



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERIA EN MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES

“PROPIEDADES ELECTROCROMICAS DEL WO_3 ”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA
ICM. VIRIDIANA MATA FRAYRE

TUTOR
DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO
INSTITUTO DE FISICA

COMITÉ TUTOR
DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESÁ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET)
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES



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 familia
Mis padres y hermana
Cookie, Woody y Pinta
Los quiero mucho.*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Dwight R. Acosta Najarro por su apoyo, comentarios y las facilidades que me otorgó para realizar este trabajo.

Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala por su apoyo en las muestras estudiadas en el presente trabajo, utilizando los Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM) del IF-UNAM y por su gran ayuda en el trabajo de laboratorio y realización de esta tesis.

Fis. Roberto Hernández Reyes por su apoyo prestado para la realización de Microscopia de alta resolución (TEM).

I.Q. Mario Monroy Escamilla quien me ayudó en la caracterización con el Microscopio de Fuerza Atómica del IF-UNAM.

Ing. Diego Armando Quinterio Vargas por su ayuda en la preparación de muestras para microscopia electrónica.

M. en C. Manuel Aguilar Franco por su apoyo prestado para la realización de los espectros de rayos X.

Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por su apoyo en la elaboración de este trabajo.

A todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron en la elaboración de este trabajo de investigación.

Al Laboratorio Central de Microscopia y al laboratorio de rayos X del IFUNAM.

A casa del estudiante Duranguense por su acogimiento durante mi estancia en el DF.

Al CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios; al proyecto DGAPA IT100312 durante la realización y escritura de mi tesis y al proyecto ICYTDF 34/2010 por el apoyo en parte del trabajo experimental.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	2
OBJETIVOS PARTICULARES	2
1.1 ELECTROCROMISMO	3
1.1.1 PELICULAS CROMOGÉNICAS	4
1.2 ANTECEDENTE DE LAS PELÍCULAS ELECTROCRÓMICAS DE WO₃	6
1.3 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS	7
1.4 MATERIALES ELECTROCRÓMICOS INORGÁNICOS	8
1.5 MATERIALES CATÓDICOS	9
1.6 MATERIALES ANÓDICOS	9
1.7 EL OXIDO DE TUNGSTENO (WO₃)	10
1.8 PELÍCULAS DELGADAS CONDUCTORAS (FTO)	12
METODOS EXPERIMENTALES	13
2.1 Sistema de Rocío Pirolítico	13
2.1.1 Cinética de crecimiento	14
2.2 Electrodeposición	16
2.2.1 Celda electroquímica.....	18
2.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	19
2.4 TECNICAS DE CARACTERIZACION	21
2.4.1 Técnica de Van der Pauw -Hall	21
2.4.2 La Espectroscopia Visible	24
2.4.3 Difracción de rayos X	25
2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27
2.4.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	29
2.4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	31
2.4.7 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).	35
CAPITULO 3	37
DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS	37

3.2 OBTENCIÓN DE UNA PELÍCULA DELGADA CONDUCTORA	38
3.3 PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE FTO SOBRE VIDRIO	38
3.4 CONDICIONES DE DEPÓSITO DE FTO	39
3.6 CONDICIONES DE CURVA DEPOLARIZACIÓN PARA EL ELECTRODEPOSITO DE W	39
3.7 CURVA DE POLARIZACIÓN PARA ELECTRODEPÓSITO DE W (CP).....	41
3.8 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE WO₃/ FTO.....	45
3.9 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	45
3.9.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	45
3.10 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	46
3.11 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	47
3.12 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	48
3.12.1 Difracción de rayos X	48
3.13 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	49
3.13.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)	49
3.13.2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	50
3.13.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución TEM JEOL FEG 2010E51	
CAPITULO 4.....	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
4.1 Técnica electroquímica	52
4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	54
4.2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	54
4.3 RAYOS X.....	63
4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	67
4.5 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	69
4.6 BRECHA ÓPTICA.....	73
4.7 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	73
4.8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	76
4.9 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION HRTEM	77
CAPITULO 5.....	83
5.1 CONCLUSIONES	83

BIBLIOGRAFIA.....	85
--------------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

El electrocromismo está definido como la capacidad de un material para cambiar reversiblemente su color mediante una reacción electroquímica de oxidación o reducción provocada por la aplicación de un potencial. La aplicación de un determinado potencial eléctrico produce la extracción ó inserción de electrones o iones (oxidación ó reducción del material), modificando la estructura electrónica del material, generando nuevos niveles electrónicos ocupados y desocupados, lo que permite que aquellas longitudes de onda cuya energía coincide con la diferencia entre un nivel electrónico ocupado y uno desocupado sean absorbidas, provocando las correspondientes transiciones electrónicas, y por lo tanto, modificando el color del material.

Los óxidos de los metales de transición han sido ampliamente utilizados como materiales electrocrómicos inorgánicos y entre los óxidos de metales de transición, el trióxido de tungsteno WO_3 , un semiconductor de tipo n, ha sido el material más ampliamente estudiado debido a sus propiedades electrocrómicas en la región visible y el infrarrojo, la alta eficiencia en coloración y precio relativamente bajo. Varios métodos han sido reportados para la obtención de WO_3 electrocrómico, aquellos con alta eficiencia de coloración son generalmente obtenidas por evaporación al vacío y pulverización catódica (Sputtering). Desafortunadamente estos métodos son lentos, caros y difíciles para realizar una deposición sobre un sustrato de gran área. La técnica de electrodeposición es particularmente atractiva ya que es de fácil manejo, de bajo costo y de gran adaptabilidad a procesos industriales. Además permite recubrir sustratos de formas complejas y ofrece la ventaja de que el espesor, morfología y composición del depósito pueden ser controlados mediante parámetros electroquímicos como corriente o potencial.

Los materiales cuyo estudio motiva el presente trabajo son los electrocrómicos, por lo que en adelante nos centraremos en ellos.

OBJETIVO GENERAL

Obtener películas delgadas de óxido de tungsteno con propiedades electrocrómicas notables por depósito electroquímico.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar el potencial de electrodeposición del WO_3 .
- Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, variando el potencial de depósito de las películas de WO_3
- Estudiar las propiedades electrocrómicas de películas delgadas de WO_3 obtenidas mediante la técnica de electrodeposición.

CAPITULO 1

1.1 ELECTROCROMISMO

Los materiales absorben, reflejan y transmiten la radiación electromagnética en forma diferente, y este comportamiento es consecuencia de sus constantes ópticas como son, el índice de refracción y el coeficiente de extinción, que dependen intrínsecamente de cada material [1]. Las **películas ópticamente selectivas**, son materiales de configuración "laminar" de varias capas con espesores de miles de angstroms (Å), que poseen propiedades ópticas con características diferenciadas, para determinados intervalos de longitud de onda del espectro de radiación electromagnética. Así se tiene una gama de películas con diferentes tipos de selectividad óptica como son los llamados espejos de calor, espejos absorbentes, enfriadores por radiación, etc. [2].

El tipo de recubrimiento a elegir para seleccionar y controlar el flujo de radiación solar, depende de la aplicación específica que se busca; así por ejemplo, en lugares donde el clima es cálido se presentan problemas de sobrecalentamiento en el interior de las habitaciones, debido a que la energía radiante que ingresa por las ventanas tiene un considerable porcentaje de radiación infrarroja. En este caso es conveniente usar un recubrimiento en el vidrio de las ventanas, cuya selectividad esté orientada a dejar pasar la radiación en el intervalo del visible y reflejando el infrarrojo. Estos recubrimientos se llaman, superficies de control solar y es así como se puede disminuir el recalentamiento hasta en un 50% sin perder significativamente visibilidad [3].

En cambio, en lugares donde el clima es frío hay que evitar las pérdidas de calor que por radiación térmica se producen a través de las ventanas hacia el exterior de las viviendas, un recubrimiento selectivo para esta necesidad, sería aquel en el cual se tenga alta transmitividad tanto en el intervalo visible como en el infrarrojo (desde 0.3 μm hasta 3 μm) 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 se les llama espejos de calor.

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

Las películas estáticas se caracterizan porque sus propiedades ópticas, una vez fijadas por algún método externo, permanecen sin cambios al variar las condiciones físicas externas como son: intensidad de radiación, presión, etc; estos recubrimientos pueden servir para control solar o para control de la emisividad térmica; como ejemplo de algunos de los materiales que se usan están: el óxido de estaño dopado con flúor $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) [4], [5], el óxido de indio dopado con estaño (ITO) [6], [7] y el TiO_2 que son buenos espejos de calor de baja emisividad.

Las películas con propiedades dinámicas son llamadas cromogénicas, y son las que bajo la acción de estímulos externos, tales como el cambio de la intensidad de una radiación incidente, temperatura o un voltaje eléctrico aplicado, varían de manera proporcional y reversible la transmisión de la radiación en diferentes intervalos del espectro electromagnético.

La palabra **cromogénico**, se deriva del griego cromos = color y génesis = creación; este término se emplea comúnmente para referirse a los materiales que poseen propiedades fotocromáticas, termocromáticas y electrocromáticas, así como también para ciertos materiales constituidos en forma de cristales líquidos [8].

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

1.1.1 PELICULAS CROMOGÉNICAS

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

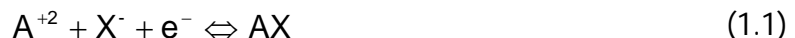
Los mecanismos de las transformaciones fotocromicas dependen del material; los materiales fotocromicos pueden ser tanto de naturaleza inorganica u organica.

Películas Termocrómicas: Cambian sus propiedades ópticas cuando se alcanza cierta Temperatura crítica (Tc), y recuperan sus propiedades originales cuando regresan a la temperatura inicial. Es así como estos materiales controlan de manera activa el paso de la radiación a través de una ventana.

El termocromismo se presenta en materiales tales como óxidos de vanadio y polivinilo.

Películas Electrocrómicas: cambian sus propiedades ópticas debido a la acción de un campo eléctrico, y recobran sus condiciones iniciales invirtiendo el sentido del campo aplicado. Este proceso, se basa en la inserción o extracción de iones pequeños (H⁺, Li⁺, Na⁺, F⁻, OH⁻, etc.).

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



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

Los sistemas electrocrómicos viológenos poseen entre sus ventajas:

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

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

Algunos materiales se tornan oscuros en una **reacción catódica** y otros en una **reacción anódica**.

Los primeros materiales con cambio de color asociado a la inserción o extracción de iones fueron reportados por Brimm [9] en sales de sodio-tungsteno.

Algunos materiales electrocromáticos también se caracterizan por presentar propiedades ópticas que se pueden modificar en forma paulatina y reversiblemente, a través de una reacción electroquímica [15]. Esta modificación tiene las cualidades de permitir un control dinámico, voluntario y además de poseer memoria; esto es, se puede fijar en un estado o condición óptica temporalmente después de suspender el campo eléctrico, con una duración que varía según el material.

1.2 ANTECEDENTE DE LAS PELÍCULAS ELECTROCRÓMICAS DE WO_3

En 1973, Deb S. K et. al. [16], Publicaron los primeros trabajos de electrocromismo en películas delgadas de WO_3 .

Para 1986, Colbow y colaboradores [17], reportan la cristalinidad de las películas de WO_3 , las cuales fueron depositadas en sustratos de FTO por la técnica de rocío pirolítico, también reportaban los primeros voltamogramas. El electrocromismo observado dependía de la temperatura y la cristalinidad del sustrato de FTO, así como del depósito de las películas de FTO, sobre los diferentes sustratos de vidrio usados. En el trabajo de (1988), ellos reportan los parámetros de depósito de películas de WO_3 sobre varios sustratos de FTO y para 1990 [18], reportan la variación en resistividad eléctrica, así como la evidencia en los cambios de la estructura de la película de WO_3 durante la fase clara y oscura.

Actualmente se conocen muchos materiales en los que se presenta el electrocromismo, como son óxidos de metales de transición W, V, Mo, Ti, Ir, etc.

[10] y en algunas sustancias orgánicas [11]. Desde 1980 se han intensificado las investigaciones sobre materiales y dispositivos electrocrómicos, tanto por sus implicaciones tecnológicas como por sus usos relacionados con el ahorro de energía [12][13][14].

1.3 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

El ensamblaje típico de un dispositivo electrocrómico para ventanas inteligentes es el de tipo batería, como se esquematiza en la figura (1); se inicia con un substrato de vidrio (cornning) al cual se le deposita por la técnica de **rocío pirolítico** una **película conductora**; para esta tesis es de oxido de estaño dopado con flúor $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO), el cual tiene una conductividad eléctrica casi metálica y una alta transparencia. Sobre esta película conductora, se electrodepositará el material electrocrómico, en nuestro caso es WO_3 . Siguiendo el esquema de la figura (1) entre las **películas electrocrómicas** se coloca un conductor iónico “el **electrolito**” que proporciona y recibe los iones que entran y salen de los materiales electrocrómicos.

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

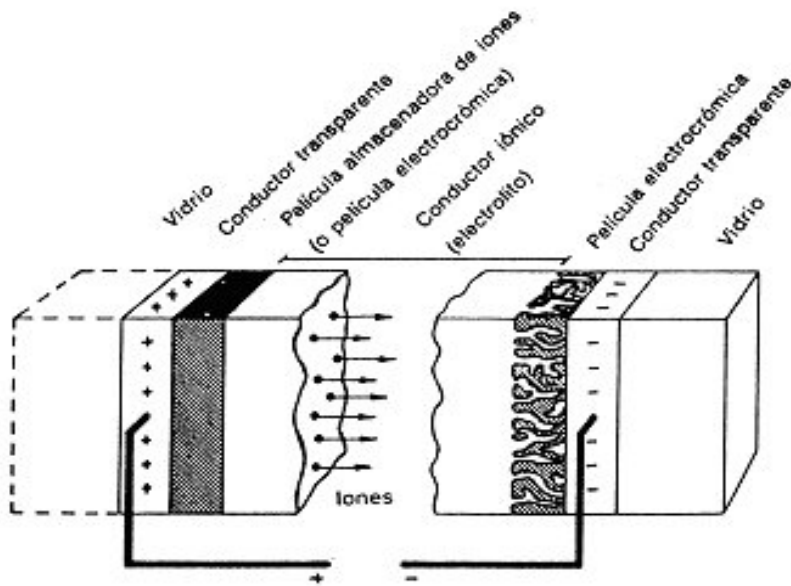


Figura 1. Ensamblaje típico de un dispositivo electrocrómico para ventanas inteligentes.

La coloración/transparencia, viene justamente acompañada de la inserción/extracción de iones [19]. El tiempo de máxima coloración y decoloración, es el tiempo de respuesta del dispositivo y es un factor importante, aunque no crítico, para los dispositivos electrocrómicos, en los cuales son aceptables tiempos del orden de minutos.

1.4 MATERIALES ELECTROCRÓMICOS INORGÁNICOS

El electrocromismo era conocido a finales de los años 60 en varios materiales inorgánicos. Tales como los óxidos de metales de transición WO_3 , MoO_3 , NiO_xH_y y V_2O_5 .

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

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

1.5 MATERIALES CATÓDICOS

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

Estos procesos se representan por medio de la reacción:



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

1.6 MATERIALES ANÓDICOS

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

Estos procesos se representan por medio de la reacción:



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

La figura (2) ilustra su clasificación dentro de la tabla periódica; éstos se encuentran principalmente en los óxidos de metales de la transición.

Óxidos 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 2. Materiales electrocrómicos en tabla periódica, Granqvist C. G.[20].

1.7 EL OXIDO DE TUNGSTENO (WO₃)

El WO₃ se utiliza con frecuencia en la industria para la fabricación de fósforos volframatos pantalla de rayos X, para tejidos de protección contra incendios y en sensores de gas. Debido a su color amarillo intenso, WO₃ también se usa como pigmento en cerámicas, pinturas y en la fabricación de ventanas electrocrómicas, o ventanas inteligentes.

La estructura del estado base del WO₃, se puede describir como una derivación de la estructura perovskita cúbica ideal del ReO₃, la cual se encuentra deformada en las esquinas de los octaedros de WO₃.

