía prohibida inicia en 3.57 eV. Al aumentar la concentración de Ti hasta un 6%, el ancho de banda energía prohibida en la película también aumenta, hasta 3.66 eV. Patil et al. [86] reportan tener un inicio ancho de banda de energía prohibida de 3.8 a 4.2 eV para películas delgadas $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ obtenidas por rocío pirolítico y Karuppasamy al [87] reportan un valor de ancho de banda de energía prohibida entre 3.07 a 3.24 eV para películas delgadas $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ obtenidas por sputtering.

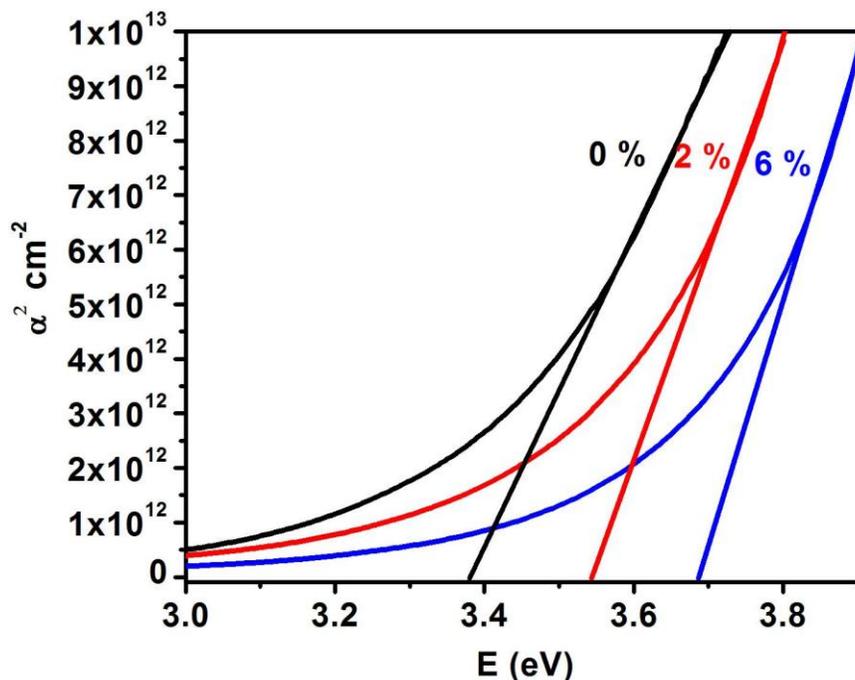


Figura 4.30: Ancho de banda de energía prohibida de las películas de óxido de tungsteno WO_3 sin impurificar e impurificadas con Ti a diferentes concentraciones.

4.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los patrones de XRD de la figura 4.31, muestran los picos característicos de la película de WO_3 y los picos característicos de la película de FTO (substrato), y estos se comparan con los patrones reportados en la literatura del Ti y del TiO_2 encontrándose que

ninguno de los picos característicos se superpone.

El análisis de estos patrones del espectro de XRD de las películas de $\text{WO}_3\text{:Ti}$ /FTO sin tratamiento electroquímico, presentan 3 picos característicos: con crecimientos preferenciales en la dirección (001) en $2\theta=23.14^\circ$ ($d=3.84 \text{ \AA}$), en la dirección (020) es 23.64° ($d=3.76 \text{ \AA}$) y 24.42° ($d=3.64 \text{ \AA}$) en la dirección (200) esto indica que existe una orientación preferente de los cristales a lo largo del eje c, en todas las muestras. Estos picos preferenciales disminuyen y/o aumentan dependiendo de la concentración de titanio. De lo anterior podemos decir que las películas electrocromáticas producidas a 500°C por la técnica de rocío pirolítico corresponden a una estructura monoclinica de acuerdo a la tarjeta PDF#05-0363; con resultados similares al reportado en la literatura [84]. Además éstos espectros presentan picos secundarios tales como la direcciones $(\bar{1}11)$, (021), $(\bar{2}21)$ y (221) entre otros.

Impurificando hasta en un 4% atómico (nominal) la película de WO_3 con Ti, se obtiene que la intensidad de los picos de difracción asociados al $\text{WO}_3\text{/FTO}$ aumente con el aumento de la concentración del Ti. Sin embargo, para un 6%, la intensidad de los picos de difracción disminuyó.

En la tabla 4.8 se presenta la estimación promedio del tamaño de grano de las películas delgadas de $\text{WO}_3\text{:Ti}$ sobre FTO, en la direcciones cristalográficas (001), (020), (200) picos intensos.

Como se puede ver en la tabla 4.8 los tamaños de grano promedio de las películas de WO_3 sobre FTO son del orden de 1.5 nm al 0%, 1 nm al 2% y 1.6 nm al 6% de impurificación de Ti.

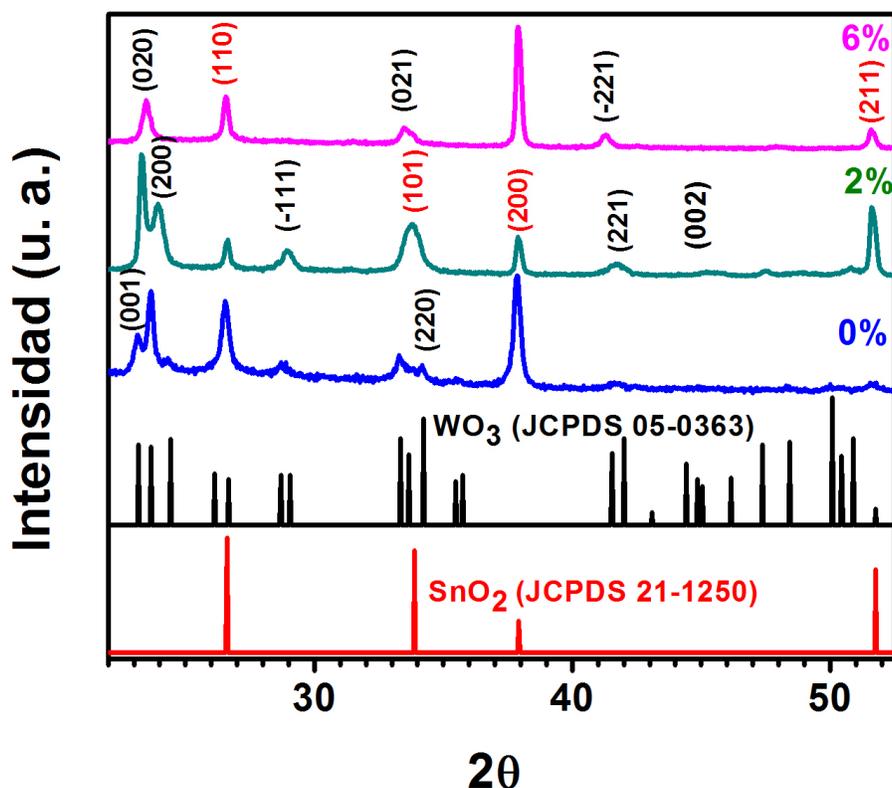


Figura 4.31: Patrones de XRD de las películas de WO_3 , y $\text{WO}_3\text{:Ti}$.

Tabla 4.8: tamaño de grado de las películas de $\text{WO}_3\text{:Ti}$ sobre FTO.

Concentración Mo	Dirección (001) (± 0.5) nm	Dirección (020) (± 0.5) nm	Dirección (200) (± 0.5) nm
0	2.1	1.2	1.2
2	1.3	0.8	0.9
6	1.8	1.7	1.3

4.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la figura 4.32 se presentan las micrografías de SEM de las películas delgadas de WO_3 sin impurificar e impurificadas a diferentes concentraciones de Ti. La formación de las partículas es del orden de 90 a 500 nm, estos valores se pueden observar en las micrografías. Todas las películas tienen aspecto regular, densa y compacta sin partículas entre el espaciado, con bordes redondeados y formas regulares. En la mayoría de las partículas las facetas regulares. Con la incorporación del Ti entre un 2% atómico, el tamaño

de partícula aumento. Sin embargo, la incorporación del Ti al 6% atómico, produce películas delgadas con tamaño de grano relativamente mayor al 2%. De donde se observa que la cantidad de Ti en la solución de partida afecta claramente el crecimiento de la partícula y por lo tanto la morfología de la superficie de la película.

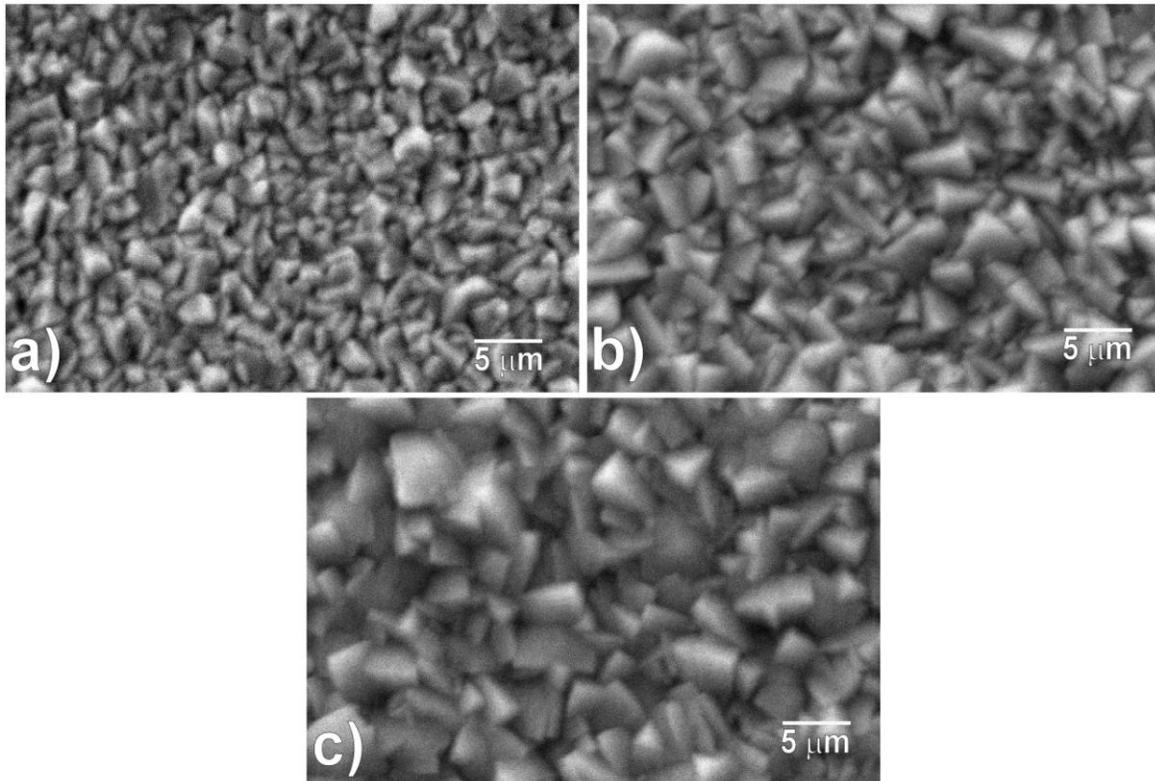


Figura 4.32: Imágenes de SEM de películas delgadas de WO_3 (a) sin impurificar, (b) 2% y (c) 6% de impurificación de Ti.

4.5.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HRTEM)

En la figura 4.33, se presentan las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) de las películas delgadas de WO_3 sin impurificar e impurificadas con Ti, en la columna de la izquierda se muestran las micrografías de HRTEM, la micrografía de la transformada inversa de Fourier se presenta en columna central y en la columna de la derecha se presenta su análisis cristalográfico, utilizando para ello un software digital del equipo HRTEM. En todas las imágenes muestran que sus granos cristalinos son

planos reticulares bien determinados y tienen una distancia d frecuente del orden de 0.376 nm. Aunque con menor frecuencia existen otros planos, esto se refleja igualmente en las imágenes del HRTEM, indicando así su naturaleza policristalina. Para las imágenes de FFT seleccionadas del HRTEM, el área seleccionada de las muestras reveló que en la mayoría de los planos reticulares están alineados perpendicularmente con eje de zona [100]. En la micrografía de FFT, los planos cristalográficos revelaron la correspondencia con los planos de difracción [85], que se presentaron en los patrones de difracción de rayos X presentada en la figura 4.31 .