El WO_3 adopta cinco fases cristalógraficas distintas a medida que la temperatura aumenta, estas fases son: monoclinica o fase ϵ con grupo espacial Pc (Cs_2) de 0 a 230 K; triclinica o fase δ con grupo espacial $P-1$ (Ci_1), de 230 a 290 K; monoclinica o fase γ con grupo espacial $P21/n$ (C_2h_5), de 290 a 600 K; ortorrómbica o fase β con grupo espacial $Pmnb$ (D_2h_{16}) de 600 a 1010 K y tetragonal o fase α con grupo espacial $P4/nmm$ (D_{4h_7}) de 1010 K hasta el punto de fusión.

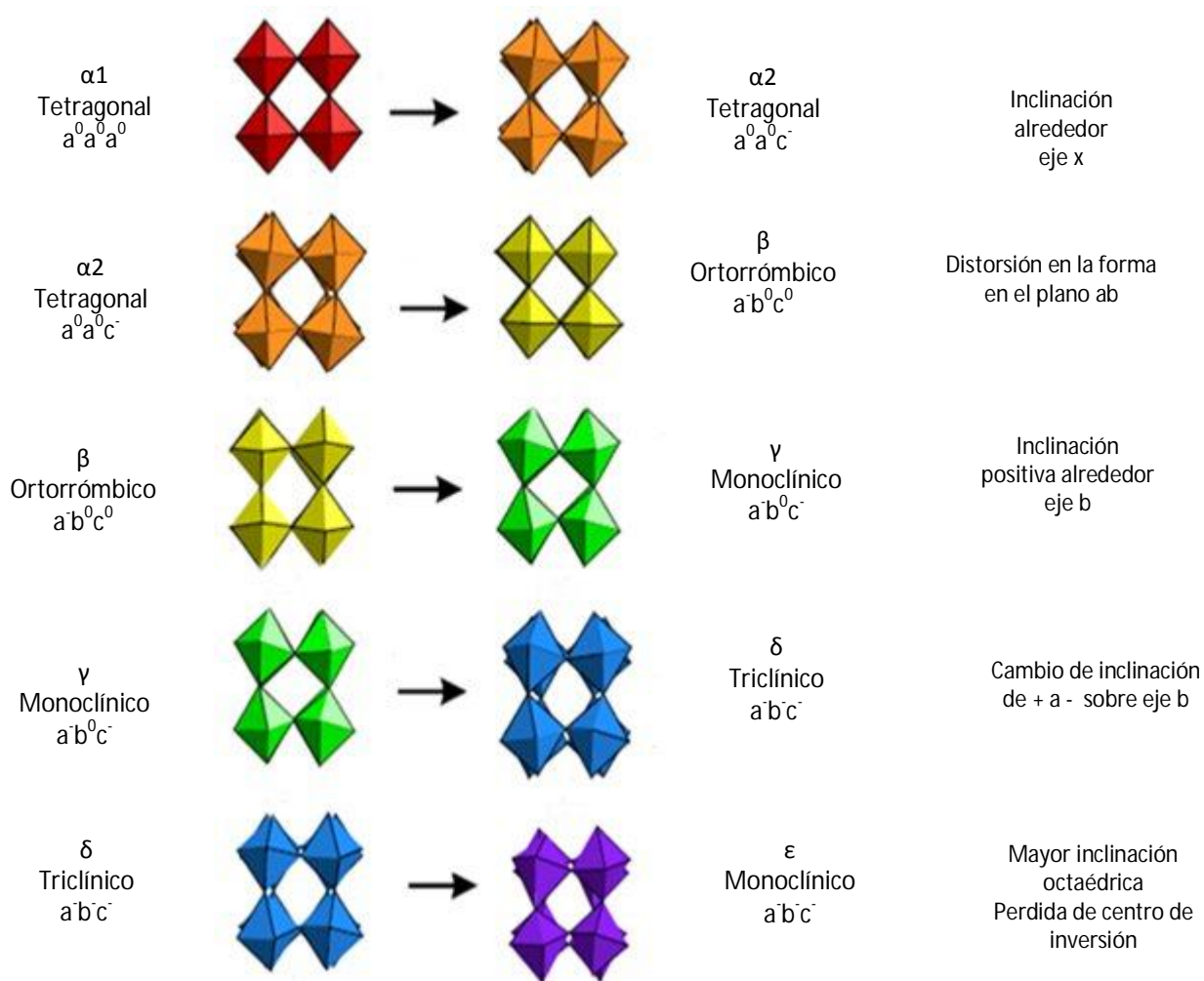


Figura 3. Algunas estructuras del WO_3 que presentan comportamiento electrocrómico.

1.8 PELÍCULAS DELGADAS CONDUCTORAS (FTO)

El electrodeposición se debe realizar sobre una superficie conductora, en nuestro caso utilizamos la película conductora de óxido de estaño dopada con flúor $\text{SnO}_2: \text{F}$ (FTO), por sus propiedades notables como óxido conductor transparente [21], [22], [23], [24], [25]. Esta película es también la más empleada dadas sus ventajas técnicas y económicas, entre las primeras cabe mencionar, que presentan un fácil manejo de los reactivos para la elaboración de la solución, en la segunda su bajo costo del material. Las características que se requieren para las películas conductoras de FTO son: espesores entre 10 y 500 nm [21], [22], [23], [31] y que tenga una resistencia entre 10 a 50 Ω/\square que es la resistencia al paso de la corriente por la superficie cuadrada de una muestra plana de pequeño espesor.

En la figura (4) se presenta el esquema de la deposición de las películas delgadas usadas en esta tesis:

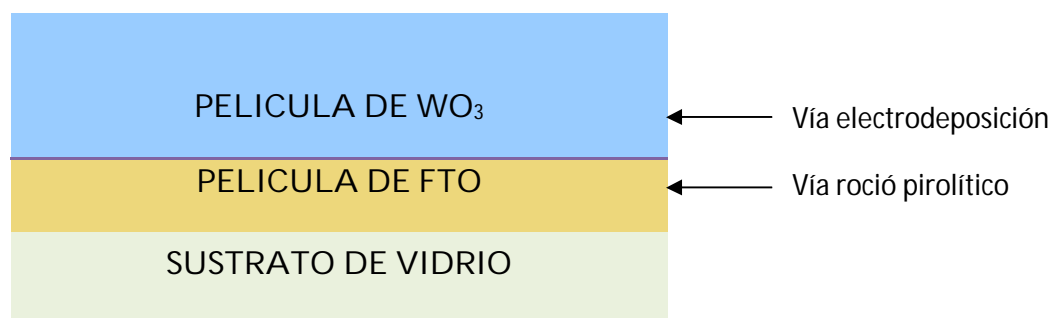


Figura 4. Esquema de la deposición de las películas.

El óxido de estaño dopado con flúor (FTO) es una alternativa funcional y posible al ITO, es de bajo costo, así como química y térmicamente estable (Kim et al. 2008). El FTO puede promover más el número de portadores de carga y por lo tanto mejora la conductividad eléctrica (Russo et al. 2008), se comporta como semiconductor de tipo n con banda ancha dentro de 3,0 a 3,6 eV (Han et al. 2007).

METODOS EXPERIMENTALES

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

2.1 Sistema de Rocío Pirofítico

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

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

En la figura 5 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 el 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.

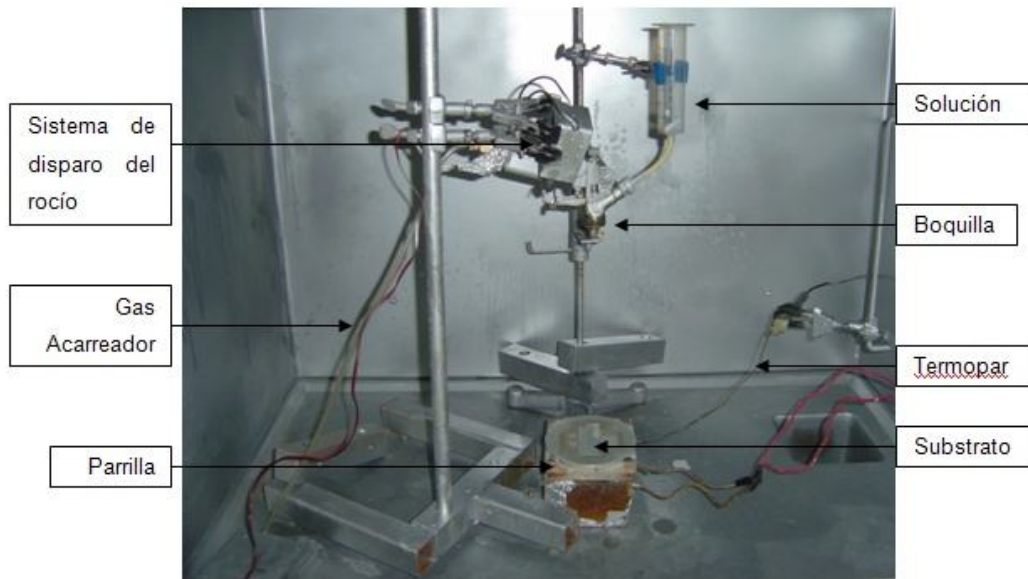


Figura 5. Fotografía del sistema de rocío pirolítico usado (Spray Pyrolysis) construido en el laboratorio de películas delgadas.

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 y en consecuencia se obtengan diferentes procesos de depósito.

Estos procesos se muestran esquemáticamente en la figura 6 y se pueden resumir como sigue:

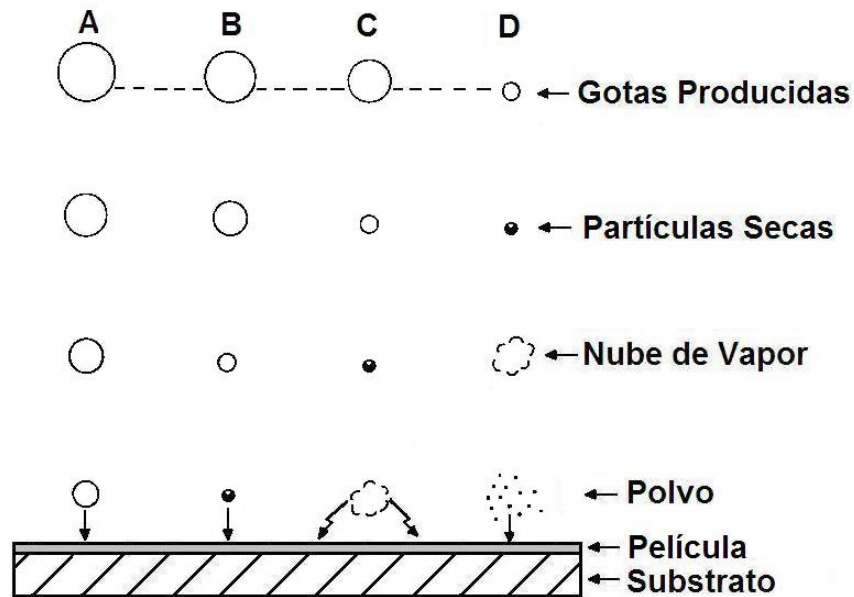


Figura 6. Relación entre el proceso de depósito y el tamaño de gotas.

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

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

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

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

2.2 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso por el que iones metálicos presentes en una disolución se incorporan a un sustrato conductor mediante una reacción química de reducción del tipo:



Esta reacción química, que generalmente es reversible, está caracterizada por un potencial de equilibrio conocido como potencial de reducción. Para potenciales inferiores a este, la reacción que tiene lugar es de reducción, produciendo el crecimiento de la película delgada. En caso contrario, la película se disuelve.

Teniendo en cuenta la reacción anterior, a partir de las leyes de Faraday, podemos calcular la cantidad de material depositado cuando pasa una corriente I durante un tiempo t como:

$$m = M_M \frac{It}{nF} \quad (2.2)$$

Donde M_M es la masa molar de M y F la constante de Faraday.

Al realizar este cálculo considera que toda la corriente que circula entre los electrodos se invierte en la reducción de los iones metálicos según la reacción (2.1). Pero, generalmente, esta reacción suele ir acompañada de desprendimiento de hidrógeno,



Los elementos necesarios para realizar la electrodeposición, son los siguientes:

Electrolito. El electrolito es una disolución, generalmente acuosa, que incluye los iones que se incorporan al sustrato por medio de la reacción (2.1), conocidos como iones electroactivos, además de otra serie de elementos químicos para controlar el pH, aumentar la conductividad de la disolución y mejorar las características de los depósitos.

Electrodos. Para realizar la electrodeposición son necesarios dos electrodos:

Un sustrato conductor o un aislante metalizado que actúa como cátodo y un ánodo metálico, que puede ser insoluble (Pt, W) o, si es soluble, de composición parecida a la del material que se quiere depositar con el fin de no contaminar el electrolito. Generalmente, en los trabajos de electrodeposición el cátodo se conoce como electrodo de trabajo (working electrode - WE) y el ánodo como electrodo auxiliar o contra electrodo (counter electrode - CE).

Si además se quiere controlar el potencial entre el sustrato y el electrolito es necesario incluir un tercer electrodo, conocido como electrodo de referencia (reference electrode - RE).

Fuente de corriente. Existen dos posibles formas de controlar el proceso de electrodeposición. La más sencilla, y más utilizada en la industria, es el control de la densidad de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo. Con ello se consigue controlar el flujo de iones hacia el sustrato y, por tanto, la velocidad de crecimiento. Para controlar la corriente se utiliza una fuente estabilizada en corriente o galvanostato.

También se puede controlar la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito, situando un electrodo de referencia próximo al sustrato. Con ello es posible seleccionar qué iones reaccionarán y se incorporarán al sustrato ya que sólo podrán hacerlo aquellos cuyo potencial de reducción sea mayor que el potencial fijado. Aunque este método de control del crecimiento es más complejo, con él se consigue un mayor control de la composición, por lo que se utiliza en la fabricación de multicapas y de películas muy delgadas. Además, a diferencia del caso anterior, el crecimiento con control potencioestático no requiere conocer la superficie de la muestra sobre la que se va a crecer el recubrimiento. Para controlar el potencial se utiliza un potencioestato.

2.2.1 Celda electroquímica

Una celda electroquímica típica de tres electrodos es conveniente para el estudio de materiales electrocrómicos, que incluye un electrodo de referencia (ER), un contra electrodo (CE) y un electrodo de trabajo (ET) como se muestra en la Figura (7).

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

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

El instrumento encargado de la aplicación de voltaje deberá ser tal que no permita el paso de corriente a través del electrodo de referencia.

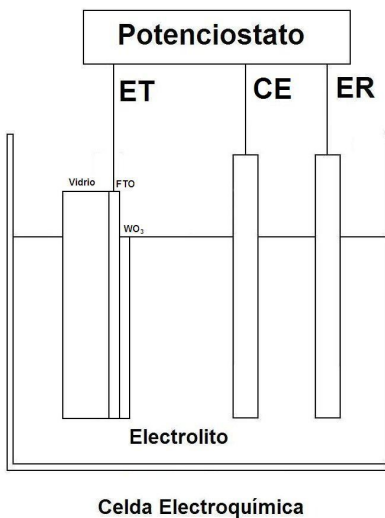


Figura 7. Esquema de una Celda Electroquímica.

2.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Es un método electroquímico dinámico usado para medir procesos redox en soluciones líquidas. La voltametría cíclica es un miembro popular de la familia de los métodos electroquímicos, en el cual el potencial cíclico es aplicado a una celda electroquímica, que consta de un sistema de tres electrodos, y cuya respuesta se traduce en corriente. La voltametría cíclica es la técnica electroanalítica más versátil para:

- Estudiar el comportamiento electroquímico de las especies que se difunden hacia la superficie del electrodo.
- Estudiar los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie de un electrodo.
- Estudiar las propiedades de los materiales que constituyen el bulk o volumen de los electrodos o sobre estos.
- Estudiar los procesos de intercalación electroquímica en electrodos.

La instrumentación moderna está basada en un potenciostato de tres electrodos, el cual controla el potencial del electrodo de trabajo versus el electrodo de referencia mientras compensa la resistencia de la celda, permitiendo que los eventos en el electrodo de trabajo sean monitoreados durante el experimento.

En voltametría cíclica (VC) el potencial aplicado al electrodo de trabajo es escaneado linealmente desde un valor inicial a un segundo valor y luego regresa al potencial inicial o algún otro potencial, este ciclo puede ser repetido un número de veces, la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y las medidas son tema de estudio.

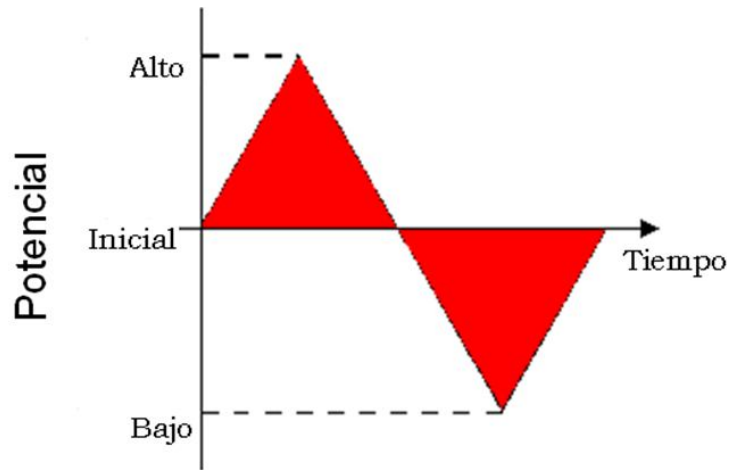


Figura 8. Señal de Potencial de Excitación aplicado al sistema voltamperométrico.

Posteriormente se mide la respuesta de la especie electroactiva en un gráfico, registrándose curvas I-E, que son comúnmente denominadas voltamogramas. El comportamiento típico de la corriente en un experimento de voltametría cíclica se muestra en el siguiente gráfico (Figura 9).

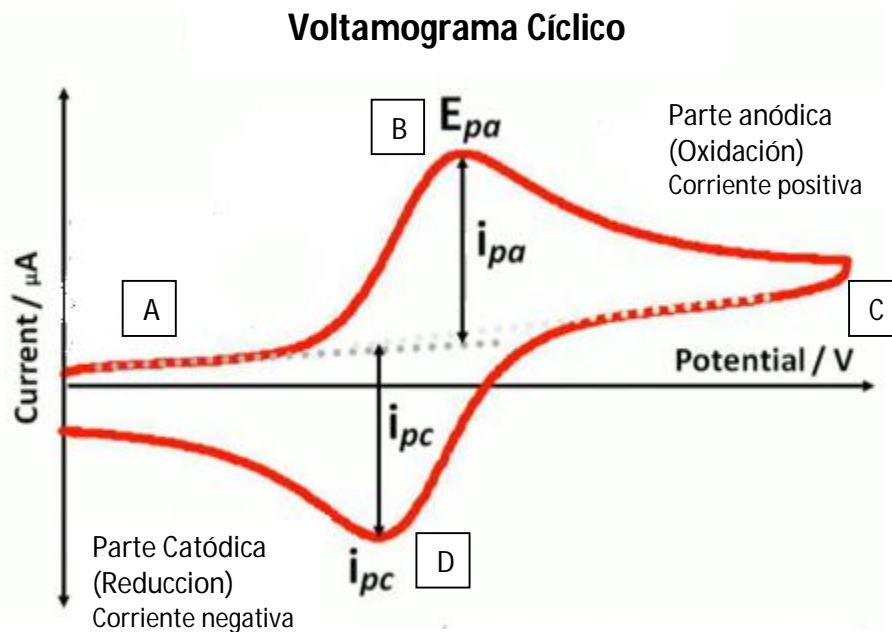


Figura 9. Curva característica obtenida por voltametría cíclica y sus parámetros asociados.

Al principio del experimento la solución contiene sólo la forma reducida del par de especies químicas redox, por lo que a potenciales menores del potencial redox (por ejemplo el potencial inicial " E_0 "), no hay conversión del estado reducido al oxidado, la forma oxidada (punto A). Al comenzar el proceso aparece una corriente anódica que crece muy rápidamente hasta llegar al punto máximo del potencial redox. En el pico anódico (punto B, corriente i_{pa} y potencial E_{pa}) el potencial redox es lo suficientemente positivo para que cualquier especie reducida que alcance la superficie del electrodo sea instantáneamente oxidada, pasando a estar en el estado oxidado.

La corriente seguirá disminuyendo lentamente, ya que el electrodo se encuentra oxidado hasta que llegue el punto donde el voltaje de barrido cambie de sentido. Por tanto la corriente depende ahora tanto de la tasa de transferencia de masa en la superficie del electrodo como de la dependencia con el tiempo, lo que produce una forma asimétrica del pico.

Cuando el barrido cambie de sentido (punto C) la corriente continúa descendiendo con qt (carga \times tiempo) hasta cerca del potencial redox.

En este punto se produce la reducción, pasando la especie activa del estado oxidado al estado reducido, lo que causa una corriente catódica que eventualmente produce una respuesta en forma de pico (punto D).

La VC es útil tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. En el ámbito cualitativo se puede tener una idea del valor del potencial al que se oxida o se reduce una especie, y del potencial al que se reduce u oxida la especie formada. Esto dependerá de si el proceso incluye una transferencia electrónica simple o si hay reacciones químicas acopladas al mismo.

2.4 TECNICAS DE CARACTERIZACION

2.4.1 Técnica de Van der Pauw -Hall

La caracterización eléctrica de Van der Pauw empleada para películas delgadas es una técnica sencilla y rápida, ya que nos da información acerca de: la resistividad, la concentración de portadores y la movilidad que presentan. Estos parámetros

pueden ser medidos en una muestra de forma arbitraria empleando el método de Van der Pauw. Los pasos a seguir en este método son:

1) Se tiene una muestra circular, con una película de espesor t , donde se colocan cuatro contactos de manera simétrica en la periferia de ésta, tal y como se muestra en la figura 10.

Para encontrar la resistividad, primero entre los contactos A y B, se aplica una corriente i_{AB} , se mide la diferencia de potencial entre los puntos C y D y se determina la resistencia $R_{AB, CD}$, ver figura 10 (a). Después, se inyecta corriente entre los puntos B y C, se mide la diferencia de potencial entre los puntos D y A y se determina la resistencia $R_{BC, DA}$, ver figura 10 (b).

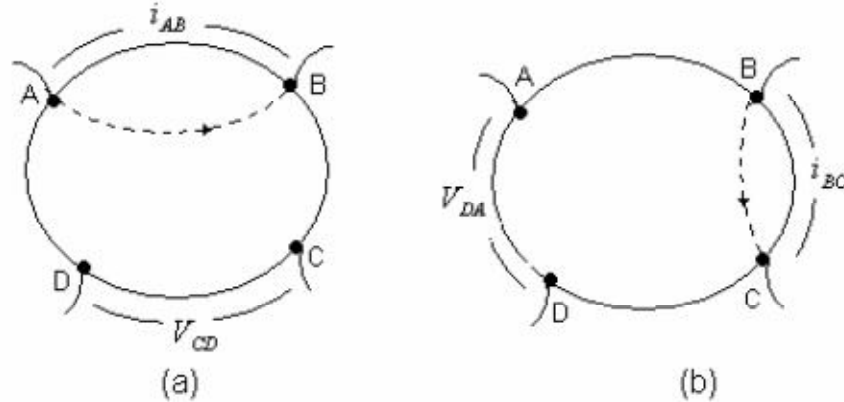


Figura 10. Medición de resistividad por la técnica de Van der Pauw, (a) para medir $R_{AB, CD}$. (b) para medir $R_{BC, DA}$.

Entonces se calcula la resistencia promedio de $R_{AB, CD}$ y $R_{BC, DA}$, y la resistividad está dada por (2.6):

$$R_{AB, CD} = \frac{V_{CD}}{i_{AB}} \text{ y } R_{BC, DA} = \frac{V_{DA}}{i_{BC}} \quad (2.5)$$

$$\rho = 4.5323 \frac{(R_{AB, CD} + R_{BC, DA})}{2} t \quad (2.6)$$

2) La misma muestra se puede utilizar para medir la movilidad Hall, al aplicar un campo magnético B transversal a la muestra. La corriente que se inyecta a la muestra debe ser perpendicular al campo magnético y a la muestra, entonces se generará un campo eléctrico que es perpendicular a ambos. Si un campo magnético saliera de la muestra, los portadores (n o p) experimentan una fuerza de Lorentz que hace que estos se desvíen de la trayectoria que llevan y se acumulen en la parte inferior de la muestra. Si el campo magnético entrara en la muestra pasaría lo contrario.

Para los cálculos, primero se mide $\Delta R_{AC, BD}$ que es la resistancia bajo un campo magnético, tal y como se muestra en la figura 11 (a). Para esto, se inyecta una corriente (i_{AC}) entre los puntos A y C, y se mide la diferencia de potencial (V_{BD}) entre los puntos B y D. A continuación, de acuerdo a la figura 11(b) se inyecta una corriente (i_{DB}) entre los puntos D y B, se mide la diferencia de potencial (V_{AC}) y se calcula la resistancia $\Delta R_{DB, AC}$. Entonces $\Delta R_{AC, BD}$ y $\Delta R_{DB, AC}$, están definidas como:

$$\Delta R_{AC, BD} = \frac{V_{BD}}{i_{AC}} \quad \text{y} \quad \Delta R_{DB, AC} = \frac{V_{AC}}{i_{DB}} \quad (2.7)$$

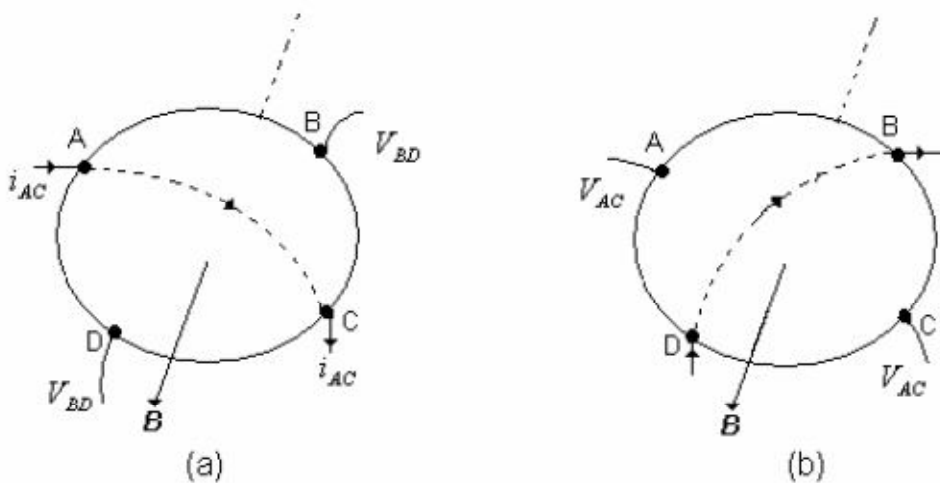


Figura 11. Configuración para medir la movilidad Hall, en una muestra bajo un campo magnético. (a) Arreglo para medir $\Delta R_{AC, BD}$, (b) Arreglo para medir $\Delta R_{DB, AC}$.

En seguida, se calcula la resistencia promedio $\Delta R = (\Delta R_{AC, BD} + \Delta R_{DB, AC}) / 2$ con la cual se puede calcular la movilidad Hall, a partir de la ecuación (2.8):

$$\mu = \frac{\Delta R * t}{\rho * B} \quad (2.8)$$

Finalmente, para encontrar la concentración de p partir de la resistividad y de la movilidad Hall, para una muestra tipo "p" o "n", se utilizan las siguientes ecuaciones (2.9, 2.10).

$$\rho = \frac{1}{q\mu p} \Rightarrow p = \frac{1}{q\rho\mu_p} \quad (2.9)$$

$$\rho = \frac{1}{q\mu n} \Rightarrow n = \frac{1}{q\rho\mu_n} \quad (2.10)$$

El equipo utilizado para realizar estas mediciones, fue el de cuatro puntas Van Der Pauw-Hall H-50 marca MMR.

2.4.2 La Espectroscopia Visible.

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

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

El espectrofotómetro utilizado presenta un arreglo de diodos detectores y una configuración óptica inversa con la cual el sistema de dispersión viene después de

la muestra. Esto se ilustra en la figura 12. Las ventajas que se obtienen con esta configuración es que el recorrido de la luz atraviesa la muestra, pasa por el sistema dispersor y llega posteriormente al detector, este no es susceptible a la interferencia de la luz ambiental y permitiendo que el área de la muestra pueda ser abierta, haciendo el manejo del equipo más fácil.

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

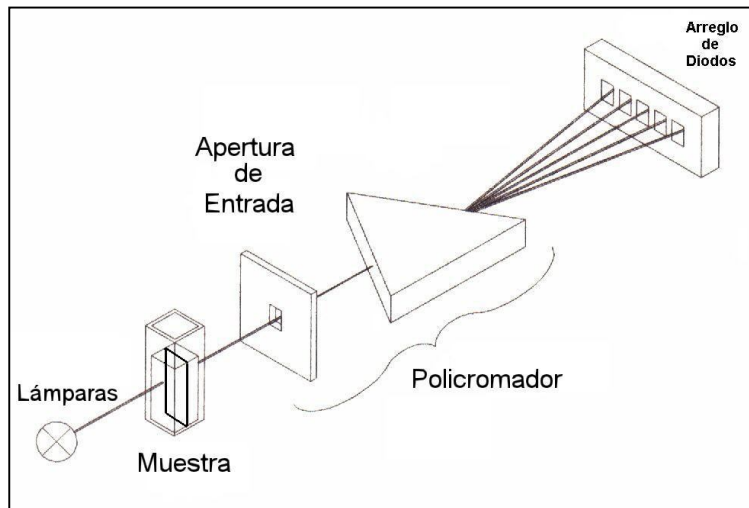


Figura 12. Esquema del sistema detector del espectrofotómetro Agillen 8453-G.

2.4.3 Difracción de rayos X

En la investigación de la estructura microscópica de la materia, se emplean técnicas de difracción, en ellas, las longitudes de onda empleadas son comparables a las dimensiones atómicas del material que se deseen estudiar.

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas cristalográficas, usadas para la determinación de la estructura de películas delgadas. Los

A partir de los datos podremos identificar la estructura del material que se esté analizando.

1.- Dado que se conoce la λ de los Rayos X incidentes y del espectro obtenido se mide θ , puede hallarse la distancia interplanar d_{hkl} . (2.12).

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 * \text{sen}(\theta)} \quad (2.12)$$

2.- Una vez determinada d_{hkl} y λ , los valores medidos de θ nos permiten determinar la orientación con respecto al haz de los planos cristalinos mediante la ecuación (2.13).

$$\theta = \text{sen}^{-1}(n\lambda / 2 * d_{hkl}) \quad (2.13)$$

A través de estos datos podremos identificar la estructura del material que se esté analizando.