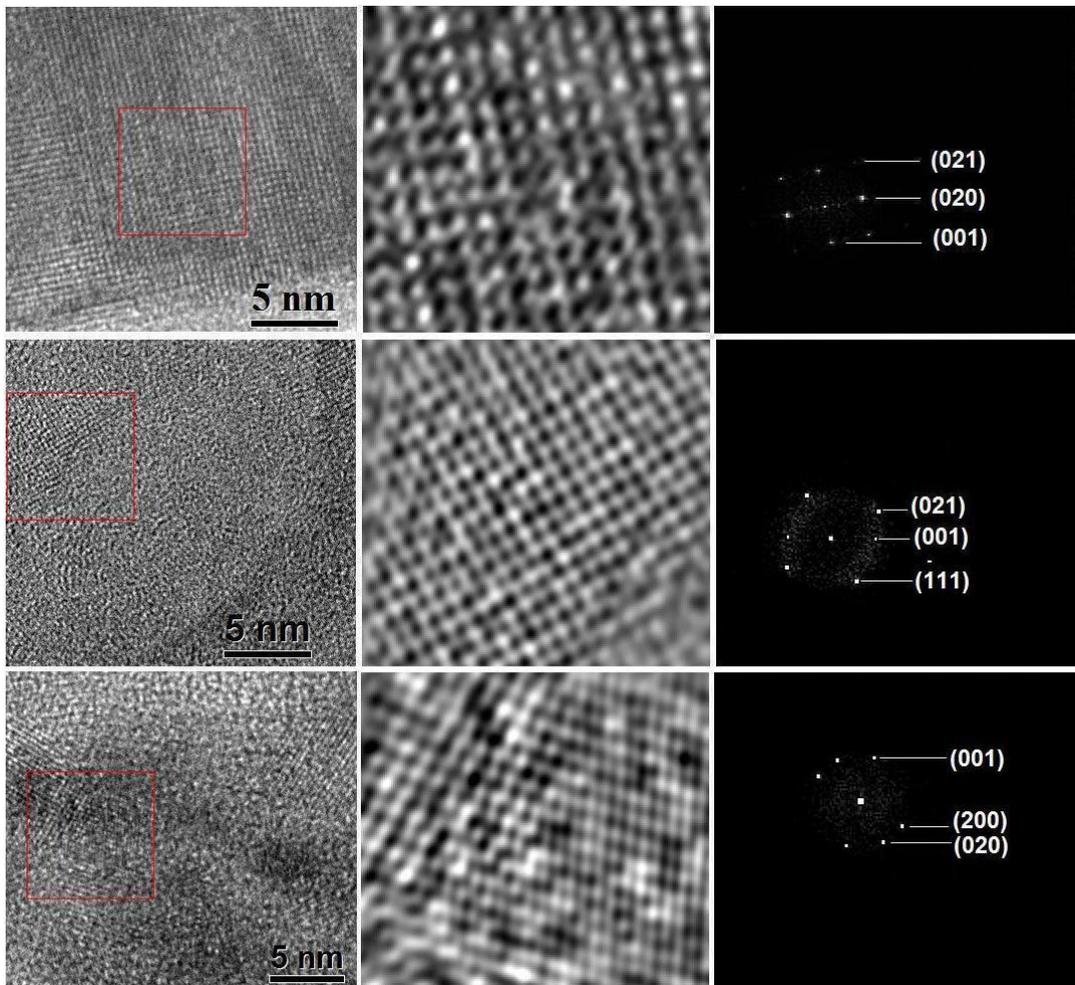


Figura 4.33: En la columna de la izquierda se muestran las Micrografías típicas de HRTEM de las películas delgadas de WO_3 : a) sin impurificar, b) impurificadas al 2% de Ti atómico, c) 6%. La micrografía de la transformada inversa de Fourier se presenta en columna central y en la columna derecha se presenta el análisis y amplificación de las imágenes del área seleccionada y su correspondiente FFT.

4.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Como se describió en la sección 2.2.2, el comportamiento electrocrómico de las muestras, se midió con una celda electroquímica de tres electrodos. En la celda, la película de óxido de tungsteno sin impurificar e impurificada con molibdeno y titanio, sirvió como electrodo de trabajo y dos alambres de platino son utilizados como electrodos de referencia y contra electrodo. Durante el barrido del potencial eléctrico, se mide la corriente resultante de la intercalación de los iones, así como su des-intercalación como se muestra en la figura 4.34.

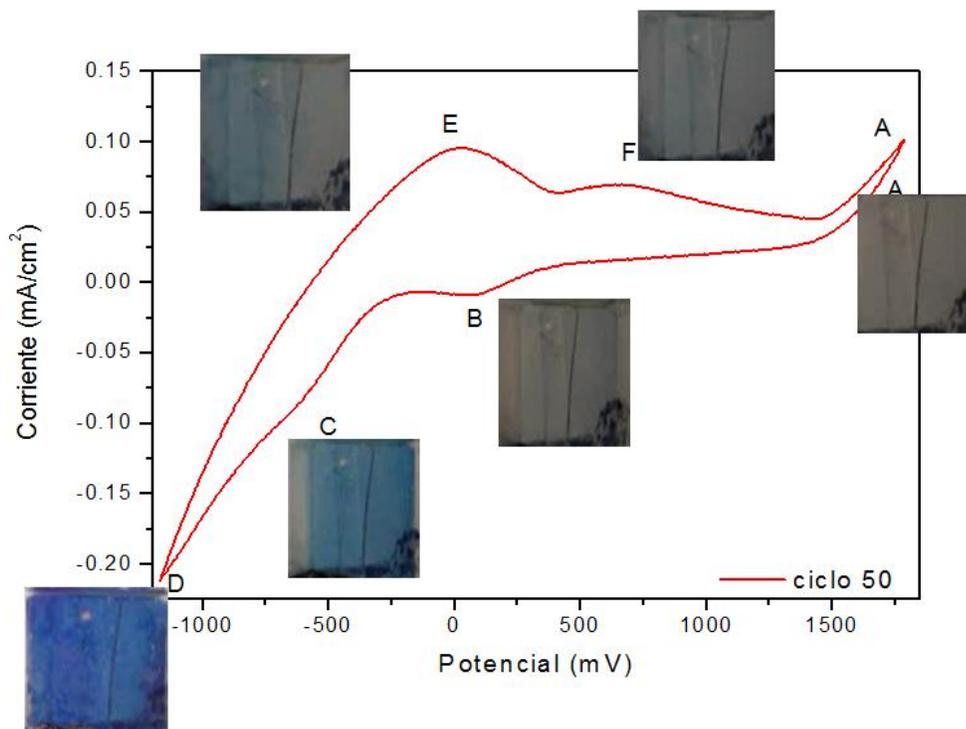


Figura 4.34: Voltamograma de las películas delgadas de WO₃, mostrando los cambios en coloración y transparencia de la película electrocrómica según se extraen o se introducen cargas.

4.6.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE WO₃/FTO.

De las pruebas de voltametría cíclica (**VC**), en las muestras de películas de WO₃ obtenidas por rocío químico 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 electrocrómicas WO_3 sobre películas conductoras FTO sometidas a diferentes ciclos y a una velocidad de barrido 600 mV/min. De las cuales se obtuvieron para el caso de 10 ciclos como se presenta en las gráficas 4.35a y b, en forma análoga para los casos de 300 y 600 ciclos se obtuvieron el número equivalente 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 (catódicos y anódicos), lo cual da información tanto de los procesos electroquímicos como de eventuales cambios morfológicos y estructurales..

Bohke y colaboradores del CNRS [88], [89], [90] han reportado que los cambios en la coloración de la película WO_3 obtenidas en condiciones similares a nuestras películas pueden ser asociados también a la inserción/extracción del catión hidrógeno.

En las figuras 4.35, 4.36 y 4.37 se muestran los voltamogramas obtenidos para las películas de 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 4.35a y b curvas con coloración), se observa una baja densidad de corriente (J) la cual está asociada a una baja coloración en la película 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 4.35a y b). Bohke y colaboradores [88], [89], [90] correlacionan este fenómeno con una rápida difusión de electrones a través del 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 de FTO con WO_3 impurificar en el experimento de 300 ciclos (figuras 4.37a 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 (figuras 4.36a y b, tabla 4.9) está correlacionada con los primeros indicios de obscurecimiento y el segundo mínimo III (figuras 4.36a y b, tabla 4.9) cuyo valor promedio está alrededor de -700 mV, corresponde con al comienzo de la coloración en forma. Estas dos reducciones corresponden a la formación del tungsteno bronce hidrogenoide (H_xWO_3) [88], [89], [90]:



La presencia de los dos primeros mínimos II y III (figuras 4.36a y b, tabla 4.9) en la curva durante el proceso de reducción también han sido observado por Bohnke [91] preparando películas de WO_3 por el método de reducción anódica, utilizando tungsteno (W) y lo atribuye a la inserción iones H^+ en la película de WO_3 . En la segunda etapa II del ciclo los iones hidratados H^+ están adheridos a la superficie de la película WO_3 ó pueden estar también inmersos en los poros del WO_3 , y en la tercera etapa III los iones hidratados H^+ presentes en la solución migran hacia la película de WO_3 .

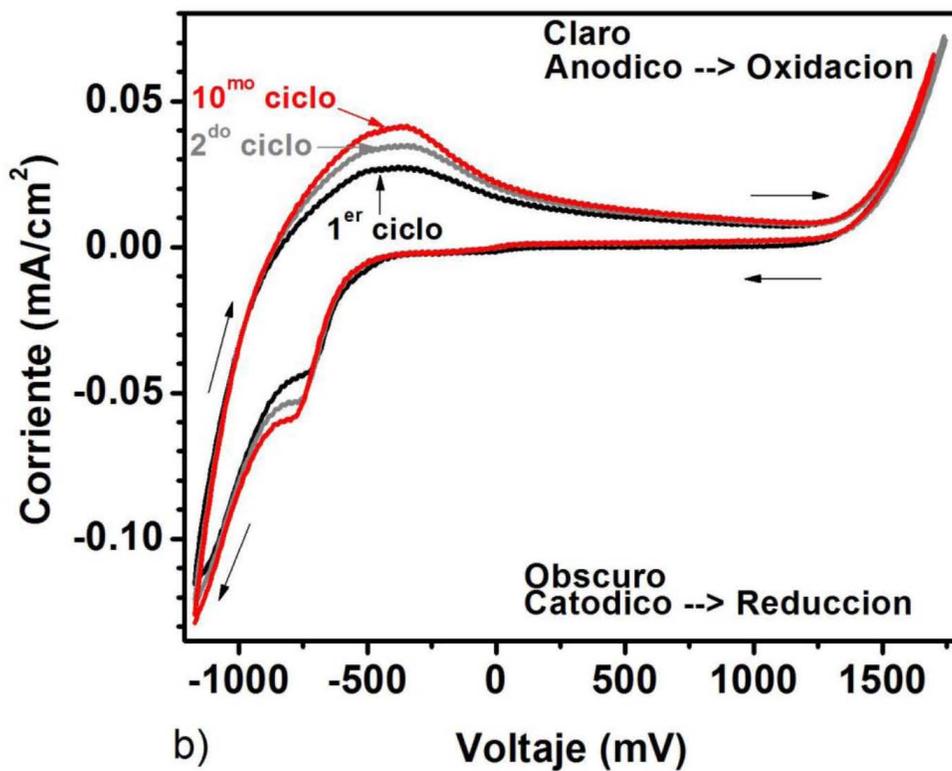
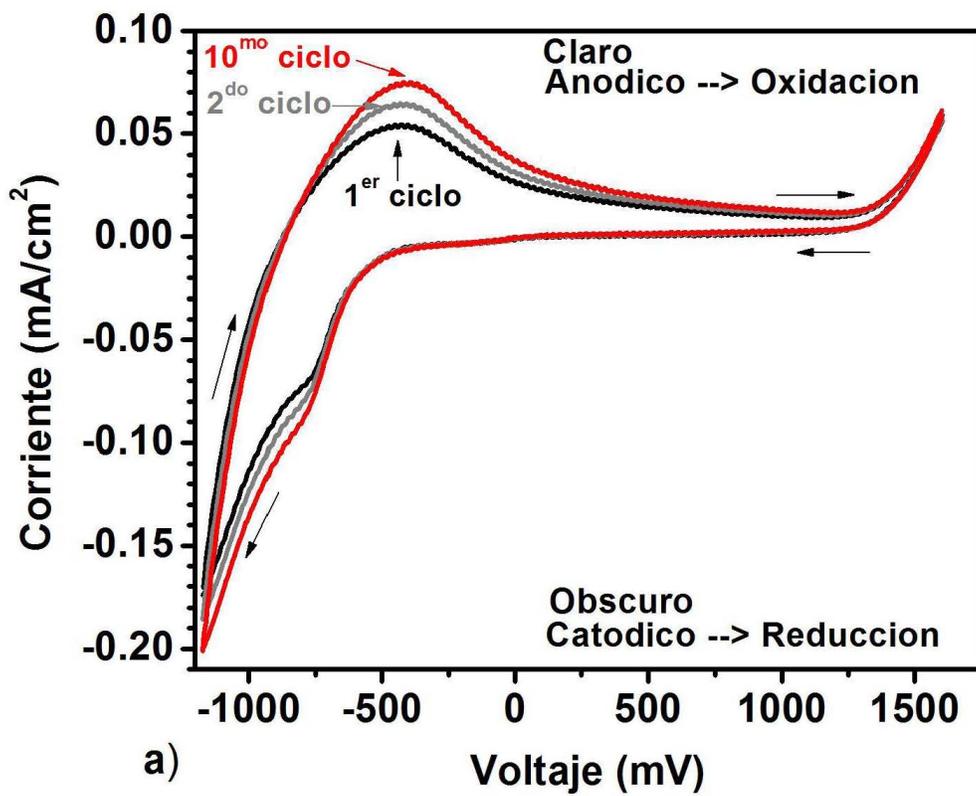


Figura 4.35: Voltamogramas de: a) WO_3/FTO 20 ml y b) WO_3/FTO 30 ml a 10 ciclos.