2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

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

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

La intensidad de la emisión de estos 2 haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material, sin embargo, la

resolución del equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

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

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

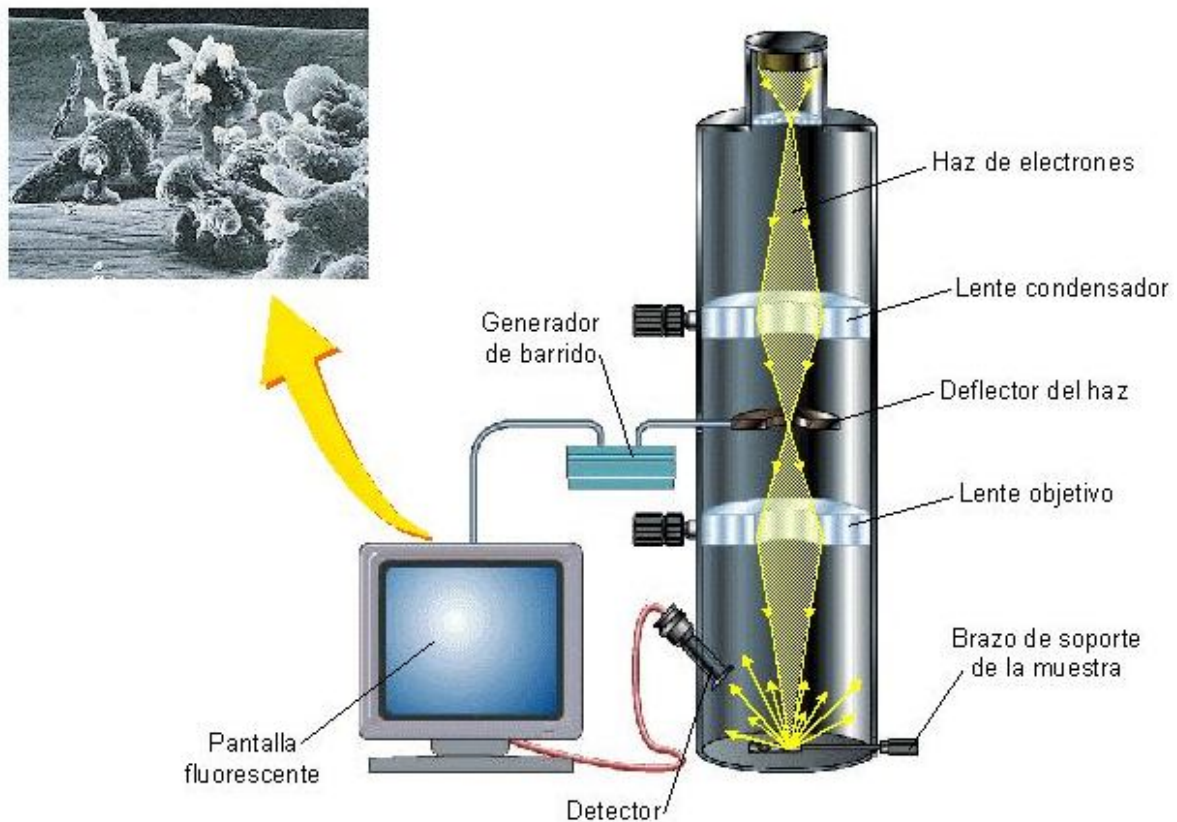


Figura 14. Esquema equipo SEM.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se genera varios tipos de señales, como lo mencionamos anteriormente. Sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Ya que el desparrame de estas colisiones semejan una botella esférica por debajo de la superficie, cuyo volumen se incrementa con la energía del haz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra, las emisiones características serán bastante diferentes que las que puedan producir los elementos de la superficie.

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

2.4.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

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

El equipo cuenta con un software que permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas. El diagrama que muestra el principio básico del funcionamiento del AFM se muestra en la figura (15).

La muestra es colocada sobre un cristal piezoeléctrico, el "cantiliver" con la punta realiza un barrido sobre la superficie de la muestra (x,y), mientras un rayo láser es reflejado en dirección contraria del "cantiliver", hacia donde se encuentra el detector conectado a un sistema de retroalimentación regulando la altura con el cristal piezoeléctrico, así se mantiene constante la fuerza. Las coordenadas para cada posición son registradas en la computadora y la topografía puede ser graficada en la pantalla. De las imágenes del microscopio de fuerza atómica es posible obtener información acerca del tamaño de grano y rugosidad de la película. Una desventaja de este microscopio es que no puede efectuar barridos en áreas grandes.

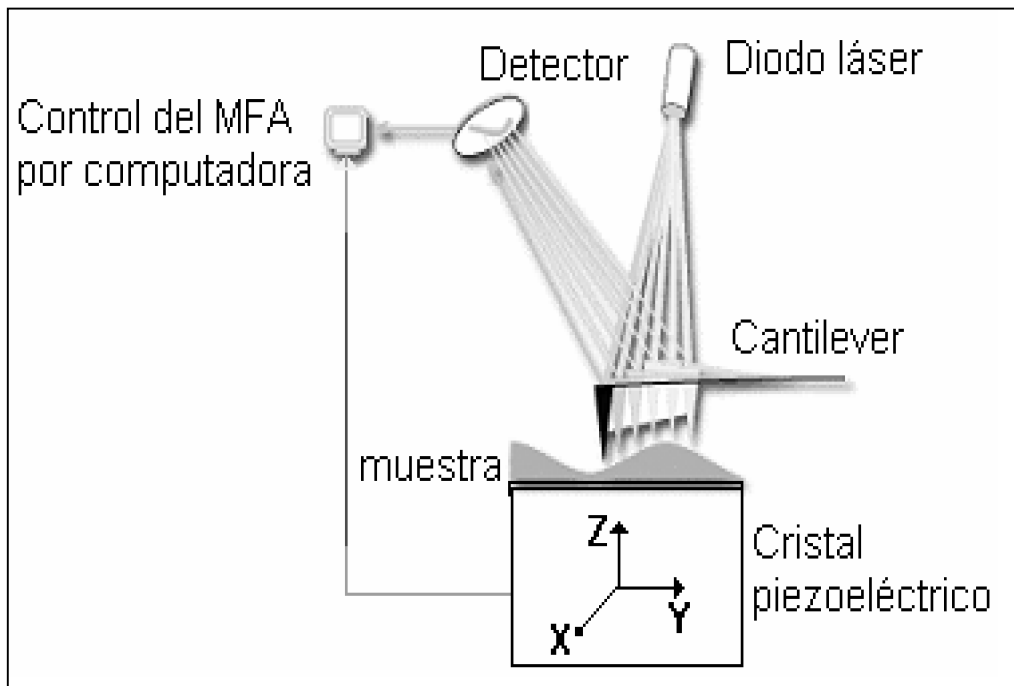


Figura 15. Diagrama esquemático de un Microscopio de Fuerza Atómica.

2.4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

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

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

El máximo poder de resolución de un microscopio óptico es de aproximadamente 300 nm, para una magnificación de 2500x. Por otro lado el TEM tiene su máxima resolución a 0.1 nm.

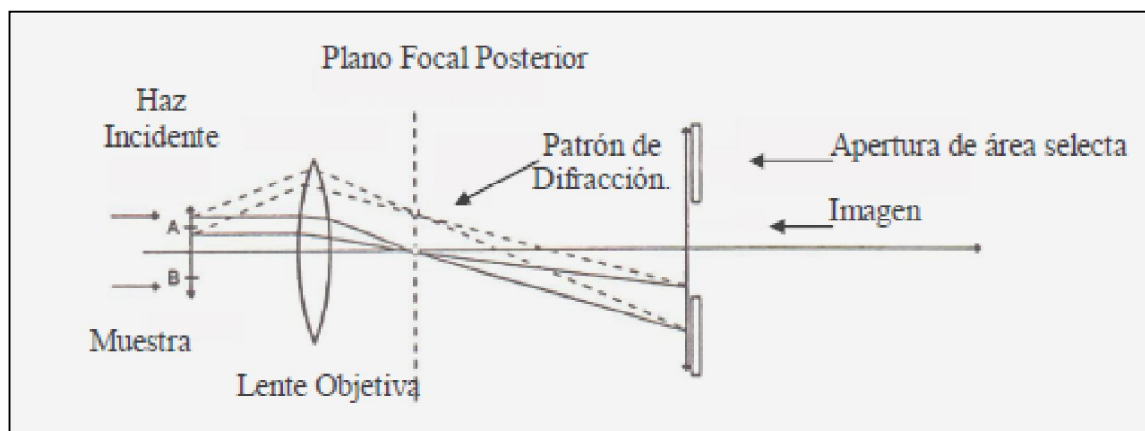


Figura 16. Esquema de la formación de las imágenes en un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM.

Si se introduce una apertura (denominada apertura de área selecta) en el plano imagen de la lente objetiva, se obtiene información solo correspondiente a la zona AB de la muestra, que es la que se amplifica en el sistema de proyección (figura 16).

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla fluorescente o en una placa fotográfica. Cuando el haz de electrones interacciona con las muestras se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta.

Estas señales son:

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

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

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

Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva

para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos.

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

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

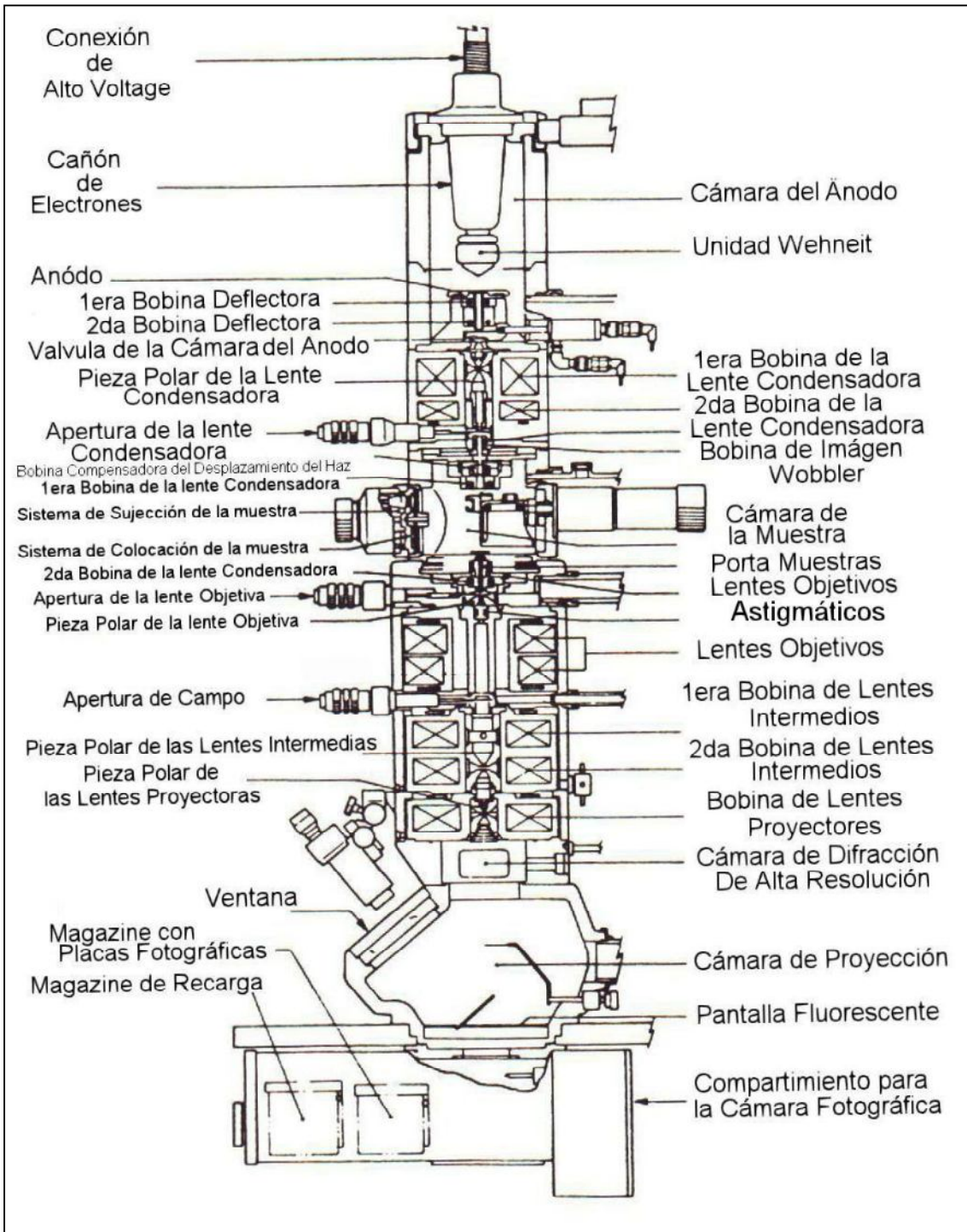


Figura 17. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM.

2.4.7 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es una de las técnicas que permite la proyección de la imagen de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. La investigación y desarrollo en curso tal como esfuerzos en el marco del equipo pronto empujará a la resolución de HRTEM a 0.5 Å. En estas pequeñas escalas, los átomos individuales y los defectos cristalinos pueden ser detectados y registrados.

En comparación con microscopía convencional, HRTEM no utiliza las amplitudes, es decir absorción por la muestra, para la formación de la imagen. En su lugar, el contraste se presenta de la interferencia en el plano de imagen de la onda de electrón con sí mismo. Debido a nuestra inhabilidad de registrar la fase de éstos, medimos generalmente la amplitud resultante de esta interferencia, no obstante la fase de la onda del electrón todavía lleva la información sobre la muestra y genera contraste en la imagen, así las fases conocidas ponen en contraste la proyección de la imagen.

Sobre la muestra, la onda de un electrón se puede aproximar como incidente de la onda plana en la superficie de la muestra. Mientras que penetra la muestra, es atraída por los potenciales atómicos positivos de los corazones del átomo, y los canales a lo largo de las columnas de los átomos de la red cristalina. Al mismo tiempo, la interacción entre la onda de electrón en diversas columnas del átomo lleva a la difracción de Bragg. La formación de la imagen del microscopio electrónico son suficientemente bien sabidos para permitir la simulación exacta de las imágenes del microscopio electrónico.

Una vez obtenidas las micrografías de nuestras películas delgadas medimos la distancia entre cada punto para saber la distancia interplanar de cada familia de redes y comparamos con cartas PDF de estructuras cristalinas por medio de esto es posible encontrar los parámetros que caracterizan a una celda unitaria (parámetro de celda, índices de Miller, distancias interplanares) a través de una imagen de alta resolución (HRTEM).

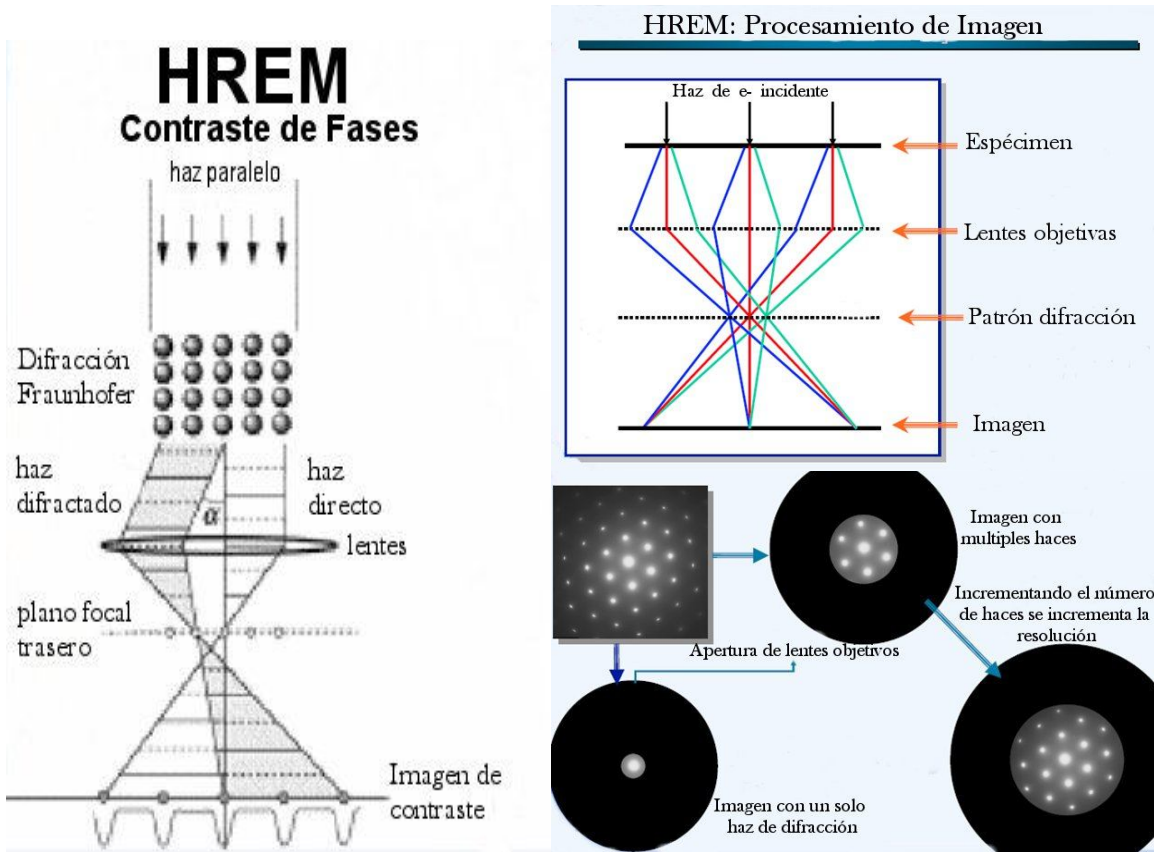


Figura 18. Formación de imágenes por alta resolución (HREM)

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS

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

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

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

3.2 OBTENCIÓN DE UNA PELÍCULA DELGADA CONDUCTORA

Para la electrodeposición se requiere que el electrodo de trabajo sea de un material conductor capaz de establecer un circuito eléctrico entre la fuente de alimentación y el electrolito. En este caso se utilizó una película conductora de óxido de estaño dopada con flúor (SnO_2 : F, FTO por sus siglas en inglés) con una resistencia de 8-10 Ω/\square , la cual se obtuvo por rocío pirolítico.

Tabla de los Reactivos empleados para la obtención de la película delgada conductora.

NOMBRE	FORMULA	PUREZA	MARCA
Fluoruro de amonio	NH_4F	98%	Meyer
Cloruro de estaño pentahidratado	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98%	Aldrich
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.9	Fermont

Tabla 1. Reactivos empleados para la obtención de la película delgada conductora.

3.3 PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE FTO SOBRE VIDRIO

Preparación de la solución SnO_2 :F

La solución se preparó de la siguiente manera: En un vaso de precipitado se disuelven 14.023 g de SnCl_4 en 200 ml. de etanol, para obtener una disolución 0.2 M. En otro vaso de precipitado se disuelven 74.08 mg de NH_4F en 3 mL de agua. Finalmente ambas soluciones se mezclan, obteniendo una solución transparente.

3.4 CONDICIONES DE DEPÓSITO DE FTO

Se rociaron 20 ml de solución de SnO₂: F sobre los sustratos de vidrio a una temperatura de 500 °C. Para esto se empleo una distancia de boquilla-sustrato de 32 cm, con flujo de solución de 0.5 ml/s, se utilizó aire comprimido como gas acarreador a 10 psi controlada por un regulador.

Manifacier et. al. [7], concluye que las películas de FTO preparadas por el método de rocío pirólítico sobre vidrio corning tienen una buena adherencia, estabilidad y una resistencia por cuadro que es del orden de 10 Ω/□, obteniéndose películas transparentes del orden de 80 a 85 % en el visible e infrarrojo cercano. Con base en esto nuestras películas de FTO de 20 ml tienen una resistencia por cuadro de 11 Ω/□, que se encuentran en el orden de los valores reportado por Malik y A. Martínez que coincide con lo de Manifacier.

El espesor obtenido de las películas de FTO se encuentra entre 500 a 600 nm.

3.5 OBTENCIÓN DE UNA PELÍCULA DELGADA DE WO₃

Para la realización de este trabajo, se tuvo que desarrollar una caracterización completa previa al estudio del fenómeno electrocrómico, ya que se empleo una metodología nueva para el electrodeposición del óxido de tungsteno, además se utilizó una solución sin la adición H₂O₂ el cual se menciona que sin esta sustancia no se puede relizar electrodeposito, demostrándose lo contrario.

Por lo cual el trabajo que se presentara en esta tesis es inédito y aportara información relevante para esta área.

3.6 CONDICIONES DE CURVA DEPOLARIZACION PARA EL ELECTRODEPOSITO DE W.

Para identificar el valor de potencial que favorece la electrodeposición del óxido de tungsteno sobre la película conductora, se realizó el estudio a partir de una Curva de Polarización (CP), Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una

corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

La solución para la electrodeposición fue Tungstanato de Sodio (Na_2WO_4) al 0.2M [26], y se le adiciono H_2SO_4 hasta alcanzar un pH= 1, el electrodo de trabajo fue un sustrato de vidrio de 2.5 x 2cm recubierto con una película conductora transparente de FTO, como contraelectrodo y electrodo de referencia se utilizaron alambres de platino, la velocidad de barrido fue de 90mV/seg con un potencial inicial de barrido de -2000mV a un potencial final de 2000mV.

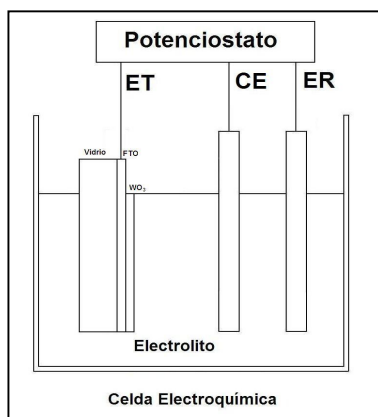


Figura 19. Esquema de la celda electroquímica para el estudio del potencial de deposito del W.

Preparación de la solución de Electrodeposito

Tabla de reactivos empleados para la electrodeposición del W.

NOMBRE	FORMULA	PUREZA	MARCA
Tungstanato de sodio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma-aldrich
Acido sulfúrico	H_2SO_4	Concentrado	J.T. Baker

Tabla 2. Reactivos empleados para la electrodeposición del W.

3.7 CURVA DE POLARIZACIÓN PARA ELECTRODÉPOSITO DE W (CP).

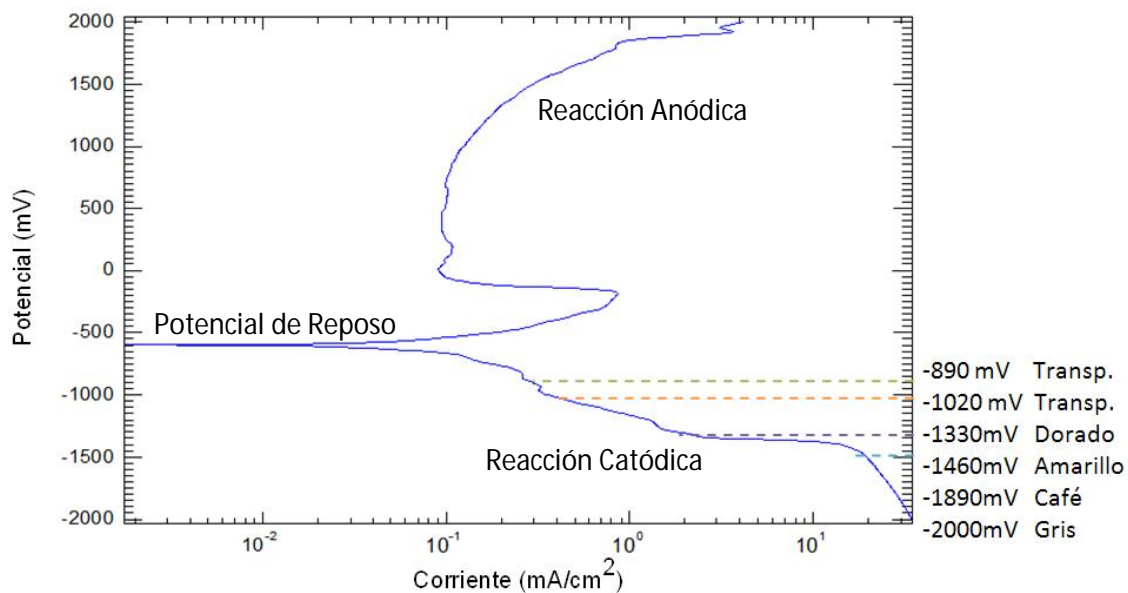


Figura 20. Curva de polarización con un barrido de potencial de 2000mV hasta -2000mV Vs Pt., pH=1 a una velocidad de barrido de 90mV/min.

Mediante un acercamiento en la curva de polarización en la zona catódica se identifican las posibles zonas de reacción que se pueden presentar en esta.

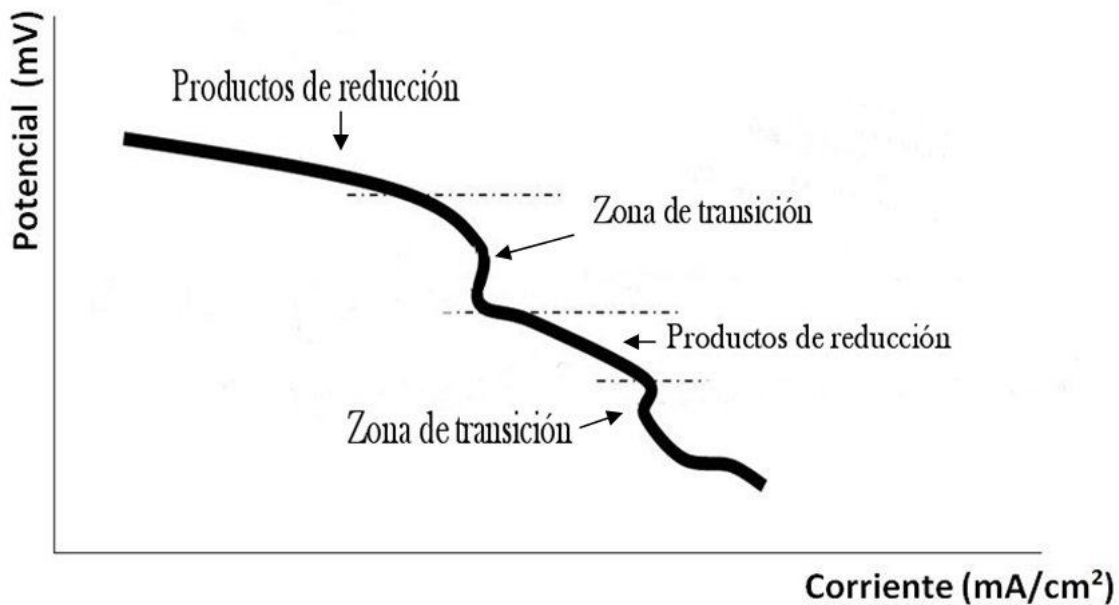


Figura 21. Esquema de las diferentes zonas que se pueden presentar en una curva de polarización catódica.

Para encontrar el potencial requerido y realizar el electrodeposito del tungsteno es importante recalcar que es un material catódico, y que la zona que tiene mayor relevancia es el ramal catódico, ya que es donde se presentan los potenciales que servirán para depositar al tungsteno.

A partir de los cambios de pendiente que presenta la curva de polarización, se identifica la presencia de diferentes especies que interaccionan en las reacciones oxido-reduccion. Esto se realiza con la finalidad de encontrar un potencial que forme una película homogénea sobre la película de FTO /vidrio. Este valor se encuentra ubicado entre las zona de transición y la de reacción de reducción, que se muestra en un zoom de la zona catódica de la curva de polarización (figura 21), este potencial es seleccionado ya que la especie reducida presenta una zona de estabilidad (durante la cual se reduce una sola especie) y al haber un cambio de pendiente (después de una zona de transición) se tendrá una diferente especie.

De la curva de polarización catódica se detectaron los posibles potenciales de depósito con cuales se desarrolló la siguiente tabla.

MUESTRA	POTENCIAL APLICADO Vs Pt.	TIEMPO DE DEPOSITO	COLOR
M1	-890 mV	5min.	Transparente
M2	-1020 mV	5min.	Transparente
M3	-1300mV	5min.	Transparente
M4	-1330mV	5min.	Dorado
M5	-1380mV	5min.	Amarillo pálido
M6	-1460mV	5min.	Amarillo
M7	-1480mV	5 min.	Café oscuro
M8	-1530 mV	5 min	Azulada
M9	-1620mV	5min.	Café
M10	-1890mV	5min.	Café
M11	-1970mV	5min.	Dorada
M12	-1990mV	5min.	Café grisácea
M13	-2000mV	5 min.	Gris

Tabla 3. Potencial que se les aplico a las muestras así como el tiempo de depósito y el color que se obtuvo.

A partir de los potenciales anteriores el valor de -1460mV se determinó como valor de depósito del W, ya que se muestra un depósito uniforme sobre la película de FTO.

M6	-1460 mV Vs Pt.,	5min.	Amarillo
-----------	-------------------------	--------------	-----------------

Tabla 4. Potencial y tiempo elegido para realizar el electrodepósito

Posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico durante 10 min a 500°C a las películas electrodepositadas para obtener el óxido de tungsteno deseado "WO₃".

Para efecto de estudio se definen a partir del potencial de depósito (-1460mV), dos valores por arriba y dos por abajo del mismo, para ver el efecto que presenta los diferentes potenciales de electrodepósito con respecto a la durabilidad de las propiedades electrocrómicas del WO₃ y sobre este criterio se realizarán los estudios y caracterizaciones de los materiales correspondientes.

En la tabla siguiente se definen los potenciales de depósito finales para el trabajo de esta tesis.

MUESTRA	POTENCIAL DEPOSITO	TIEMPO DE DEPOSITO	TRATAMIENTO TERMICO 500°C
M1	-1360 mV	5min.	10 min
M2	-1410 mV	5min.	10 min
M3	-1460 mV	5min.	10 min
M4	-1510 mV	5min.	10min
M5	-1560 mV	5min.	10min

Tabla 5. Potenciales de depósito para la elaboración de las películas delgadas.

3.8 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE WO₃/FTO

Las películas obtenidas se caracterizaron de la siguiente manera:

- Electroquímica, (equipo galvanostato/potenciostato ACM, modelo GillAc),
- Eléctricas; Efecto Hall (equipo Marca MMR Technologies modelo MPS-50),
- Ópticas; (espectrofotómetro Agilent-8453 en el UV Visible).
- Morfológicas y estructurales; Difracción de Rayos X (difractómetro marca Brucker, modelo AXS D8 Advance, $\text{CuK}\alpha 1=1.541874 \text{ \AA}$), Microscopía electrónica de barrido (JEOL 5600 de alto vacío con una fuente de energía de 20 keV), Microscopía electrónica de Fuerza Atómica (AFM, modelo JSPM-4210) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM JEOL FEG 2010E operado a 100 kV).

Los experimentos se hicieron más de tres veces de forma sistemática y secuencial con el fin de garantizar la reproducibilidad del trabajo.

3.9 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.9.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para la medición del efecto electrocrómico se utilizó una celda electroquímica en la modalidad de voltametría cíclica, que consiste en variar el voltaje cíclicamente de tipo rampa en el intervalo de -2000mV a 2000 mV vs Pt., a una velocidad de barrido de 120 mV por segundo, durante cada ciclo se produce el efecto Red-Ox. La celda electroquímica está formada por un electrodo de trabajo que es el cátodo, (película de WO₃/FTO), un electrodo de referencia el ánodo (platino) y un contra electrodo (platino). Estos se colocan en la celda electroquímica figura 22. La solución utilizada como electrolito fue ácido sulfúrico a 0.001 M.

Se realizarón 30 ciclos en modo de voltametría cíclica que es cuando aparece el fenómeno electrocrómico y 1500 ciclos para ver la durabilidad de la película.

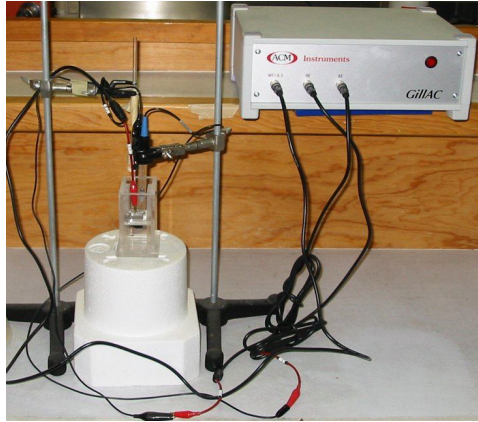


Figura 22. Imagen celda electroquímica.

3.10 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

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



Figura 23. Equipo Hall y Van Der Pauw.

3.11 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Las propiedades ópticas de las películas de óxido de tungsteno obtenido por electrodeposición con sus respectivas películas conductoras (FTO), fueron estudiadas antes y después de que estas presentaran el efecto electrocrómico; a las películas se les determinó su transmitancia y absorbanza. Los espectros fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro UV-Visible, modelo Agillen 8453 figura 24 en el intervalo de longitud de onda de 200 a 1100 nm.



Figura 24. Espectrofotómetro Agillen 8453.

3.12 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.12.1 Difracción de rayos X

Las fases estructurales de las películas de FTO y WO_3/FTO electrodepositadas y electrocrómicas, fueron determinadas a partir de los resultados de difracción de rayos X, con un equipo Broker AXS D8 Advance.



Figura 25. Difractómetro de Rayos-X (XRD), Broker AXS D8 Advance.

3.13 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.13.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Para analizar la morfología y topología superficial de las películas antes y después de los procesos electroquímicos se empleó un microscopio electrónico de barrido SEM, JEOL JSM 5600 LV. Las muestras fueron montadas en porta muestras metálicas cilíndricas y sujetadas con cinta de carbón conductor para evitar efectos de carga en las muestras.

Se obtuvieron series de imágenes a las ampliaciones de 5000X aumentos respectivamente.