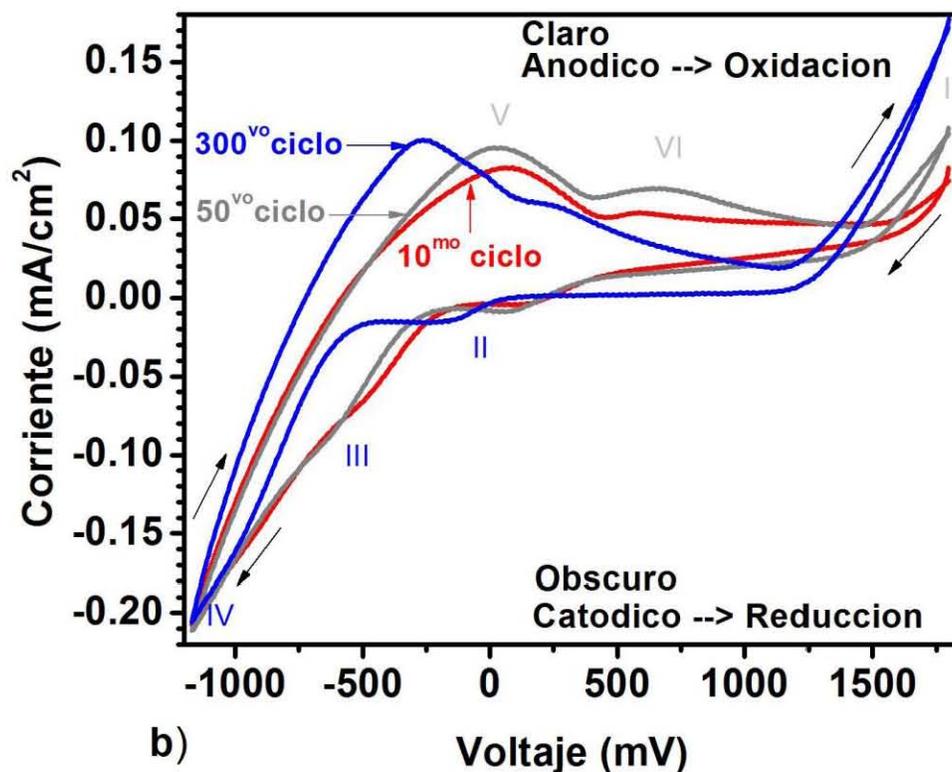
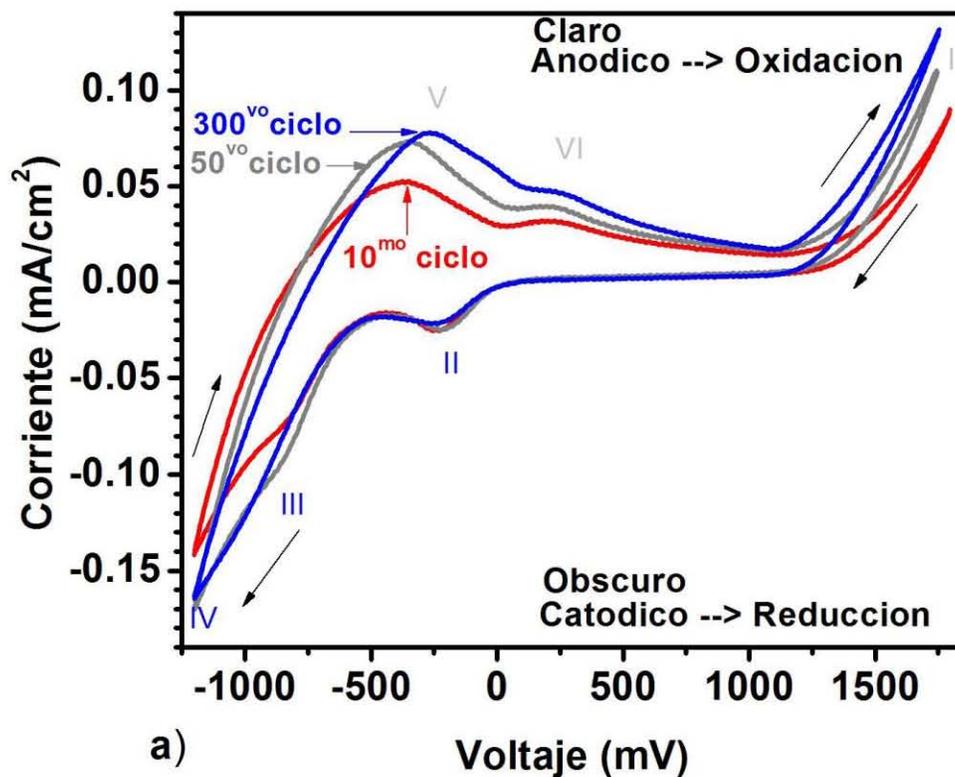


Figura 4.36: Voltamogramas de: a) WO_3/FTO 20 ml y b) WO_3/FTO 30 ml a 300 ciclos.

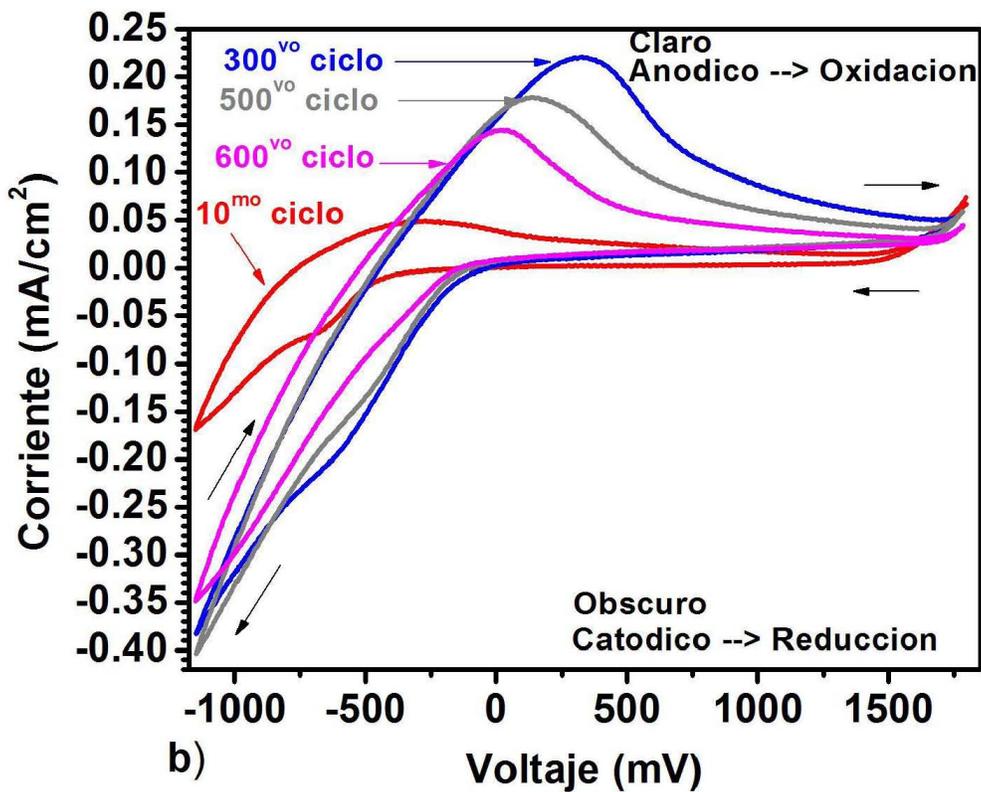
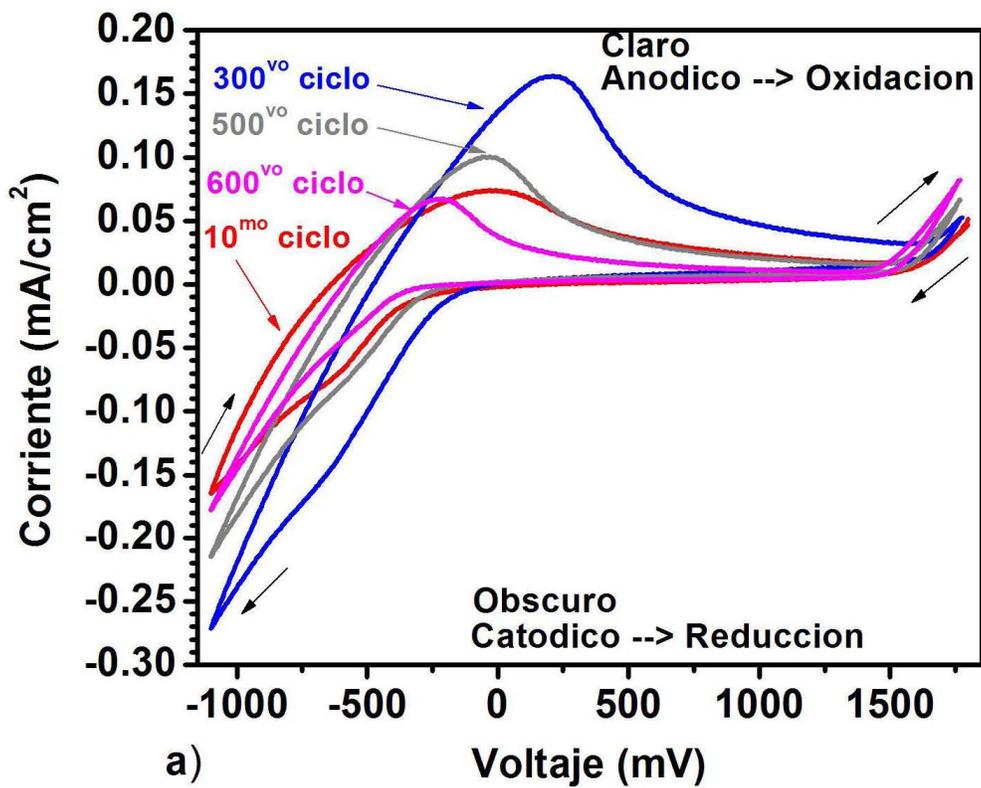
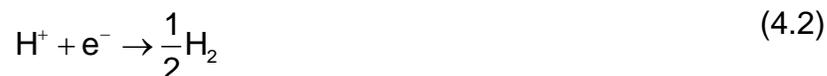


Figura 4.37: Voltamogramas de: a) WO_3/FTO 20 ml y b) WO_3/FTO 30 ml a 600 ciclos.

El momento en que alcanza la cuarta etapa (IV) del ciclo, mínimo en la curva (figuras 4.36a y b, tabla 4.9), el potencial negativo, corresponde al pico de máxima corriente catódica I_c , 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 obscurecimiento en la película etapa IV (figuras 4.36a y b, tabla 4.9).

Cuando el potencial asciende de negativo a positivo, “proceso inverso”, se observan dos etapas V, VI y I (figuras 4.36a y b, tabla 4.10); 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), 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:



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 4.35 y 4.37 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 (figuras 4.36a y b, tablas 4.9 y 4.10).

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 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 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 [88], [89], [90], [91]. Este fenómeno también ha sido reportado con electrolitos de litio e H^+ obtenidos por diferentes métodos, tales como (CVD), oxidación anódica, evaporación en vacío [88], [89], [90], [91].

Tabla (4.9)
WO₃/FTO 50 Ciclos, Potencial (Vc) y Corriente (Ic) catódica

20 ml	Vc IV. Mín.	Vc III. Mín.	Vc II. Mín.	Ic IV. Mín.	Ic III. Mín.	Ic 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
30 ml	Vc IV. Mín.	Vc III. Mín.	Vc II. Mín.	Ic IV. Mín.	Ic III. Mín.	Ic 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 4.10
WO₃/FTO 50 Ciclos, Potencial (Va) y Corriente (Ia) anódica

20 ml	Va V. Máx.	Va VI. Máx.	Ia V. Máx.	Ia 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 V. Máx.	Va VI. Máx.	Ia V. Máx.	Ia 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

En las tablas 4.11 y 4.12, se despliegan los valores de los parámetros electroquímicos.

Tabla 4.11

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar, evaluados en los ciclos 10, 50 y 300, por la técnica de voltametría cíclica (V-C) datos tomados de la figura 35a.

20 ml	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
10 ciclos	-1169.4	-0.1418	3.02 x 10 ⁻¹²	-373.4	0.0525	4.14 x 10 ⁻¹³
50 ciclos	-1169.7	-0.1703	4.35 x 10 ⁻¹²	-355.5	0.0732	8.05 x 10 ⁻¹³
300 ciclos	-1171.6	-0.1647	4.07 x 10 ⁻¹²	-270.6	0.0779	9.11 x 10 ⁻¹³

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}=Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}=Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

Tabla 4.12

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar, evaluados en los ciclos 10, 50 y 300, por la técnica de voltametría cíclica (V-C) datos tomados de la figura 35b.

30 ml	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
10 ciclos	-1201.9	-0.2077	6.48 x 10 ⁻¹²	-373.4	0.0828	1.03 x 10 ⁻¹²
50 ciclos	-1199.8	-0.2113	6.70 x 10 ⁻¹²	-355.5	0.0956	1.37 x 10 ⁻¹²
300 ciclos	-1201.4	-2060	6.37 x 10 ⁻¹²	-270.6	0.1003	1.51 x 10 ⁻¹²

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}=Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}=Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

En las curvas de la gráfica de **VC** a 20 ml (figuras 4.37a) 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 4.37b) las áreas contenidas disminuyen más lentamente comparadas con las de 20 ml; por lo anterior podemos decir que la mejor película electrocromica es la de WO₃/FTO con 30 ml de solución.

4.6.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE WO₃:Mo/FTO

Una exploración de las gráficas 4.38 hasta la 4.43 se observa que el potencial catódico (reducción) obtenido más bajo fue de -0.70 V, esto causa que las películas se vuelvan de coloración azul, y el potencial anódico (oxidación) más alto fue de -0.550 V, dando como resultado una película transparente (decoloración).

En las graficas se encontró, que la intercalación y el proceso de des-intercalación en las películas, se producen a diferentes potenciales, en función de la concentración de Mo. Las curvas de voltametría cíclica muestran además distintos picos catódicos y anódicos, como resultado de la inserción y extracción de los iones H^+ en la estructura.

Por otra parte, los potenciales de coloración y decoloración para una película varían de un ciclo a otro. Como puede verse en las figuras 4.38, 4.39 y 4.40, con el aumento de la concentración de Mo el número de ciclos se incrementa, la corriente máxima catódica (inserción) se mueve a un mayor potencial negativo, y la corriente mínima anódica (extracción) se mueve a un potencial negativo más alto, esto indica los cambios de color en la película de azul a transparente y viceversa. La transparencia de las películas es buena en su totalidad hasta los 1000 ciclos de voltametría cíclica. Sin embargo, la estabilidad electroquímica de las películas se incrementa sustancialmente (hasta 2000 ciclos) con la incorporación de un 2% atómico de Mo. Al incrementar más la concentración de Mo, la coloración y la eficiencia de decoloración de las películas WO_3 disminuye y su estabilidad electroquímica se reduce. En las Tablas 13 a 15, se presentan los diferentes parámetros electroquímicos que son registrados, como son el pico de potencial catódico (V_{PC}), pico de potencial anódico (V_{PA}), corriente catódica máxima (I_c), corriente anódica máxima (I_a), etc para las muestras impurificadas y sin impurificar a diferentes ciclos de voltametría cíclica.

El proceso de coloración y decoloración en las películas de WO_3 está asociado con la intercalación (inserción) y desintercalación (extracción) de los iones H^+ que a su vez dependen de la movilidad de los iones y electrones en las películas. La movilidad de los iones H^+ depende en gran medida de la densidad de la película, del grado de porosidad y de las características de la superficie. Para estimar la movilidad de los iones H^+ y electrones en nuestras películas delgadas se utiliza el coeficiente de difusión D y se calcula con la

ecuación de Randle-Sevcik [92]:

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (4.4),$$

Donde C_o es la concentración de iones activos en la solución de electrolitos, v es la velocidad de barrido que es de 60 mV/s, n es el número de electrones que se supone como 1, i es la densidad de corriente de pico (catódico o anódico). Al sustituir estos valores en la ecuación (4), se obtuvieron los valores para los coeficientes de difusión de iones H^+ durante la inserción ($D_{\text{inserción}}$) y la extracción ($D_{\text{extracción}}$) a diferentes concentraciones de Mo y estos resultados se presentan en las tablas 13 a 15. Los valores del coeficiente de difusión estimados para nuestras películas de WO_3 sin impurificar resultaron ser del orden de $D_{\text{inserción}}=4.07 \times 10^{-12}$ cm^2/s y para $D_{\text{extracción}}=9.11 \times 10^{-13}$ cm^2/s y están de acuerdo con los valores reportados por Batchelor et al. [93] y Randin et al. [94], sus valores de difusión están entre 1×10^{-10} cm^2/s y 2×10^{-12} cm^2/s respectivamente. Los valores del coeficiente de difusión obtenidas en nuestras películas de WO_3 impurificadas con Mo están de acuerdo con los valores reportados por Patil et al. [95].

De las tablas 13, 14 y 15, podemos observar que tanto el coeficiente de difusión de inserción ($D_{\text{inserción}}$) y coeficiente de difusión de extracción ($D_{\text{extracción}}$) de los iones H^+ en nuestras películas WO_3 aumentó con la impurificación del Mo. Sin embargo, esta tendencia cambia cuando los ciclos de voltametría cíclica llegan cerca a la ruptura de la película. La respuesta comparativa de las películas de WO_3 impurificadas con Mo y sin impurificar en los ciclos 100, 1000, 2000 se presenta en las figuras 4.41, 4.42 y 4.43 respectivamente.

Como se puede observar en las figuras 4.38, 4.39 y 4.40, la película WO_3 impurificada con Mo al 6% atómico presenta una mejor respuesta electrocrómica, mientras que la película impurificada al 2% atómico de Mo se manifiesta con una mejor estabilidad electroquímica. En consecuencia, las películas delgadas de WO_3 impurificadas con Mo en el intervalo de 2 a 6%

atómico son adecuadas para aplicaciones electrocrómicas.

De las graficas 4.38, 4.39 y 4.40 se puede ver que incluso para un ciclo en particular, la corriente catódica varia de una concentración a otra de Mo, indicando un cambio estructural en el análisis debido a la reacción redox, probablemente este cambio es estequiométrico durante el proceso electroquímico.

El efecto en el cambio en la estequiometria de la muestra sobre la corriente catódica y sobre la óxido-reducción también puede ser observada de las tablas 13 a 15, donde para un ciclo en particular, la corriente catódica varía con la variación del contenido de Mo en las muestras.

Tabla 11

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Mo a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo cien (100) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Mo (atom %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-1200	-0.1647	4.07 x 10 ⁻¹²	265.6	0.0779	9.11 x 10 ⁻¹³
2	-900	-0.4440	2.96 x 10 ⁻¹¹	-345.2	0.0774	8.99 x 10 ⁻¹³
6	-800	-0.6479	6.30 x 10 ⁻¹¹	-394.3	0.2069	6.43 x 10 ⁻¹²
10	-700	-0.3612	1.96 x 10 ⁻¹¹	-328.5	0.1286	2.48 x 10 ⁻¹²

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}=Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}=Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

Tabla 12

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Mo a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo mil (1000) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Mo (at %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-1200	-0.3489	1.82 x 10 ⁻¹¹	17.7	0.1446	3.14 x 10 ⁻¹²
2	-900	-0.5935	5.29 x 10 ⁻¹¹	-261.2	0.1321	2.62 x 10 ⁻¹²
6	-800	-1.6479	4.08 x 10 ⁻¹⁰	-314.1	0.4143	2.58 x 10 ⁻¹¹
10	-700	-0.1662	4.15 x 10 ⁻¹¹	-474.7	0.0356	1.90 x 10 ⁻¹³

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}= Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}= Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

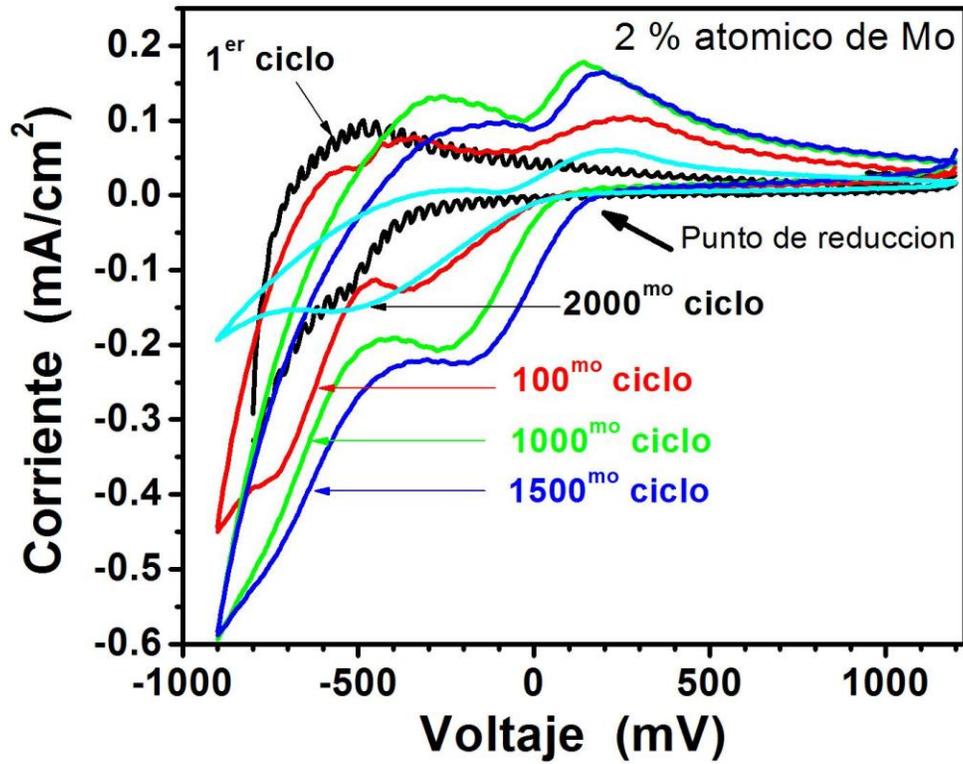


Figura 4.38: Voltamogramas de la películas delgadas de WO_3 , impurificada al 2% atómico de Mo. Observado puntos de reducción de las muestras se muestran con flechas.

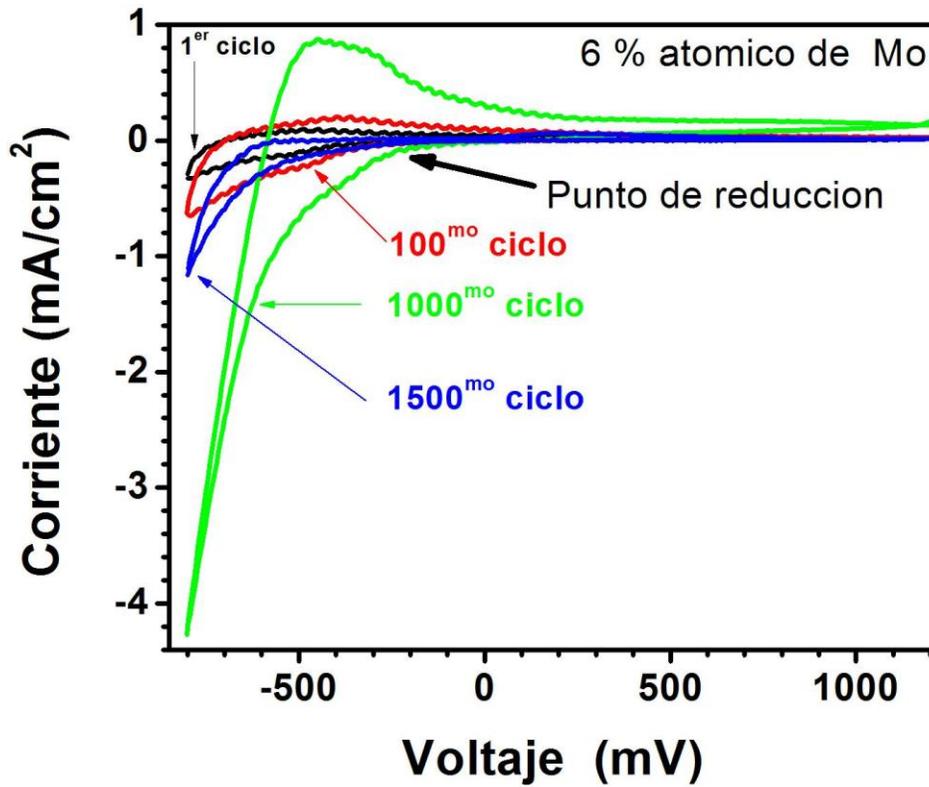


Figura 4.39: Voltamogramas de la películas delgadas de WO_3 , impurificada al 6% atómico de Mo. Observado puntos de reducción de las muestras se muestran con flechas.

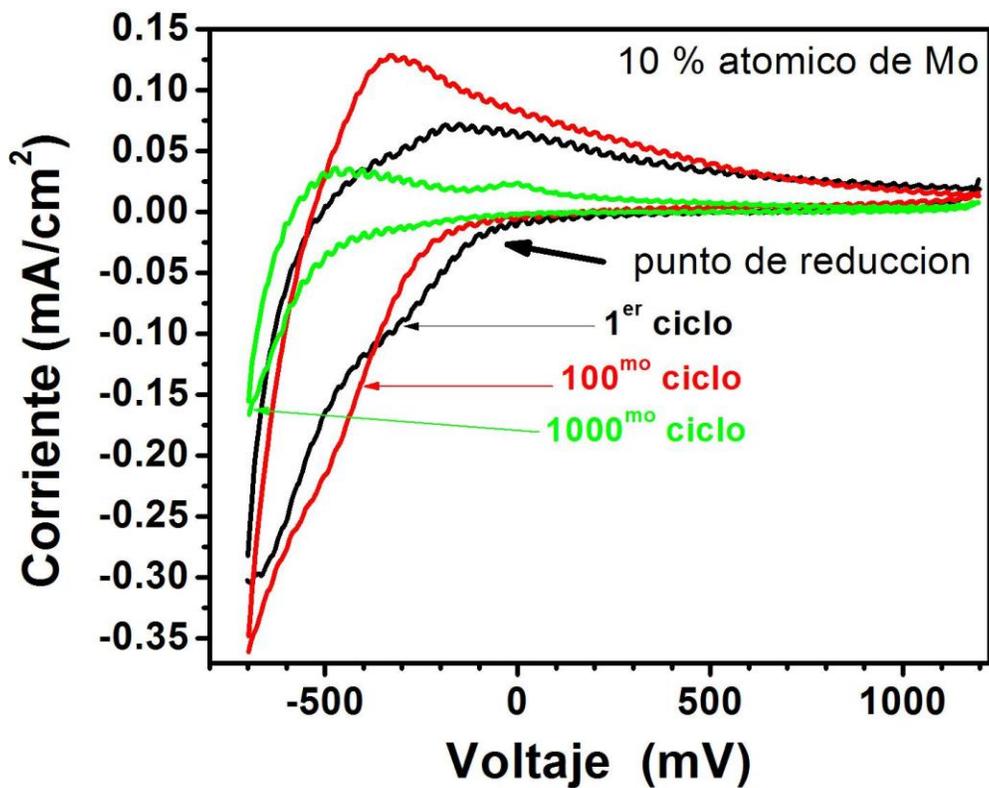


Figura 4.40: Voltamogramas de las películas delgadas de WO_3 , impurificada al 10% atómico de Mo. Observado puntos de reducción de las muestras se muestran con flechas.