Figura 26. Imagen Microscopio Electrónico de Barrido SEM JEOL JSM 5600 LV.

3.13.2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) marca JEOL SCANNING PROBE MICROSCOPE, modelo (JSPM-4210, figura 27). Es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantilever* muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal o cónica, usualmente duro. El análisis se realizó en el modo de contacto intermitente (Tapping) en condiciones atmosféricas normales con un cantilever estándar de silicio (MikroMasch).

La fuerza atómica es evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra. La dirección del haz del láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora.



Figura 27. Microscopio de Fuerza Atómica (JSPM-4210 JEOL).

3.13.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución TEM JEOL FEG 2010E

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM JEOL CX100, Figura 28), para preparar la muestra se emplea una solución de ácido fluorhídrico (HF, al 1%), el cual disuelve al vidrio y facilita el desprendimiento de la película quedando en suspensión.

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



Figura 28. Imagen del Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEOL 100CX .

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Técnica electroquímica

Del análisis en la curva de polarización que se realizó anteriormente se definió los valores de potencial para realizar los diferentes electrodepósitos de WO_3 , los cuales presentan buenas propiedades de adherencia, uniformidad y coloración al efectuar la voltametría cíclica. Esto se explica en la sección 3.7

El valor de potencial de -1460mV fue elegido ya que en todos los depósitos realizados presentan iguales propiedades de uniformidad, adherencia y coloración.

De la muestra obtenida se hace una caracterización de rayos X para conocer la especie que se obtuvo, a continuación se muestra el difractograma de la muestra depositada a -1460mV .

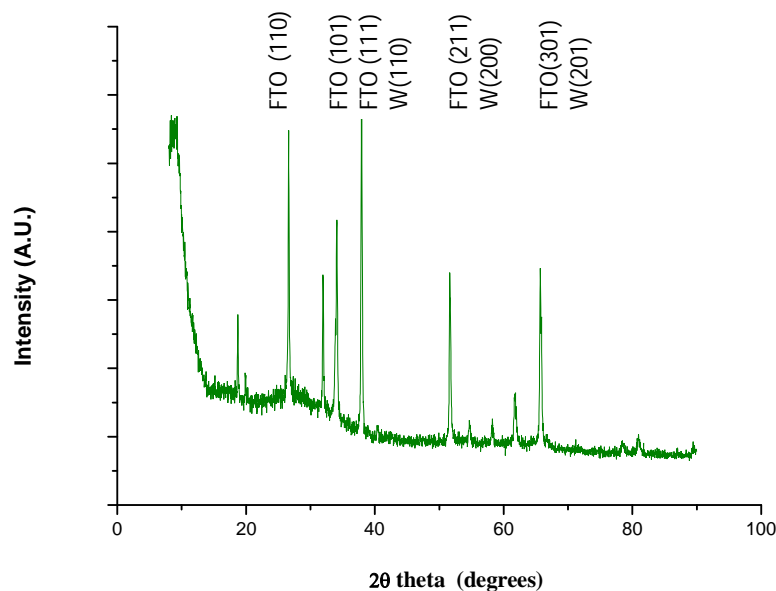


Figura 29. Difractograma rayos X del depósito de potencial a -1460 mV sin temperatura.

Los estudios de rayos X de la película depositada a -1460mV muestran que se obtiene solo tungsteno con una estructura cubica según el N° de carta 00-001-1203.

Obteniéndose la misma especie de tungsteno electrodepositada en todas las pruebas, por lo cual se puede considerar que el proceso es reproducible.

Como no se obtiene la especie WO_3 que se requiere de forma directa, es necesario aplicar un tratamiento térmico durante 10 minutos a una temperatura de $500^\circ C$ para oxidar la película. La cual posteriormente se caracterizo por rayos X para ver que especie se obtuvo.

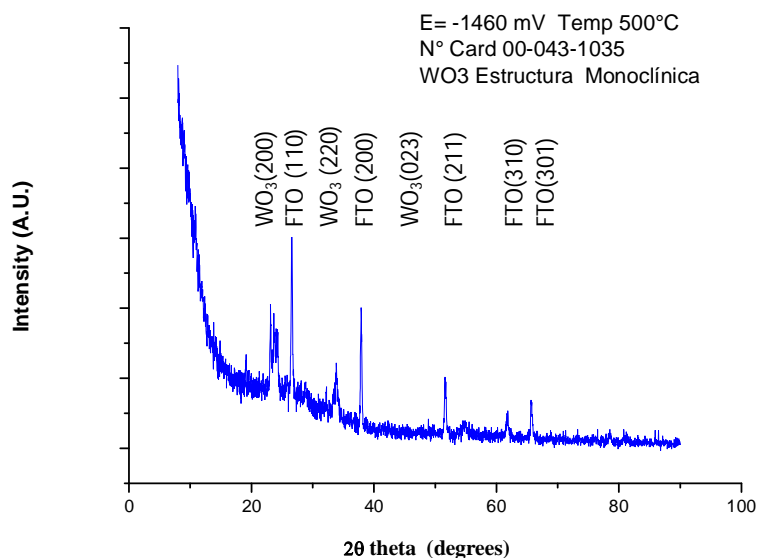


Figura 30. Difractograma rayos X del depósito de potencial a -1460 mV con temperatura $500^\circ C$.

El difractograma de rayos X mostro que se trata de la especie WO_3 con estructura monoclinica con N° de carta 00-043-1035.

4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Una vez obtenido el WO_3 se indujo a volverse un material electrocrómico, el planteamiento se explicó en la sección 3.9.1

Para nuestros estudios analizaremos las muestras electrocrómicas de WO_3/FTO sometidas a 1, 30 y 1500 ciclos y a una velocidad de barrido de 120 mV/seg.

A continuación se muestran los voltagramas obtenidos para las películas de WO_3 a 1, 30 y 1500 ciclos para los potenciales de depósito de -1360mV, -1410mV, -1460mV, -1510mV, -1560mV que se correlacionan con la inserción/extracción de cargas y que corresponden a la coloración y aclaramiento de la película.

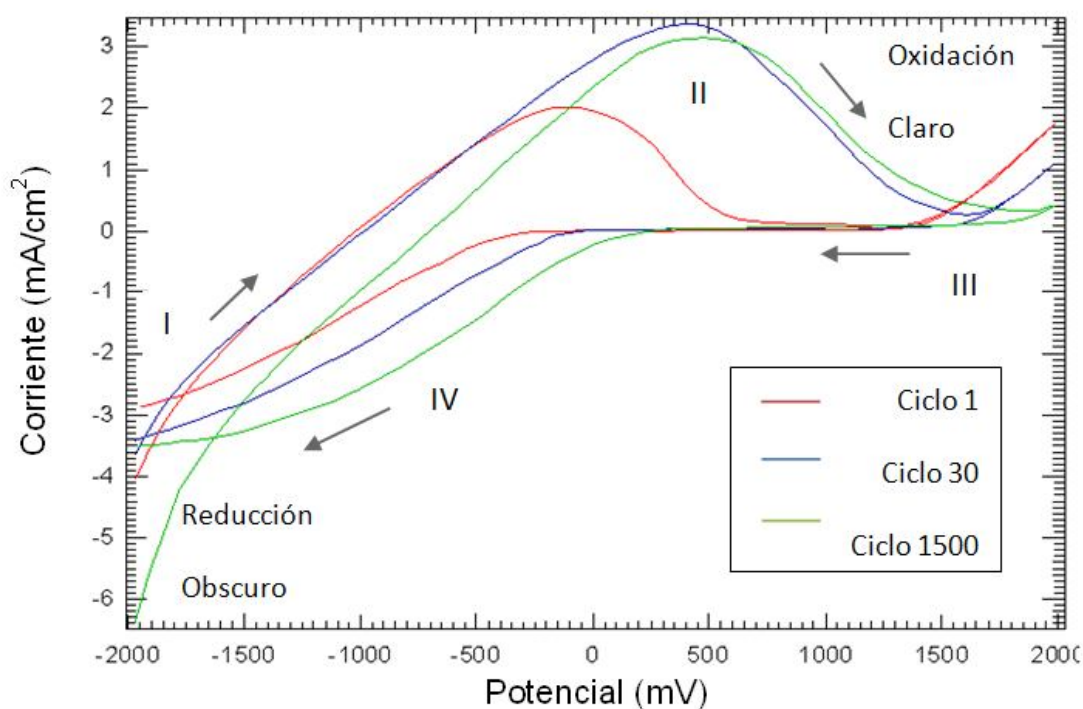


Figura 31. Voltamograma WO_3/FTO potencial de depósito -1360mV Vs Pt.

De los resultados experimentales podemos observar que el ciclo 1 presenta una menor corriente que en los ciclos posteriores esto es debido a que conforme avanza la voltametría cíclica se va presentando un cambio en la estructura de la película. Es un proceso no ideal ya que la misma cantidad que se oxida no es la misma que se reduce.

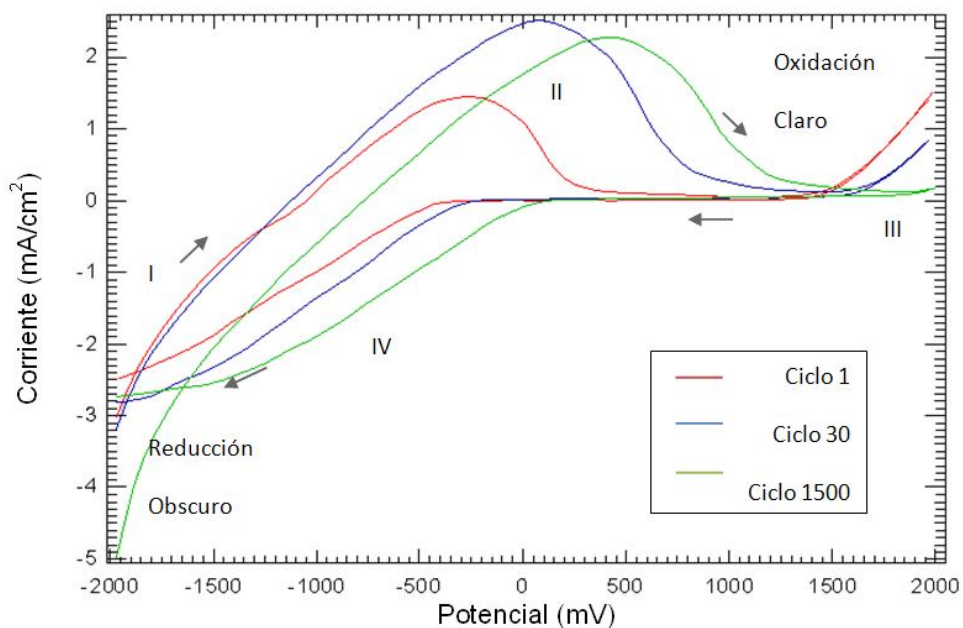


Figura 32. Voltamograma WO_3/FTO potencial de depósito -1410mV Vs Pt.

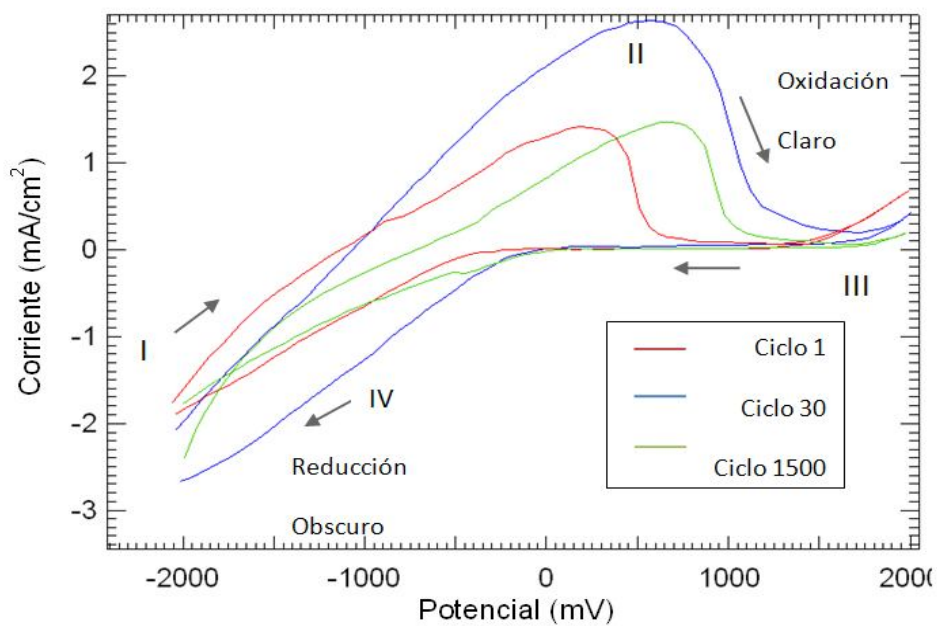


Figura 33. Voltamograma WO_3/FTO potencial de depósito -1460mV Vs Pt.

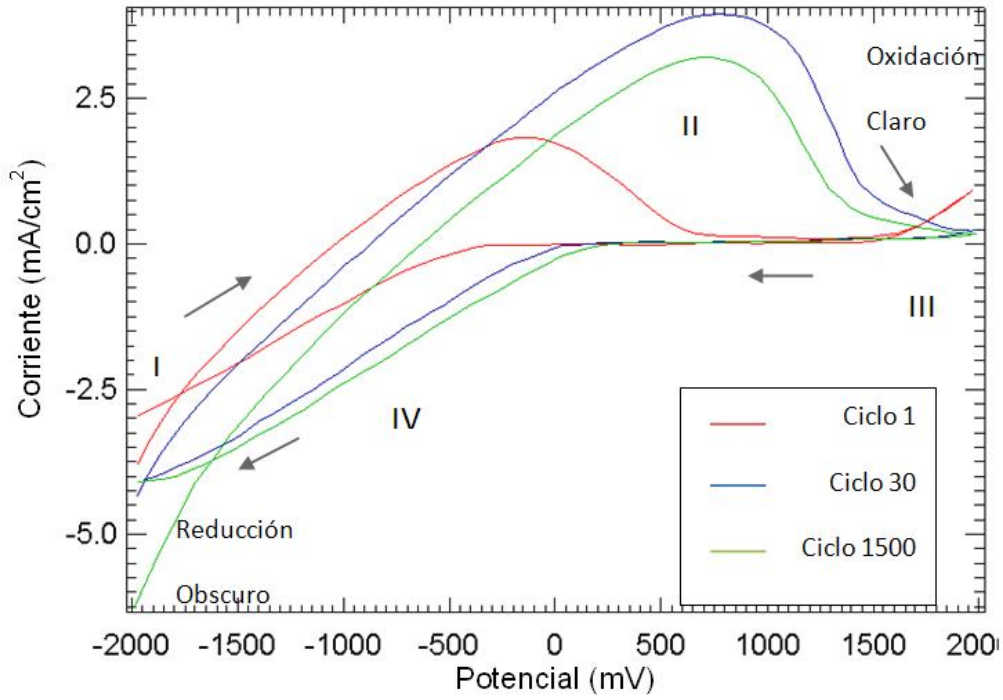


Figura 34. Voltamograma WO_3/FTO potencial de depósito -1510mV. Vs Pt.