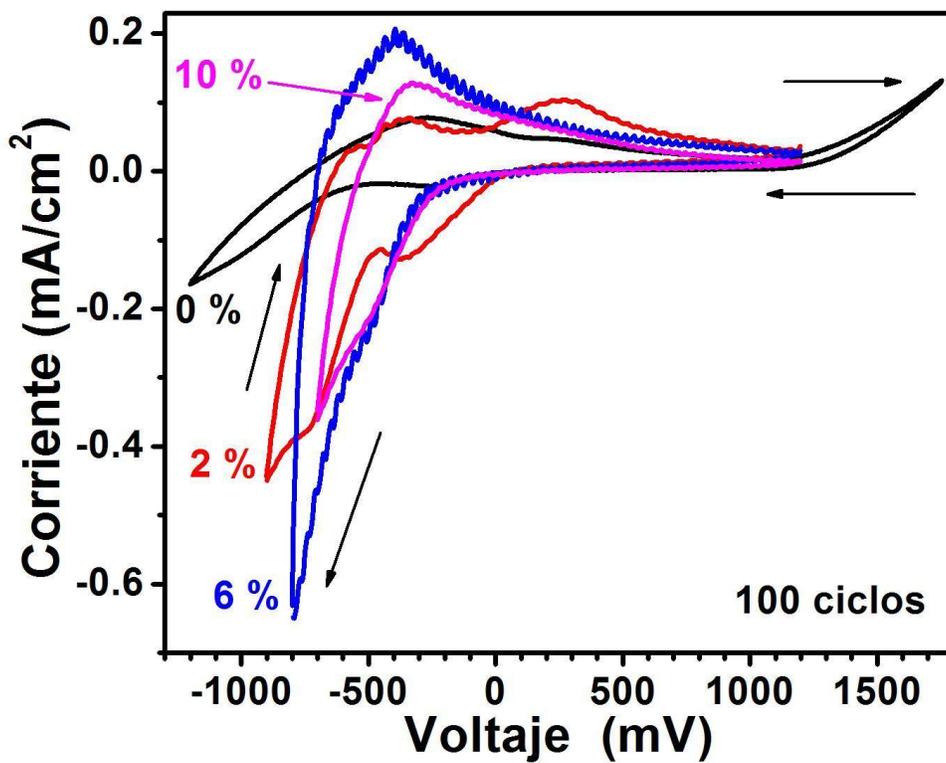


Figura 4.41: Voltamogramas de las películas delgadas de WO_3 , sin impurificar e impurificadas al 2%, 6% y 10% atómico de Mo a los 100 ciclos.

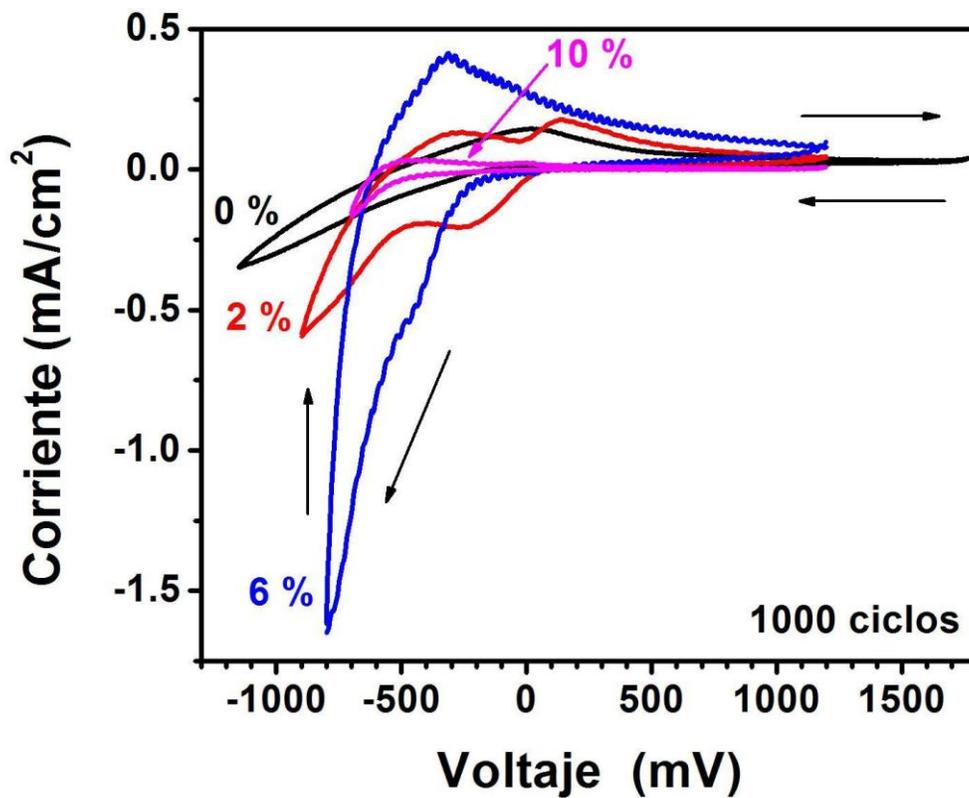


Figura 4.42: Voltamogramas de las películas delgadas de WO₃, sin impurificar e impurificadas al 2%, 6% y 10% atómico de Mo a los 1000 ciclos.

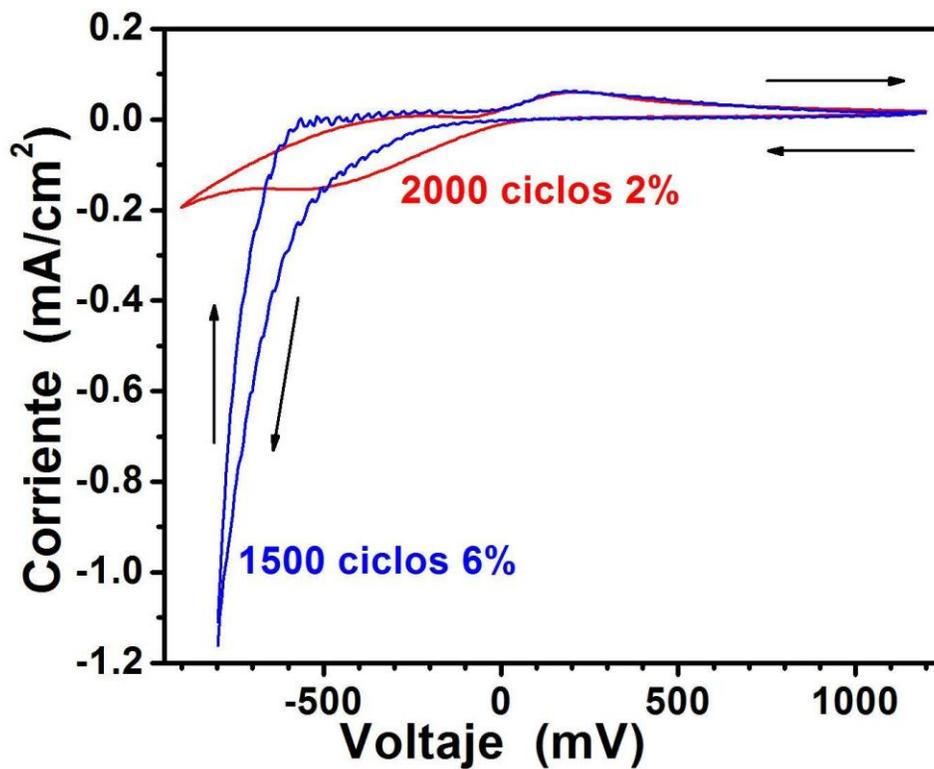


Figura 4.43: Voltamogramas de las películas delgadas de WO₃, impurificadas al 2% y 6% atómico de Mo a los 1500 y 2000 ciclos.

Tabla 13

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Mo a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo dos mil (2000) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Mo (atom %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	-900	-0.1941	5.66 x 10 ⁻¹²	-234.7	0.0603	5.46 x 10 ⁻¹³
6	-800	-1.1098	1.85 x 10 ⁻¹⁰	-550.9	0.0148	3.29 x 10 ⁻¹⁴
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}= Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}= Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

4.6.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE WO₃:Ti/FTO

De una manera similar se analizó el comportamiento electrocrómico de muestras películas de WO₃ impurificadas con Ti, para lo cual se utilizó la misma celda electroquímica de tres electrodos. La película de óxido de Tungsteno sin impurificar o impurificado con titanio sirvió como electrodo de trabajo y dos alambres de platino se usan como electrodos de contra electrodo y referencia. Durante el barrido del potencial, se mide la corriente resultante de la intercalación de los iones H⁺ así como su des-intercalación. Una revisión a las gráficas 4.44 a 4.49 se observa que el potencial catódico (reducción) más abajo obtenido que fue de -0.90 V, esto causa que las películas se vuelvan de una coloración azul, y el potencial anódico (oxidación) más alto fue de -0.350 V, dando como resultado una película transparente (decoloración).

En las graficas se muestra, que la intercalación y el proceso de des-intercalación en las películas, se producen a diferentes potenciales, en función de la concentración de Ti. Las curvas de voltametría cíclica presentan además distintos picos catódicos y anódicos, como resultado de la inserción y extracción de los iones H⁺ en la estructura.

Los potenciales de coloración y decoloración para una película varían de un ciclo a otro. Como se muestran en las figuras 4.44 y 4.45, con el aumento de la concentración de Ti

el número de los ciclos se incrementa, la corriente máxima catódica (inserción) se mueve a un mayor potencial negativo, y la corriente mínima anódica (extracción) se mueve a un potencial negativo más alto, esto evidencia el cambio de color en la película de azul a transparente y viceversa. La coloración de las películas es buena en su totalidad hasta los 3,000 ciclos de voltametría siendo por lo tanto estas películas más eficientes que las impurificadas con Mo y esto tan solo con la incorporación de un 2% atómico de Ti, la coloración y decoloración de las películas WO_3 así como su eficiencia y su estabilidad electroquímica se incrementa favorablemente de 2000 a 3000 ciclos. A una concentración de Ti del 6%, la eficiencia y estabilidad electroquímica alcanzo hasta los 3000 ciclos.

En las Tablas 14 a 17, se presentan los diferentes parámetros electroquímicos que son registrados, tales como el pico de potencial catódico (V_{PC}), el pico de potencial anódico (V_{PA}), la corriente catódica máxima (I_c), la corriente anódica máxima (I_a), etc para las pelulas de WO_3 impurificadas y sin impurificar con Ti, a diferentes ciclos de voltametría cíclica.

Para estimar la movilidad de los iones H^+ y electrones en nuestras películas delgadas impurificads con Ti se utiliza la misma ecuación que para el caso de las películas de WO_3 impurificadas con Mo, ecuación de Randle-Sevcik : $i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C_o v^{1/2}$ [92].

Los valores del coeficiente de difusión estimados para nuestras películas de WO_3 sin impurificar resultaron ser del orden de $D_{\text{inserción}}=4.07 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ y para $D_{\text{extracción}}=9.11 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$ y están de acuerdo con los valores reportados por Batchelor et al. [93] y Randin et al. [94]. Como ya se había comentado para el caso de Mo.

De las tablas 14 a 17, se observa que tanto el coeficiente de difusión de inserción ($D_{\text{inserción}}$) y coeficiente de difusión de extracción ($D_{\text{extracción}}$) de los iones H^+ en nuestras películas WO_3 aumentó con la impurificación del Ti comparado con la del Mo. Sin embargo, esta tendencia cambia cuando los ciclos de voltametría llegan a 3000 cerca de la ruptura de

la película. La respuesta comparativa de las películas de WO_3 impurificadas con Ti y sin impurificar en los ciclos 100, 1000, 2000, 3000 se presenta en las figuras 4.46, 4.47, 4.48 y 4.49 respectivamente.

Como se puede observar en las figuras 4.44 y 4.45, la película WO_3 impurificada con Ti 2 y 6% atómico presentan una mejor respuesta electrocrómica y una mejor estabilidad electroquímica. En consecuencia estas películas son adecuadas para aplicaciones electrocrómicas, y más eficientes que las impurificadas con Mo.

De manera similar a lo que ocurre con las películas de Mo, las graficas 4.44 y 4.45 muestran que incluso para un ciclo en particular, la corriente catódica varía de una concentración a otra de Ti, indicando un cambio estructural debido a la reacción redox, probablemente este cambio es estequiométrico durante el proceso electroquímico.

El efecto en el cambio en la estequiometría de la corriente catódica en la muestra y sobre el proceso de óxido-reducción también puede ser estudiadas en las tablas 14 a 17, donde para un particular ciclo, la corriente catódica varía con la variación del contenido de Ti en las muestras.

Por último, es digno de mencionar que la ecuación Randles-Servcik usada en la estimación del coeficiente de difusión de los iones H^+ en nuestras muestras de WO_3 impurificadas y sin impurificar con Mo y Ti es más adecuada para la caracterización de procesos reversibles de corriente-voltaje.

Sin embargo, la técnica de voltametría cíclica usada en el presente trabajo para la condición estática (sin flujo de líquido) permite visualizar más claramente la degradación cinética de nuestras películas delgadas, a través de la variación de los parámetros eléctricos, que es muy importante para el estudio de las aplicaciones prácticas.

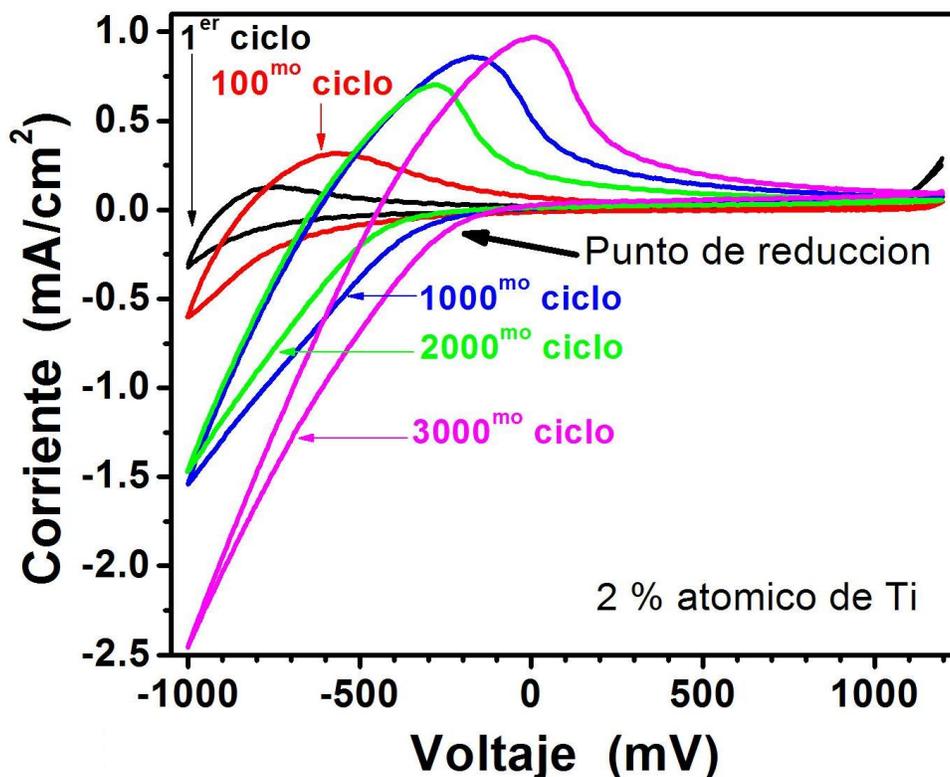


Figura 4.44: Voltamogramas de la películas delgadas de WO₃, impurificada al 2% atómico de Ti. Observado puntos de reducción de las muestras, se muestran con flechas.

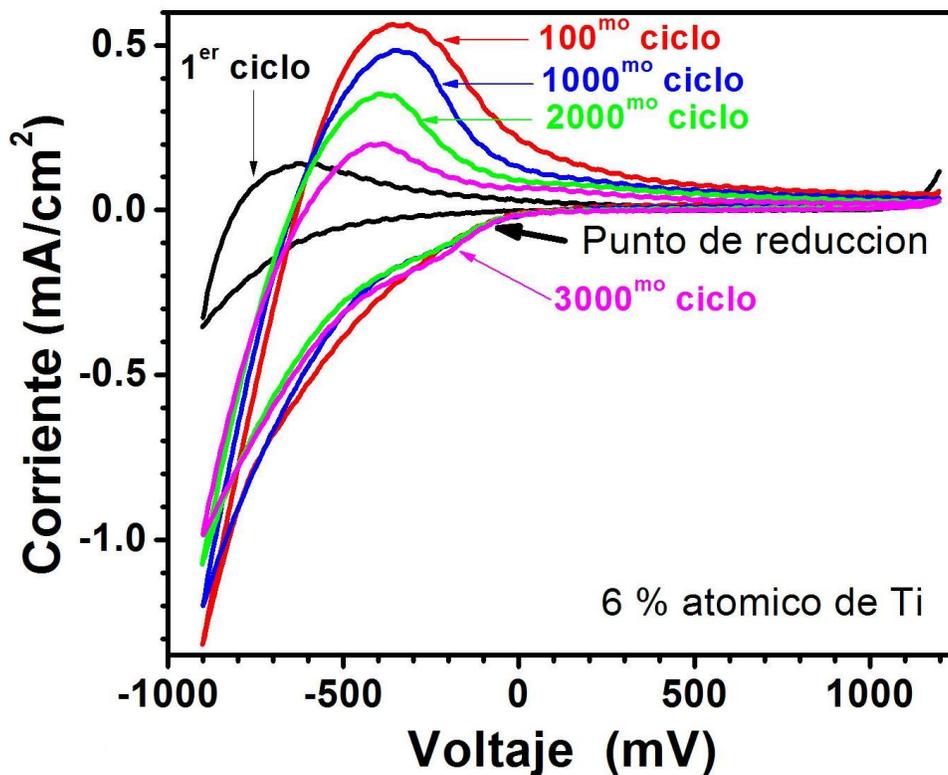


Figura 4.45: Voltamogramas de la películas delgadas de WO₃, impurificada al 6% atómico de Ti. Observado puntos de reducción de las muestras, se muestran con flechas.

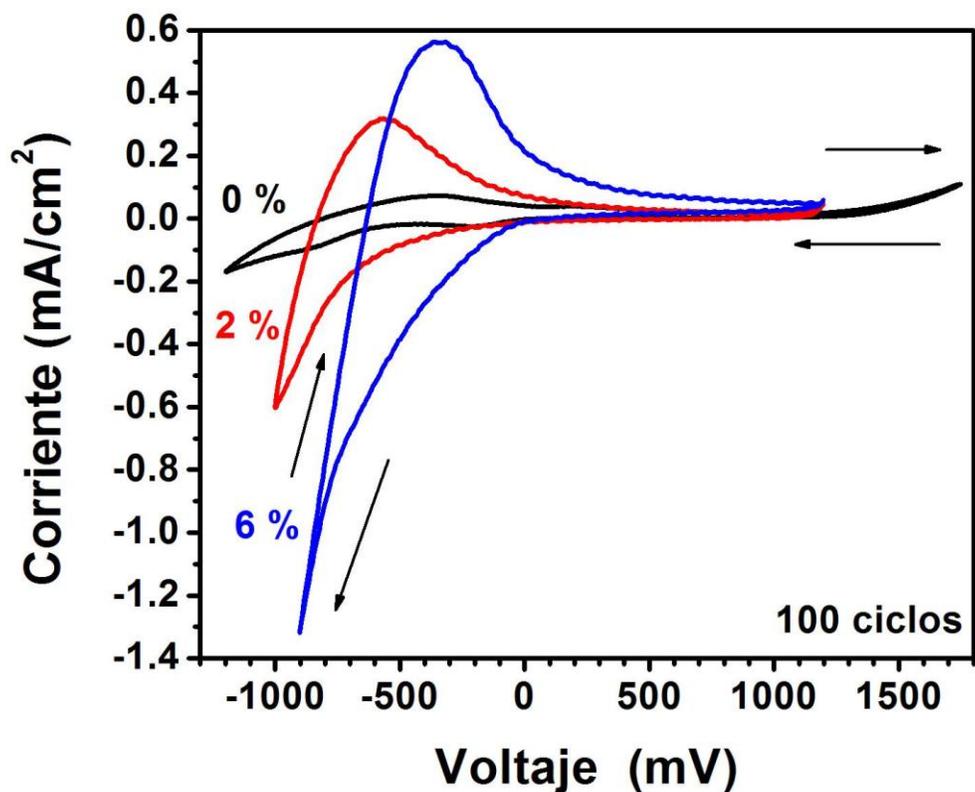


Figura 4.46: Voltamogramas de las películas delgadas de WO_3 , sin impurificar e impurificadas al 2% y 6% atómico de Ti a los 100 ciclos.

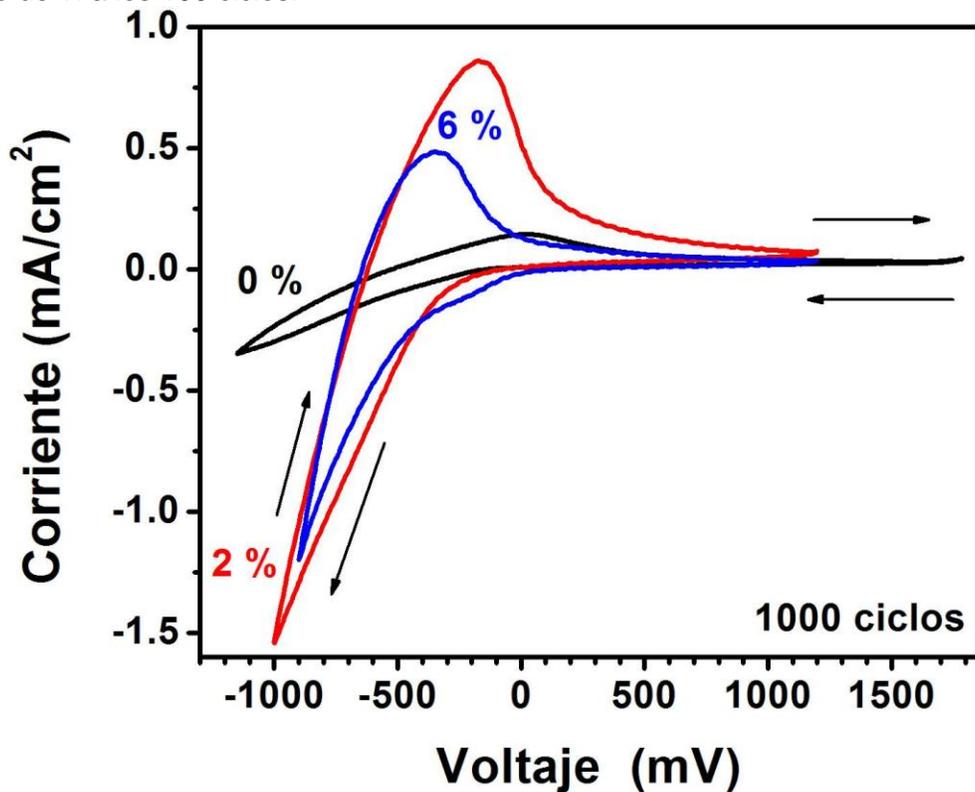


Figura 4.47: Voltamogramas de las películas delgadas de WO_3 , sin impurificar e impurificadas al 2% y 6% atómico de Ti a los 1000 ciclos.

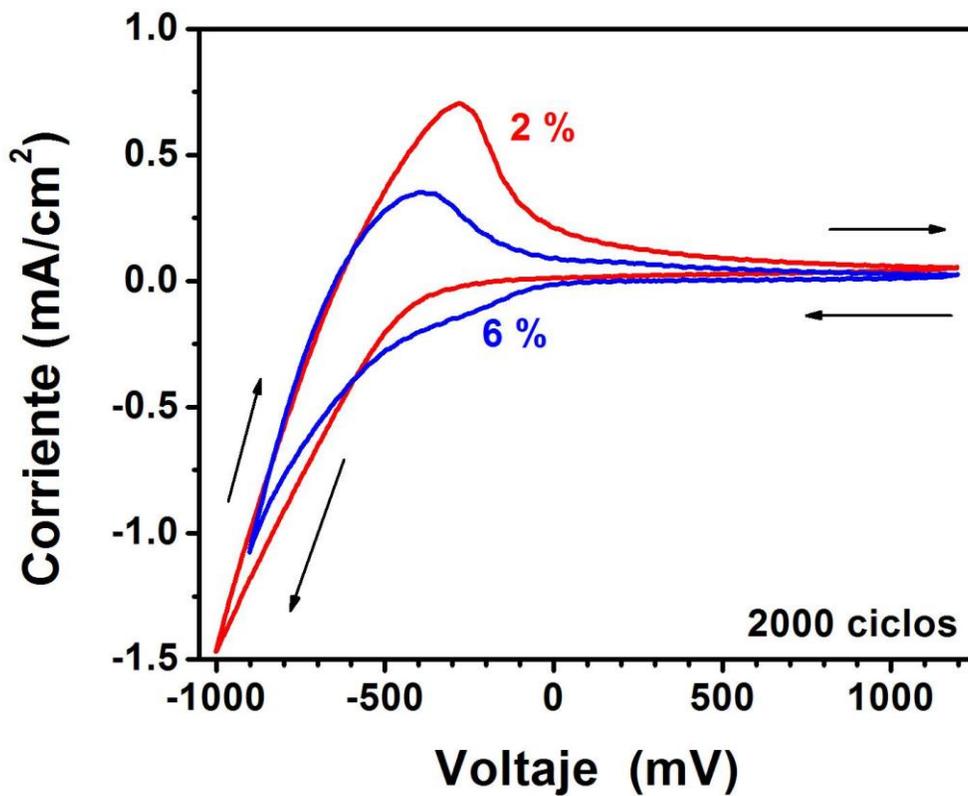


Figura 4.48: Voltamogramas de las películas delgadas de WO₃, impurificadas al 2% y 6% atómico de Ti a los 2000 ciclos.

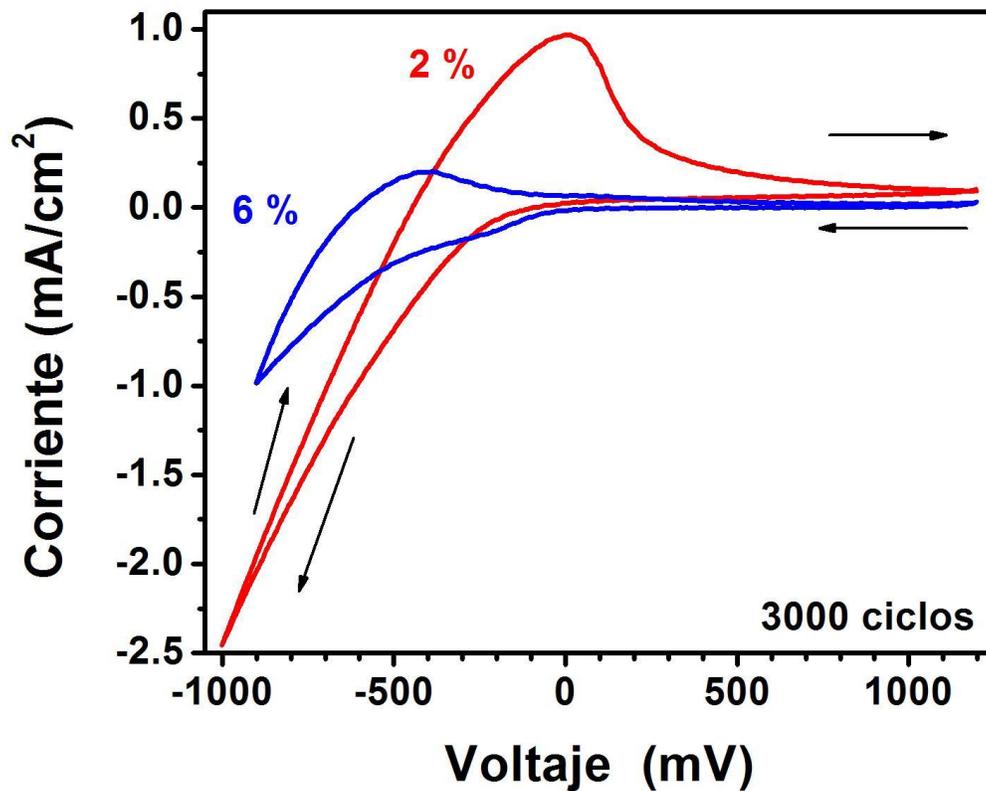


Figura 4.49: Voltamogramas de las películas delgadas de WO₃, impurificadas al 2% y 6% atómico de Ti a los 3000 ciclos.