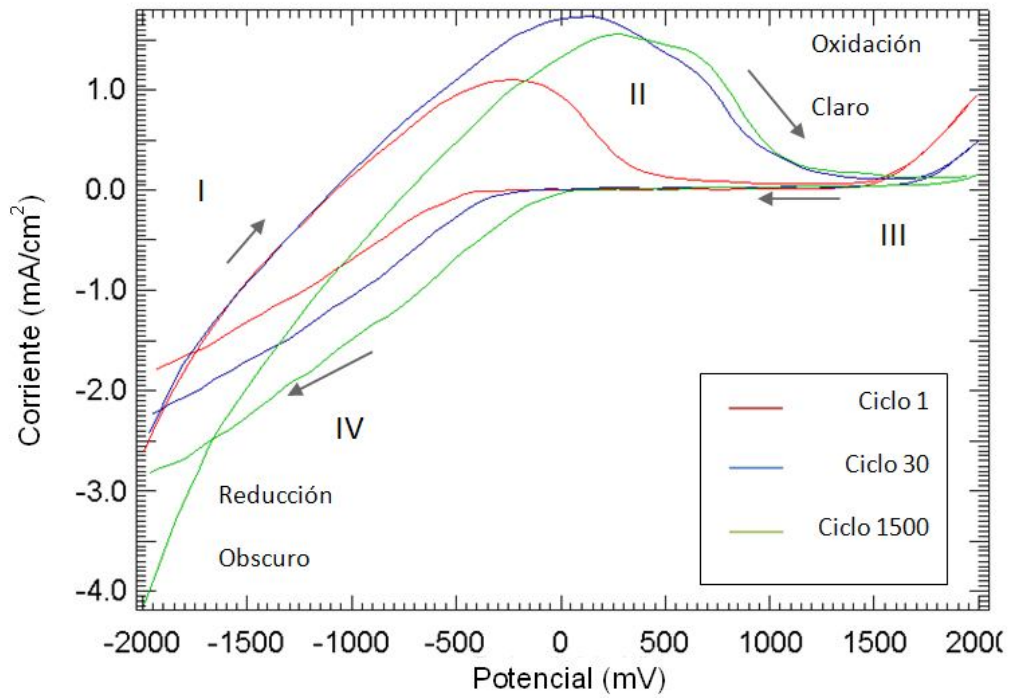


Figura 35. Voltamograma WO_3/FTO potencial de depósito -1560mV.

El efecto acumulado del proceso de ciclado se manifiesta en un aumento o disminución en el área encerrada por la curva y por el desplazamiento de las posiciones de los máximos y mínimos lo cual da información de los procesos electroquímicos.

A partir de los voltamogramas anteriores se condensa la información obtenida en la siguiente tabla.

Potencial de deposito	Ciclos	Va (mV)	Ia (mA)	Vc (mV)	Ic (mA)	I (mA) tot	V (mV) tot
-1360mV	1	-109	2.02	-1490.97	-2.23	4.25	1381.97
	30	416.07	3.376	-1481.68	-2.785	6.161	1897.75
	1500	477.43	3.1498	-1400.49	-3.131	6.28	1877.92
-1410mV	1	-255.19	1.44	-1490.55	-1.858	3.298	1235.36
	30	16.42	2.51	-1556.81	-2.42	4.93	1573.23
	1500	410.92	2.27	-1372.3	-2.409	4.67	1783.22
-1460mV	1	178.5	1.419	-1697.95	-1.503	2.922	1876.45
	30	507.67	2.633	-1800.57	-2.456	5.089	2308.24
	1500	687.8	1.469	-1634	1.28	2.749	2321.8
-1510mV	1	-168.73	1.82	-1454.97	-1.97	3.79	1286.26
	30	768.8	3.956	-1481.67	-3.27	7.22	2250.47
	1500	738.35	3.21	-1419.12	-3.322	6.532	2157.47
-1560mV	1	-234.88	1.1	-1442.11	-1.247	2.34	1207.23
	30	71.84	1.728	-1419.81	-1.622	3.35	1491.65
	1500	282.33	1.556	-1318.8	-1.968	3.518	1601.13

Tabla 6. WO₃/FTO Potencial catódico (Vc) Potencial anódico (Va) corriente Catódica (Ic), corriente anódica (Ia).

El potencial de electrodeposito que consume menor energía para llevar a cabo el proceso electrocrómico es el electrodepositado a -1560mV mientras que el deposito que consume mayor energía en el proceso es electrodepositado a -1510mV, por lo tanto la mejor película electrocrómica es aquella que con menor corriente se logra obtener el efecto electrocrómico que es la depositada a -1560mV.

Bohke y colaboradores del CNRS [27], [28], [29] han reportado que los cambios en la coloración de la película WO₃ obtenidas en condiciones similares a nuestras películas pueden ser asociados también a la inserción/extracción del catión hidrógeno.

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

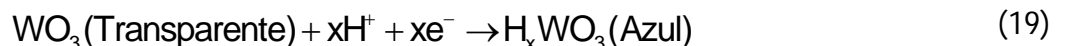
En un ciclo completo se pueden identificar diferentes etapas:

El átomo de hidrógeno puede entrar a formar moléculas de hidrógeno H₂ ó puede insertarse en la película de WO₃ para formar moléculas de H_xWO₃, y es cuando se alcanza el máximo obscurecimiento en la película (etapa I).

Cuando el valor del potencial se incrementa (etapa II) se observan los procesos de oxidación, que corresponde a la oxidación del hidrógeno absorbido por la superficie de la película WO₃, y la oxidación del H_xWO₃ (color azul) manifestándose en el aclaramiento de la película (etapa III) de acuerdo a la reacción:



Cuando el valor del potencial decrece, el mínimo corresponde con el comienzo de la coloración en forma. Estas reducciones corresponden a la formación del tungsteno bronce hidrogenoide (H_xWO₃) [30], [31], [32]:



La presencia del mínimo en la curva durante el proceso de reducción también han sido observado por Bohnke [33] y lo atribuye a la inserción iones H⁺ en la película de WO₃. En la segunda etapa los iones hidratados H⁺ están adheridos a la superficie de la película WO₃ ó pueden estar también inmersos en los poros del WO₃, y en la tercera etapa los iones hidratados H⁺ presentes en la solución migran hacia la película de WO₃.

Durante los experimentos de voltametría cíclica se observa que para diferentes ciclos, la coloración de la película no ocurre en el mismo valor del potencial final de reducción y por consiguiente el valor de la corriente es diferente para cada ciclo, debido a que se van formando especies nuevas conforme avanza la voltametría.

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 [28], [30], [31], [32]. Este fenómeno también ha sido reportado con electrolitos de litio e H^+ obtenidos por diferentes métodos, tales como (CVD), oxidación anódica, evaporación en vacío [30], [31], [32].

Con respecto a los diferentes valores de potencial obtenidos en los voltamogramas anteriores, se observa que para la curva en el ciclo 1 presenta su máximo aclaramiento a un potencial menor con respecto a las curvas de 30 y 1500 ciclos, el incremento se debe a que conforme se siguen produciendo procesos red-ox, no se reducen u oxidan completamente quedando especies intermedias durante los siguientes procesos. Es por esto que ya que no se obtiene el mismo óxido transparente sino una combinación de ciertas especies que dejaron de reducirse como se muestra en la figura 36.

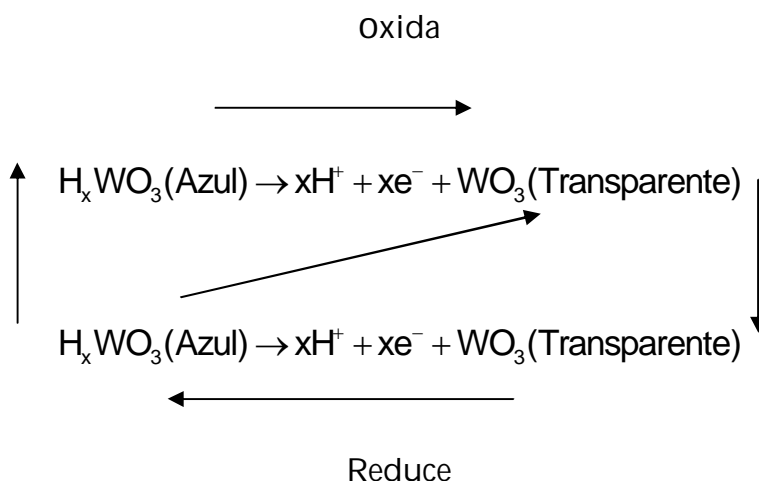


Figura 36. Posibles fases presentes en la reacción electrocrómica catódica.

El proceso de coloración y decoloración en las películas de WO₃ 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-Servicik (3.1)

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (3.1)$$

Donde C_o es la concentración de iones activos en la solución de electrolitos, v es la velocidad de barrido que es de 120 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 (3.1), se obtuvieron los valores para los coeficientes de difusión de iones H⁺ durante la inserción ($D_{\text{inserción}}$) y la extracción ($D_{\text{extracción}}$) y estos resultados se presentan en las tablas 7 a 11.

TABLA 7 POTENCIAL DE DEPÓSITO A -1360 mV

-1360mV	V_{pc} (mV)	i_c (mA)	$D_{\text{inserción}}$ (cm ² s ⁻¹)	V_{pa} (mV)	i_a (mA)	$D_{\text{extracción}}$ (cm ² s ⁻¹)
1 ciclos	-1491	-2.23	1.43×10^{-10}	-109	2.02	1.15×10^{-10}
30 ciclos	-1482	-2.78	2.23×10^{-10}	416	3.37	3.27×10^{-10}
1500 ciclos	-1400	-3.13	2.82×10^{-10}	477	3.14	2.84×10^{-10}

(V_{pc} =Voltaje pico catódico; i_c =Corriente pico catódico; $D_{\text{inserción}}$ =Coeficiente de difusión de inserción calculado de V-C; V_{pa} =Voltaje pico anódico; i_a =Corriente pico anódico; $D_{\text{extracción}}$ =Coeficiente de difusión de extracción calculado de V-C).

Tabla 7. Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de WO₃ a potencial de depósito de -1360mV.

TABLA 8 POTENCIAL DE DEPÓSITO A -1410 mV

-1410mV	V_{pc} (mV)	i_c (mA)	$D_{inserción}$ ($cm^2 s^{-1}$)	V_{pa} (mV)	i_a (mA)	$D_{extracción}$ ($cm^2 s^{-1}$)
1 ciclos	-1490	-1.85	9.96×10^{-11}	-255	1.44	5.98×10^{-11}
30 ciclos	-1557	-2.42	1.69×10^{-10}	16	2.51	1.81×10^{-10}
1500 ciclos	-1372	-2.4	1.66×10^{-10}	411	2.27	1.48×10^{-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).

Tabla 8. Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H^+ en la película de WO_3 a potencial de depósito de -1410mV.

TABLA 9 POTENCIAL DE DEPÓSITO A -1460 mV

-1460mV	V_{pc} (mV)	i_c (mA)	$D_{inserción}$ ($cm^2 s^{-1}$)	V_{pa} (mV)	i_a (mA)	$D_{extracción}$ ($cm^2 s^{-1}$)
1 ciclos	-1455	-1.5	6.49×10^{-11}	-169	1.41	5.73×10^{-11}
30 ciclos	-1482	-2.45	1.73×10^{-10}	769	2.63	1.99×10^{-10}
1500 ciclos	-1419	1.28	4.72×10^{-11}	738	1.46	6.15×10^{-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 9. Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H^+ en la película de WO_3 a potencial de depósito de -1460mV.

TABLA 10 POTENCIAL DE DEPÓSITO A -1510 mV

-1510mV	V_{pc} (mV)	i_c (mA)	$D_{inserción}$ ($cm^2 s^{-1}$)	V_{pa} (mV)	i_a (mA)	$D_{extracción}$ ($cm^2 s^{-1}$)
1 ciclos	-1455	-1.97	1.12×10^{-10}	-169	1.82	9.56×10^{-11}
30 ciclos	-1482	-3.27	3.08×10^{-10}	769	3.95	4.5×10^{-10}
1500 ciclos	-1419	-3.32	3.18×10^{-10}	738	3.21	2.97×10^{-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).

Tabla 10. Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de WO₃ a potencial de depósito de -1510mV.

TABLA 11 POTENCIAL DE DEPÓSITO A -1560 mV

-1560mV	V_{pc} (mV)	i_c (mA)	$D_{inserción}$ ($cm^2 s^{-1}$)	V_{pa} (mV)	i_a (mA)	$D_{extracción}$ ($cm^2 s^{-1}$)
1 ciclos	-1442	-1.24	4.43×10^{-11}	-235	1.1	3.49×10^{-11}
30 ciclos	-1420	-1.62	7.57×10^{-11}	72	1.72	9.14×10^{-11}
1500 ciclos	-1319	-1.96	1.10×10^{-10}	282	1.55	6.93×10^{-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 11. Parámetros electroquímicos y coeficiente de difusión del ion H⁺ en la película de WO₃ a potencial de depósito de -1560mV.

El coeficiente de difusión es más usado como un valor de comparación en la literatura para el proceso electrocromico, que el empleo del número de ciclos electrocromicos, ya que estos no han sido definidos de manera estándar.

El coeficiente de difusión es muy sensible a las condiciones de preparación, los valores del coeficiente de difusión estimados para nuestras películas de WO₃

resultaron ser del orden de $D_{\text{inserción}}=1.15 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ y para $D_{\text{extracción}}=9.96 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ y están de acuerdo con los valores reportados por Batchelor et al. [34] y Randin et al. [35], sus valores de difusión están entre $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente.

4.3 RAYOS X

Se realizó la caracterización estructural por rayos X de las películas electrodepositadas de W/FTO sin tratamiento térmico, WO_3 /FTO con tratamiento térmico (Tt) 500°C y WO_3 /FTO con tratamiento electroquímico y térmico a 30 y 1500 ciclos, obteniendo los siguientes resultados:

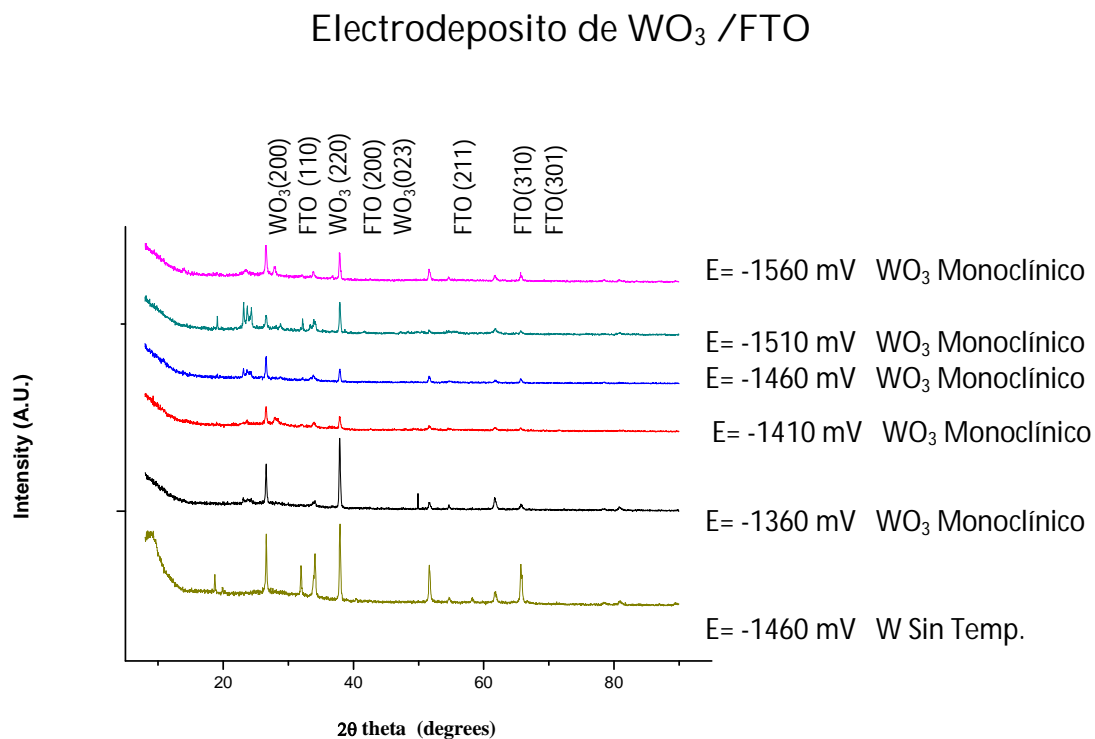


Figura 37. Difractograma de rayos X de las películas electrodepositadas de WO_3 /FTO.

En el difractograma de RX se observan y comparan los resultados obtenidos de las muestras electrodepositadas de tungsteno sobre FTO sin temperatura y a una temperatura de 500°C . Se observa que al aplicar un tratamiento térmico ocurre una transformación de fase del W a WO_3 , de un sistema cúbico a uno monoclínico.