Tabla 14

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Ti a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo cien (100) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Ti (at. %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-1200	-0.1647	4.07 x 10 ⁻¹²	265.6	0.0779	9.11 x 10 ⁻¹³
2	-1000	-0.6021	5.44 x 10 ⁻¹¹	-565.5	0.3192	1.53 x 10 ⁻¹¹
6	-900	-1.3151	2.59 x 10 ⁻¹⁰	-321.1	0.5633	4.77 x 10 ⁻¹¹

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}=Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}=Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

Tabla 15

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Ti a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo mil (1000) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Ti (at. %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-1200	-0.3489	1.82 x 10 ⁻¹¹	17.79	0.1446	3.14 x 10 ⁻¹²
2	-1000	-1.5395	3.56 x 10 ⁻¹⁰	-170.0	0.8597	1.11 x 10 ⁻¹⁰
6	-900	-1.2006	2.16 x 10 ⁻¹⁰	-353.3	0.4848	3.53 x 10 ⁻¹¹

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}= Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}= Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

Tabla 16

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Ti a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo dos mil (2000) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Ti (at. %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	-1000	-1.4661	3.23 x 10 ⁻¹⁰	-282.7	0.7040	7.44 x 10 ⁻¹¹
6	-900	-1.0568	1.67 x 10 ⁻¹⁰	-396.3	0.3528	1.87 x 10 ⁻¹¹

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}= Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}= Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

Tabla 17

Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de óxido de tungsteno WO₃ sin impurificar e impurificadas con Ti a diferentes concentraciones, evaluados en el ciclo tres mil (3000) por la técnica de voltametría cíclica (V-C).

Impurificación de Ti (at. %)	V _{pc} (mV)	i _c (mA)	D _{inserción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %	V _{pa} (mV)	i _a (mA)	D _{extracción} (cm ² s ⁻¹) ± 10 %
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	-1000	-2.4536	9.04 x 10 ⁻¹⁰	-381.6	0.9699	1.41 x 10 ⁻¹⁰
6	-900	-0.9864	1.46 x 10 ⁻¹⁰	-389.6	0.2013	6.09 x 10 ⁻¹²

(V_{pc}=Voltaje pico catódico; I_c=Corriente pico catódico; D_{inserción}= Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa}=Voltaje pico anódico; I_a=Corriente pico anódico; D_{extracción}= Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN

WO₃ sobre FTO

El patrón de difracción (**XRD**) de la película de WO₃/FTO a 20 ml sin tratamiento electroquímico figura 4.17a muestra un pico característico en 23.7° (020) que corresponde a la dirección ortorrómbica y existen evidencias de otros dos picos en 23.2°(001) y 24.4° con una estructura monoclinica en la misma dirección (200).

a).- Después del tratamiento electroquímico por voltametría cíclica (**VC**), a 10 ciclos, **fase clara** (figura 4.17b), se tiene un cambio significativo en la orientación preferencial ortorrómbica en 23.7° (020) la cual disminuye mientras que la de 24° se incrementa, este pico también es parte de la orientación ortorrómbica en la dirección (200), además permanece el pico de 23.2°(001) que corresponde a la orientación monoclinica

b).- En la **fase oscura** (figura 4.17c) se preservan los dos picos 24°(200), 23.2° (001) y desaparece el pico 23.7°(020). Es decir desaparece una de las direcciones ortorrómbicas.

El análisis de **XRD** para el caso de WO₃/FTO a 30 ml sin tratamiento electroquímico (figura 4.18a) se muestra el pico característico en 23.7° (020) estructura ortorrómbica y la evidencia del 24.4° (200) estructura monoclinica. Esto nos llevó a hacer un análisis de deconvolución del pico característico 23.7° (020), confirmando la presencia de la orientación monoclinica en 23.2° (001) y 23.6° (020).

a).- Después del tratamiento electroquímico por **VC**, a 10 ciclos, la **fase clara** (figura 4.18b) muestran cambios en la estructura preferencial ortorrómbica en 23.7° la cual desaparece y pasa a ser un nuevo pico en 24°, y este pico también es parte de una orientación ortorrómbica; el pico que estaba en 24.4° que correspondía a una orientación monoclinica desaparece y aparece un nuevo pico en 23.2° 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 4.18.c) se aprecia un ensanchamiento alrededor del pico 24° , haciendo una deconvolución se obtienen 3 picos, el más intenso corresponde a una orientación ortorrómbica 23.7° (100) y los otros dos a 23.2° (001) y 24.2° (200) se corresponden a la orientación monoclinica.

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 4.13d) con respecto a la 30 ml (figura 4.14d), para el caso oscuro el porcentaje es mayor para la de 30ml (figura 4.13g) y menor para la de 20 ml (figura 4.14g).

Las curvas de **VC** de WO_3/FTO a 20 ml (figura 4.36a) 10 ciclos proporcionan más corriente catódica y anódica que las curvas de WO_3/FTO a 30 ml (figura 4.36b), 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 partícula y la morfologías siguen siendo similares a las superficies de la fase clara y oscura (figuras 4.19 y 4.20). Esto sugiere que los cambios en los fenómenos electrocrómicos provienen de factores estructurales cristalográficos y/o electrónicos.

Voltametría a 300 ciclos.

Este cambio en la estructura no afecta el porcentaje de las **curvas de transmitancia** en WO_3/FTO a 20 ml (figura 4.13e), fase clara que es similar al caso de 10 ciclos fase clara (figuras 4.13d). Pero en el caso de las películas WO_3/FTO a 30 ml (figura 4.14e) la

transmitancia rebasa a la obtenida para el caso de 10 ciclos (figura 4.14d) 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 electrocrómica alcanza su eficiencia.

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

a).- **fase clara** (figura 4.17d), se tiene un cambio significativo en la estructura ortorrómbica en el pico de 24° (200) que apareció en 10 ciclos, desaparece y se regresa al pico 23.7° que se tenía originalmente que corresponde a la estructura ortorrómbica (020) y el pico de 23.2° (001) monoclinica se incrementa notablemente.

b).- en la **fase oscura** (figura 4.17e) la intensidad del pico 23.7° se incrementa y la intensidad del pico 23.2° disminuye.

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

a).- **fase clara** (figura 4.18d) se obtienen los mismos picos que en la fase clara a 10 ciclos, pero la intensidad del pico 23.2° de la estructura monoclinica casi iguala en porcentaje al pico 23.7° de la estructura ortorrómbica.

b).- Para la **fase oscura** (figura 4.18e) la estructura ortorrómbica 23.7° aumenta (con respecto a la fase oscura de 10 ciclos) a expensas de la estructura monoclinica 23.2° que permanece y reapareciendo el pico de 24.4° que corresponde a la estructura monoclinica.

Analizando las curvas de la gráfica de **voltametría cíclica VC** a 20 ml a 300 ciclos (figuras 4.36a), se encuentra que el máximo también se alcanza a 300 ciclos, esto se comprueba llevando los experimentos hasta 600 ciclos (figura 4.37a). 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 4.36b) tienen un comportamiento similar a las curvas de 20 ml (figura 4.36a), 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, no se aprecian cambios significativos en las superficies (figuras 4.19a y 4.19b), la morfología es homogénea, las partículas son de forma e irregulares y de menor tamaño con respecto al caso de 10 ciclos de VC (figuras 4.20a y 4.20b), apreciándose espacios intergranulares muy variados con respecto a los del inicio.

Por ultimo en las películas de WO_3/FTO tratadas por **VC** a 600 ciclos, el patrón de **XRD**, en fase clara de 20 ml (figuras 4.17f), se asemeja más al patrón de FTO; esto se explica asumiendo que la película 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 4.13f) 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 4.18f) se asemeja al patrón de FTO, pero como aun se conserva un poco de la película de 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 obscura 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 4.37a) 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 electrocrómico 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 4.36b) las áreas contenidas disminuyen más lentamente comparadas con las de 20 ml; de todo lo anterior podemos decir que la mejor película electrocrómica es la de WO_3/FTO a 30 ml.

WO_3 , $\text{WO}_3:\text{Mo}$ y $\text{WO}_3:\text{Ti}$ sobre FTO

El patrón de difracción (**XRD**) de las películas de WO_3 , $\text{WO}_3:\text{Mo}$ y $\text{WO}_3:\text{Ti}$ sin tratamiento electroquímico (figura 4.17, 4.26 y 4.31 respectivamente) muestra 3 picos característico en 23.14° (001), 23.64° (001) y 24.42° (200), correspondiente con una estructura monoclinica. A medida que se impurifica al 2, 6 y 10% de Mo y Ti la matriz WO_3 , los patrones de XRD tienen un comportamiento similar aunque difieren para cada caso, dando picos más intensos las películas impurificadas con Ti.

Las **curvas de transmitancia** en las películas WO_3 (figuras 4.11) son del orden de 50% y tienen el mismo comportamiento, podemos decir que hay reproducibilidad en las muestras. En el caso de las películas de WO_3 impurificadas con molibdeno (figuras 4.24) el comportamiento de las curvas es variada, y esto lo podemos asociar a que el depósito no fue el mismo y su morfología es diferente en cada muestra, teniendo transmitancia entre 50 hasta 60%. Para las películas impurificadas con titanio (figuras 4.29) se tiene un comportamiento similar a las curvas impurificadas con Mo, pero se tiene un valor del 50 % de transmitancia similar a las muestras de WO_3 .

La variación del coeficiente de extinción en función de la energía del fotón y el ancho de banda de energías prohibidas en las muestras de WO_3 , $\text{WO}_3:\text{Mo}$ y $\text{WO}_3:\text{Ti}$ se muestra en

la tabla 5.1:

Tabla 5.1 ancho de banda de energías prohibidas.

Muestra	0 % E_g (eV)	2 % E_g (eV)	6 % E_g (eV)	10 % E_g (eV)
WO ₃	3.25 eV	-----	-----	-----
WO ₃ :Mo	3.38 eV	3.49	3.42	3.38
WO ₃ :Ti	3.38 eV	3.57	3.66	-----

La diferencia de la E_g a 0 % de impurificación, lo podemos asociar a que el tiempo de depósito no fue el mismo para cada muestra y la morfología es diferente como se puede apreciar en las micrografías de SEM.

Las **micrografía de SEM** de las muestras de WO₃, WO₃:Mo y WO₃:Ti se aprecian cambios significativos en las superficies (figuras 4.19, 4.27 y 4.32), la morfología no es homogénea, las partículas son de forma alargadas e irregulares y el tamaño se incrementa cuando la impurificación de Ti aumenta con respecto a las otras muestras, apreciándose espacios intragranulares muy variados con respecto a los del inicio.

Las **micrografías de TEM** de las muestras de WO₃, WO₃:Mo (figura 4. 28) y WO₃:Ti (figura 4.33), el área seleccionada de la micrografía de FFT las muestras revelaron la correspondencia con los planos cristalográficos de difracción, que se presentaron en los patrones de difracción de rayos X de la figuras 4.26 y 4.31 corroborando la presencia de la estructura monoclinica.

Las **curvas de voltametría cíclica** de las películas de WO₃:Mo (figuras 4.38 hasta 4.43) y WO₃:Ti (figuras 4.44 hasta 4.49), y sus respectivos datos se muestran en las tablas 11 al 17, una síntesis de las mismas en las tablas 5.2 y 5.3 las cuales contienen los potenciales V_{pc} y las corrientes I_c para cada concentración de Mo y Ti.

Tabla 5.2 voltaje y corrientes catodicas

Impurificación de Mo (atom %)	V _{pc} (mV)	100 ciclos I _c (mA)	1000 ciclos I _c (mA)	2000 ciclos I _c (mA)
0	-1200	-0.1647	-0.3489	-----
2	-900	-0.4440	-0.5935	-0.1941
6	-800	-0.6479	-1.6479	-1.1098
10	-700	-0.3612	-0.1662	-----

Tabla 5.3 voltaje y corrientes catodicas

Impurificación de Ti (atom %)	V _{pc} (mV)	100 ciclos I _c (mA)	1000 ciclos I _c (mA)	2000 ciclos I _c (mA)	3000 ciclos I _c (mA)
0	-1200	-0.1647	-0.3489	-----	-----
2	-1000	-0.6021	-1.5395	-1.4661	-2.4536
6	-900	-1.3151	-1.2006	-1.0568	-0.9864
10	-----	-----	-----	-----	-----

Analizando las curvas de las gráficas de **voltametría cíclica VC** a las muestras de WO₃:Mo se encuentra que el máximo se alcanza a los 2000 ciclos y para la muestra de WO₃:Ti se alcanza a los 3000 ciclos. Cabe notar que las corrientes I_c para las muestras con impurificación de Mo y Ti a 100 ciclos tienen valores similares en 0 y 2%, en el caso de 6% de impurificación de Mo y Ti, el valor de la corriente I_c del Mo es la mitad de la del Ti, indicando que hay más movilidad, difusión de iones, electrones y coloración en la muestra de Ti. Finalmente para 10% de Mo se obtiene menor corriente y coloración (tablas 5.2 y 5.3).

En el caso de 1000 ciclos (tablas 5.2 y 5.3) las corrientes I_c para las muestras con impurificación de Mo y Ti, en 0 y 6% tienen valores similares, en el caso de 2% se tiene el doble de corriente en la muestra de Ti indicando que hay una mayor movilidad, difusión de iones y electrones en la muestra y por tanto más coloración.

Las muestras con impurificación de Mo y Ti, para el caso del 2% a 2000 ciclos (tablas 5.2 y 5.3) las corrientes I_c para el titanio alcanzan el doble que las corrientes en la muestra de Mo indicando que hay una mayor movilidad, difusión de iones y electrones en la muestra y por tanto más coloración.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

Podemos fabricar películas delgadas compactas nano-cristalinas de WO_3 con diferentes concentraciones de impurificación de Mo y Ti utilizando la técnica de rocío químico (spray pyrolysis). La incorporación de Mo y Ti en las películas delgadas de WO_3 modifica su cristalinidad, la morfología, el tamaño de grano y la brecha de banda óptica. El rendimiento electrocrómico de las películas delgadas por rocío químico mejora significativamente con la incorporación de Mo y mucho más con la incorporación del Ti.

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 Ω/\square** y ópticas de 79 % de transmitancia y **4.25 eV** y **4.32 eV** de brecha óptica con figuras de mérito Φ_{TC} de 10 y 14 $\times 10^{-3} \Omega^{-1}$, similares a las reportadas por otros autores de **10 Ω/\square** , 80 %, **4.2** a **4.6 eV** y Φ_{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 Φ_{TC} , dado que aumento al doble su durabilidad y mejora en un 20% la transmitancia de la película electrocrómica.

La estructura cristalina, la morfología, el tamaño de grano, la transmitancia, y la brecha de banda óptica de las películas de WO_3 sobre el substrato de FTO en gran medida están condicionados por la calidad de estas últimas.

Las películas de WO_3 /FTO de 20 y 30 ml, obtenidas por RP presentan generalmente dos estructuras preferenciales monoclínica con 70% aproximado y ortorrómbica con 30%. De los resultados obtenidos en las películas de WO_3 sobre FTO impurificadas con Mo y Ti, la estructura predominante es la monoclinica esto concuerda con los resultados reportados por otros autores [77], [78], [79].

De los resultados obtenidos en la estructura, la transmitancia, la brecha de banda óptica, así como la difusión y corriente de inserción y extracción de carga, la película que

obtuvo una mayor durabilidad hasta 3000 ciclos fueron las muestras impurificadas con Ti a 2 y 6% atómico.

Para el caso de las películas de WO_3 impurificadas con Mo al 2% atómico se obtuvo una durabilidad de 2000 ciclos con respecto a las del 6% que solo obtuvo 1500 ciclos.

Las mejores películas electrocromáticas de WO_3 , sin impurificar e impurificadas fueron las que se obtuvieron con la incorporación del elemento de Ti, que las impurificadas con el elemento de Mo. Esto quizás es originado por la estabilidad mecánica del titanio que es muy estable con respecto a la oxidación de Molibdeno y de tungsteno.

INVESTIGACION A FUTURO

La siguiente etapa en esta investigación estará enfocada a fabricar crear un dispositivo electrocromático tipo batería, utilizando como electrolito una solución sólida (sol gel) como se muestra en la figura 1.1, además de hacer estudios de XPS a las películas de WO_3 para determinar el estado de oxidación del W y O así como los enlaces entre los iones de Ti y de Mo cuando se incorporan en la matriz de WO_3 . Además de relacionar estos resultados con la estructura y óptica en el fenómeno electrocromático.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Jesús M. Ortega, A. I. Martínez, Dwight Acosta, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **90** (2006) 2471.
- [2] D. Gogova, K. Gesheva, A. Szekeres, *Phys.Stat. Sol. (a)* **176**, 969, (1999).
- [3] Y. Villachon-Renard, *Thin Solid Films*, 203, (1991), 33.
- [4] Carlos, Magana, Dwight R. Acosta, Arturo Martínez, Jesús M. Ortega, *Solar Energy* **80** (2006) 161.
- [5] Carpenter, M. K., Cornel R. S., Corrigan D. A., *Solar Energy Mater.* **16**, (1987), 333.
- [6] Estrada W., Tesis Fac. Ciencias U. N. I. Doctorado en Física, Perú. (1990).
- [7] Fantini M., Goroestein A. *Solar Energy Mater.*, **16**, (1987), 487.
- [8] Lampert C. M., *Solar Energy Mater*, **11**, (1984), 1.
- [9] Granqvist C. G. In *Physic of Thin Film*, edited by M. H. Francombe and J. L. Vosse (Academic San Diego, 1993), **17**, 301.
- [10] C. G. Granqvist., "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Ed. Elsevier, (1995).
- [11] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, *Materials Chemistry and Physics* **77**, (2002), 938.
- [12] A. Azens*, G. Vaivars 1, L. Kullman, C.G. Granqvist, *Electrochimica Acta*, **44** (1999), 3059.
- [13] Takako Yoshino, Hideki Masuda, *Solid State Ionics*, **165**, (2003), 123.
- [14] L. Sziraki, L. Bobics, *Electrochimica Acta*, **47** (2002), 2189.
- [15] Olivia P., Leonardi J. J., *Powers Source*, **8**, (1982), 229.
- [16] S. K. Deb, *Proc. Roy. Soc. London A* **304**, (1968), 211.
- [17] Craingen D. Mackintosh A, Hickman, Colbow K., *J. Electrochem. Soc.* **133**, (1986), 1529.
- [18] Z. Guanghui, S. A. Wessel and Colbow K., *J. Phys. D: Phys.* **21**, (1988), 1802
- [19] J. Zhang, S. A. Wessel and Colbow K., *Thin Solid Film*, **185**, (1990), 265.
- [20] A. Azens, G. Vaivars 1, L. Kullman, C.G. Granqvist, *Electrochimica Acta*, **44** (1999), 3059.
- [21] Duffie J., Beckman W, *Solar Energy Thermal Processes*, (1974).
- [22] G. Granqvist. y Niklasson G. A. *Thin Film Tecnology*, (Compendium Chalmers University of Technology, Sweden), 1990.
- [23] C. G. Granqvist., In *Physic of Non Conventional Energy Sources and Materials Science for Energy* ed. Furlan G., Nobili D., Sainingh A. M. and Seraphin B. O. (World Scientific, Singapore).
- [24] J. Rodriguez, M. Gomez, J. Ederth, G. Niklasson, C. Granqvist, *Thin Solid Films* **365** (2000), 119.
- [25] J. S. Huha, H. R. Hwanga, J. H. Paika, D. D. Leea, J. O. Limb, *Thin Solid Films*, **385**, (2001), 255.
- [26] E. O. Brimm, J. C. Brantley, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, (1951), 5427.
- [27] K. L. Chopra, R. S. Das, *Thin Films Solar Cell*, Plenum Press, N.Y. (1983).
- [28] L. Eckertová, *Physics of Solid Films*, Plenum Press, N.Y. (1977).
- [29] K. L. Chopra, S. Mayor, D. K. Pandya, "Transparent Conductor"- A status review, *Thin Solid Films*, 102, (1983), 1.
- [30] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer-Verlag-Berlin Heiderbelg, Germany, (1977).

- [31] M. Ohring, *Material Science of Thin Films (Deposition and Structure)*, Academic Press, (2002).
- [32] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, *Phys. of Thin Films*, **12**,(1982), 167.
- [33] C. M. Lampkim, *Prog. Crystal Growth Charact.* **1**,(1979), 405.
- [34] D. M. Kolb, *Surface Science*, **500**, (2002), 722.
- [35] S. Atlung y T. Jacobsen, *Electrochim, Acta* **26**, (1981), 1447.
- [36] O. Bohnke, M. Rezrazi, *Solar Energy Materials & Solar Cell*, **25**,(1992), 361.
- [37] B. Vuillemin, O. Bohnke, *Solid State Ionics*, **68**, (1994), 257.
- [38] O. Bohnke, C. Bohnke, Donnadiou, Davazoglou, *J. Appl. Electrochem*, **18**, (1988), 447.
- [39] M. Rezrazi, O. Bohnke, J. Pagetti, *Display* **8**, (1986), 119.
- [40] K. V. Shalimova, "Física de los Semiconductores ", Edit. Mir, (1975).
- [41] A. Beiser, "Conceptos de Física Moderna", McGraw-Hill, (1988).
- [42] C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", Edit. Reverte, (1975).
- [43] P. V. Pavlov, A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido*, Ed. Mir, Moscu, (1987).
- [44] O. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Edit. Dover, (1991).
- [45] P. Kirev, "Física de Semiconductores", Edit. Mir, (1975).
- [46] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3, (1982), 1615.
- [47] Tesis de Maestría de Arturo I. Martínez, UNAM octubre 2002
- [48] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol, (2003).
- [49] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, **156**, (2000), 200.
- [50] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**, (11), (1986), R123.
- [51] T. S. Moss, *Optical Properties Semiconductors*, Butterworth, London, (1959).
- [52] R. H. Bube, *Electronic Properties of Crystalline Solid: An Introduction to Fundamental*, Academic Press, Nuw York. (1974).
- [53] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publication, New York, (1971).
- [54] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, (1983), 1
- [55] G. Frank, F. Kauer and H. Kostlin, *Thin Solid Film*, **77**, (1981), 107.
- [56] L. J. van der Pauw, *Philips Technical. Review*, **20**, (1958), 220.
- [57] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Repts*, **13**, (1958), 1.
- [58] G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47**, 9, (1976), 4086.
- [59] D. B. Fraser, H. D. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, (1972), 1368.
- [60] R. W. Keyes, *J. Appl. Phys.*, **30**, (1972), 454.
- [61] V. K. Jain, A. P. Kulshreshtha, *Solar Energy Mater.*, **4**, (1981), 151.
- [62] B. d. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Edit. Addison Wesley, (1976).
- [63] J. Edington, "Practical Electron Microscopy in Materials Science", Edit. MacMillan, (1975).
- [64] M. Yacaman, G. Reyes, "Microscopia Electrónica", Fondo de Cultura Económica, (1995).

- [65] B.E. Warren, X-Ray Diffraction, Dover, New York, USA, 1990, p. 253.
- [66] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, L. Chopra, J. Appl. Phys., **53**, 3, (1982), 1615.
- [67] Malik, "Transparent Conducting Metal Oxide Semiconductor films", Technology, characterization and Applications in optoelectronics devices, microelectrónica INAOE (2001).
- [68] C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. **14**, (1979), 109.
- [69] C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. **14**, (1979), 163.
- [70] Arturo I. Martínez, Dwight R. Acosta, Thin Solid Film, **483**,(2005), 107.
- [71] G. Haacke, J. Appl. Phys. **47**, 9, (1976), 4086.
- [72] A. L. Dewar, J. C. Joshi, J. Mater. Sci. **19**, (1984), 1.
- [73] J. C. Manificier, J. P. Fillard, Thin Solid Films, **77**, (1981), 67.
- [74] B.E. Warren, X-Ray Diffraction, Dover, New York, USA, 1990, p. 253.
- [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] Z. Guanghai, S. A. Wessel and Colbow K., J. Phys. D: Phys. **21**, (1988), 1802.
- [78] A. Antonia, T. Polichetti, M. L. Addonizio, S. Aprea, Thin Solid Films, **354**, (1999), 73.
- [79] Craingen D. Mackintosh A, Hickman, Colbow K., J. Electrochem. Soc. **133**, (1986), 1529.
- [80] S. K. Deb, Philos. Mag. **27** (1973) 801.
- [81] P. R. Patil, P.S. Patil, Thin Solid Films **382** (2001) 13.
- [82] T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, Mater. Sci. Eng. **B119** (2005) 232.
- [83] P.S. Patil, S.B. Nikam, L.D. Kadam, Materials Chemistry and Physics, **69**, (2001), 77.
- [84] T. Brezesinski, D. F. Rohlfig, S. Sallard, M. Antonietti, M. Antonietti, Small, 2, **10**, (2006), 1203.
- [85] David B. Williams, C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science.
- [86] Suvarna R. Bathe, P.S. Patil, Solid State Ionics **179** (2008) 314.
- [87] A. Karuppasamy, A. Subrahmanyam, Thin Solid Films, **516**, (2007), 175.
- [88] O. Bohnke, M. Rezrazi, Solar Energy Materials & Solar Cell, **25**,(1992), 361.
- [89] B. Vuillemin, O. Bohnke, Solid State Ionics, **68**, (1994),257.
- [90] O.Bohnke, C.Bohnke, Donnadiou, Davazoglou, J. Appl. Electrochem, **18**, (1988), 447.
- [91] M. Rezrazi, O. Bohnke, J. Pagetti, Display **8**, (1986), 119.
- [92] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., **36**, (1964), 706.
- [93] R. A. Batchelor, M.S. Burdis, J.R. Siddle, J. Electrochem.Soc., **143**, (1996), 1050.
- [94] J. P. Randin, R. Viennet, J. Electrochem. Soc., **129**, (1982), 2349.

[95] P. R. Patil, S. H. Pawar, P. S. Patil, *Solid State Ionics*, **136-137**, (2000), 505.