WO₃ /FTO electrodeposito 500°C, voltametría cíclica 30 ciclos

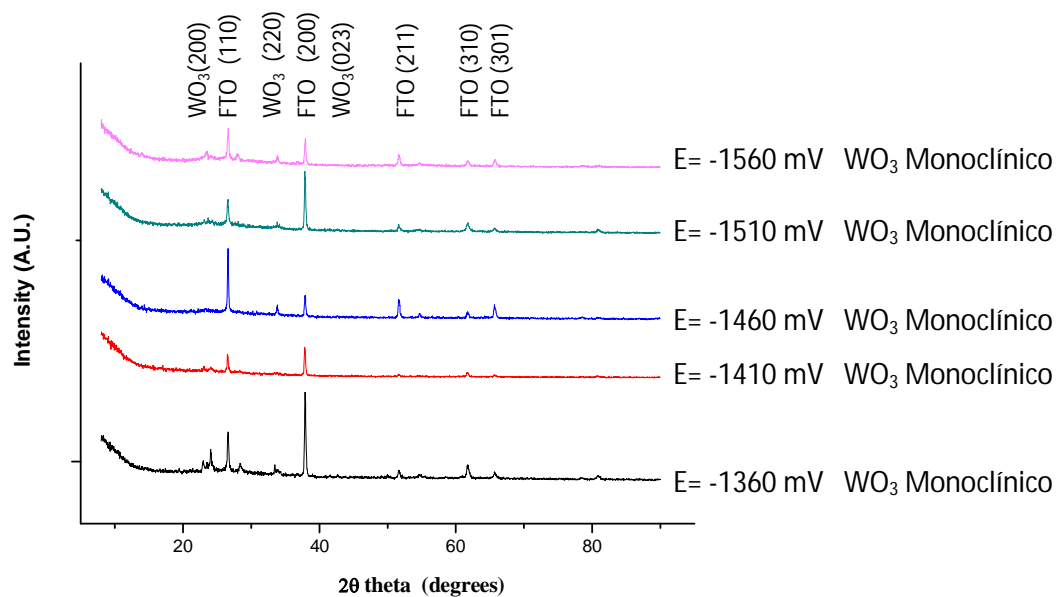


Figura 38. Patrones de difracción de rayos X de las películas electrodepositadas con tratamiento térmico 500°C y 30 ciclos de voltametría cíclica.

En el difractograma de RX se observa que después de aplicar 30 ciclos de voltametría cíclica y transformar al material a electrocromico, se sigue presentando la fase monoclinica, con direcciones preferenciales en [220] y [220].

WO₃ /FTO electrodeposito 500°C, voltametría cíclica 1500 ciclos

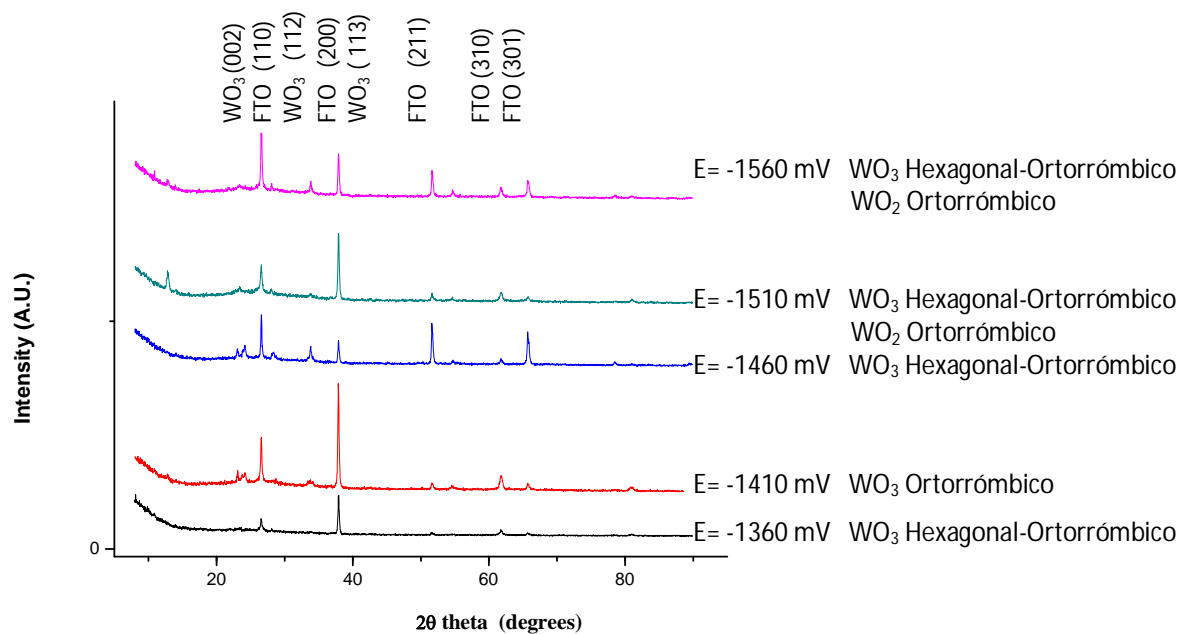


Figura 39. Patrones de difracción de rayos X de las películas electrodepositadas con tratamiento térmico 500°C y 1500 ciclos de voltametría cíclica.

Al aplicar 1500 ciclos de voltametría se presenta una no homogeneidad en las películas, ya que pasa de una estructura monoclinica a transformarse a distintas fases, esto es un proceso no reversible ya que presentan fases intermedias.

Tabla de resultados de difractogramas de rayos X

	DR X			
Potencial de depósito	Electrodepósito Temperatura Ambiente	Electrodepósito con Temp. sin voltametría cíclica	Voltametría cíclica 30 ciclos	Voltametría cíclica 1500 ciclos
-1360 mV	W Cúbico 001-1203	WO ₃ Monoclínico 043-1035	WO ₃ Monoclínico 043-1035	WO ₃ Hexagonal-00-033-1387
-1410 mV				WO ₃ Ortorrómbico 00-020-1324
-1460 mV				WO ₃ Ortorrómbico 00-020-1324
-1510 mV				WO ₃ Hexagonal 00-033-1387
-1560 mV				WO ₃ Ortorrómbico 00-020-1324
				WO ₂ Ortorrómbico 00-048-1827
				WO ₃ Hexagonal 00-033-1387
				WO ₃ Ortorrómbico 00-020-1324
				WO ₂ Ortorrómbico 00-048-1827

Tabla 12. Resultados de difractogramas de rayos X.

Resumiendo, pasamos de tener un tungsteno cúbico (PDF 001-1203) por electrodeposición, que al aplicar un tratamiento termico a 500 °C se transforma a una estructura monoclinica de acuerdo con la tarjeta PDF043-1035, y que conforme se fue desgastando la película por el ciclado cambio a una estructura hexagonal (PDF 00-033-1387) y ortorrómbica (PDF 00-020-1324). Reportadas en la literatura [34].

4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La caracterización morfológica y topográfica de las diferentes películas delgadas se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM, 5600 LV). La caracterización se llevó a cabo antes y después de realizar voltametría cíclica. Los estudios de SEM se realizaron a distintas magnificaciones X200, X2000, X5000, X10000, X20000. Las imágenes se obtuvieron a partir de electrones secundarios. La aceleración de electrones utilizada para la generación de imágenes fue de 20 kV. En la figura 40, se muestra para comparación solo las imágenes obtenidas con magnificaciones de 5000X.

Las observaciones se hicieron de la siguiente manera:

En la primera columna tenemos a las películas de WO_3 con $500^\circ C$ sin tratamiento electroquímico, en la siguiente columna se muestran con 30 ciclos de voltametría cíclica y en la última columna después de haber sido sometidas a un ataque electroquímico de 1500 ciclos.

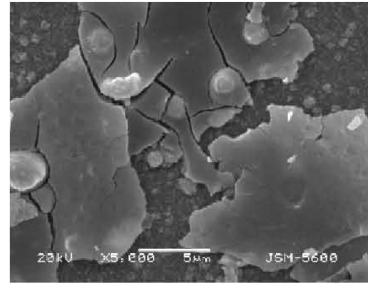
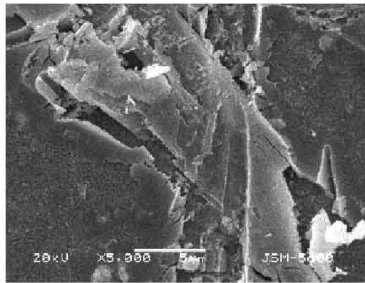
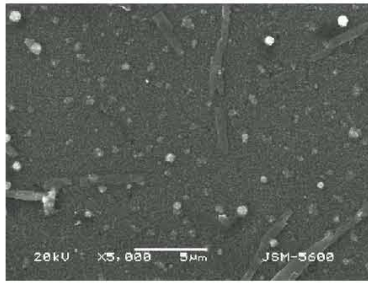
Depósito de óxido de Tungsteno en FTO, Temp. 500 C.

Sin Voltametría Cíclica

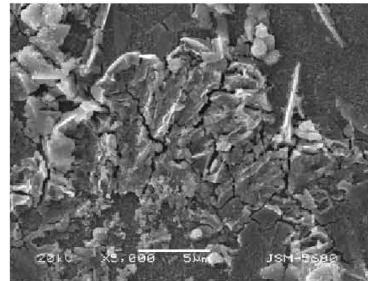
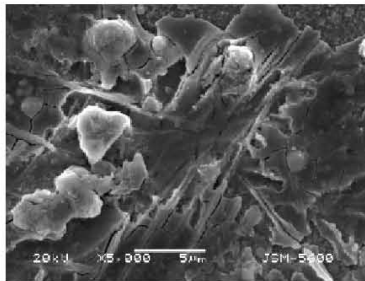
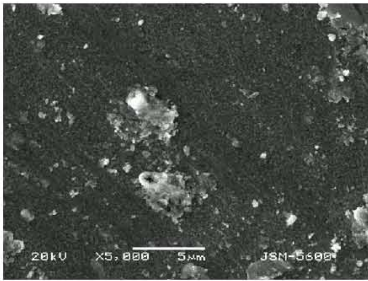
VC con 30 ciclos

VC con 1500 ciclos

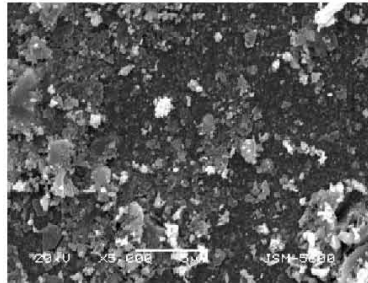
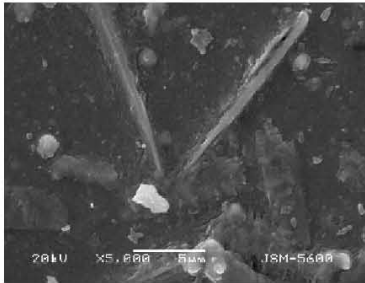
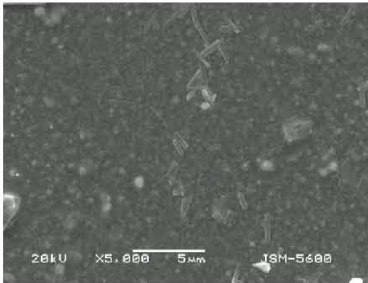
-1360 mV



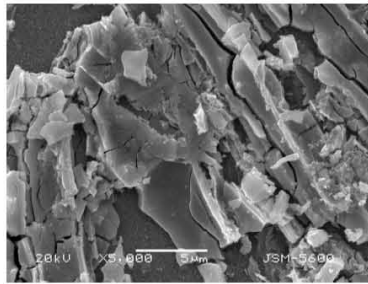
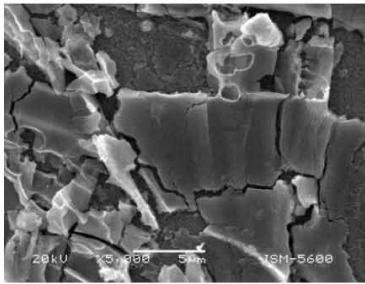
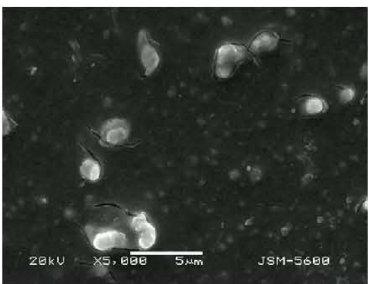
-1410 mV



-1460 mV



-1510 mV



-1560 mV

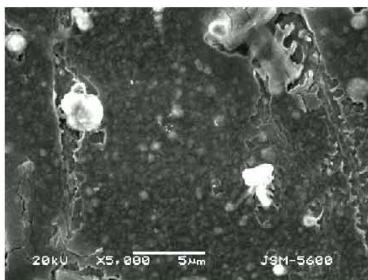
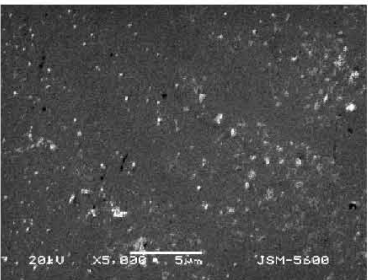


Figura 40. Micrografías de SEM de las películas obtenidas.

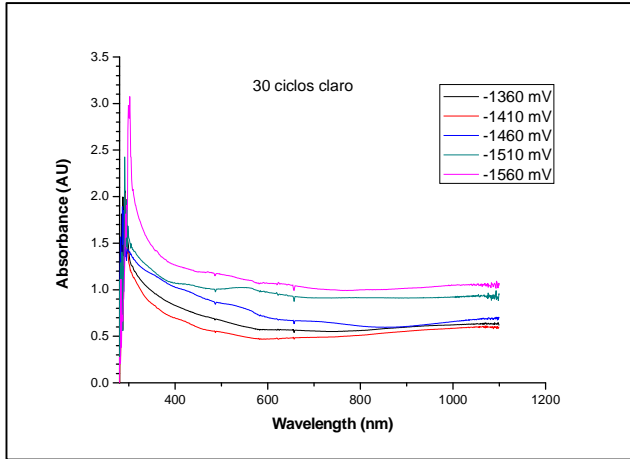
Se observa que la superficie de la película del electrodeposición de WO_3 a un potencial de -1560 mV presenta una mayor homogeneidad en la forma y tamaño de grano sobre toda la superficie del FTO, el resto de los depósitos muestran estructuras no homogéneas sobre esta. Al llevarse a cabo las voltametrías cíclicas se puede ver que a 30 ciclos la película de WO_3 comienza a fracturarse en forma de bloques con una cierta rugosidad. Para 1500 ciclos se observa un deterioro total para las películas de WO_3 ya que deja zonas expuestas de la película de FTO, los bloques que presentaban anteriormente una cierta rugosidad ahora están lisos por el desgaste superficial al cual es sometido durante la voltametría cíclica un claro ejemplo de esto se observa en las micrografías de -1360 y -1510 mV. Para la muestra de -1560 mV el deterioro es menor que el resto de los otros electrodeposiciones.

El deterioro de las películas puede atribuirse a varios factores tales como:

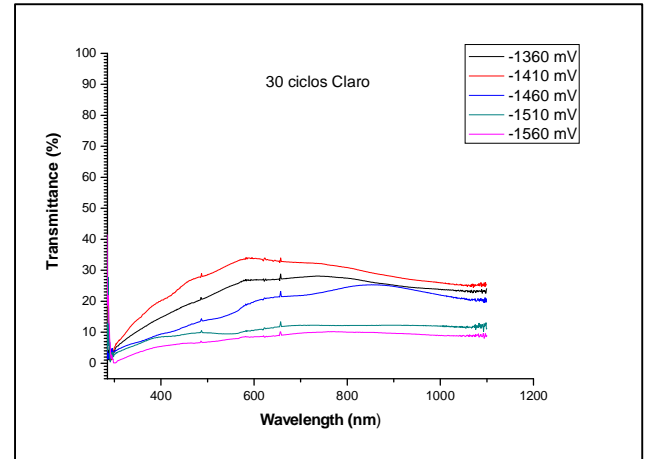
- La continua inserción y extracción de iones en la red cristalina.
- La formación de nuevas especies de óxidos las cuales presentan diferentes estructuras cristalinas, que al estarse formando y reduciendo se inducen y generan esfuerzos, vacancias y tensiones en estas redes, esto se corroboró mediante el uso de las técnicas de difracción de rayos X y de TEM.
- Una velocidad de barrido muy rápida, la cual no permitía que se relajaran los esfuerzos inducidos durante la voltametría cíclica permitiendo una acumulación de estos en la superficie de WO_3 y llevándolos a una pronta ruptura por fatiga.

4.5 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

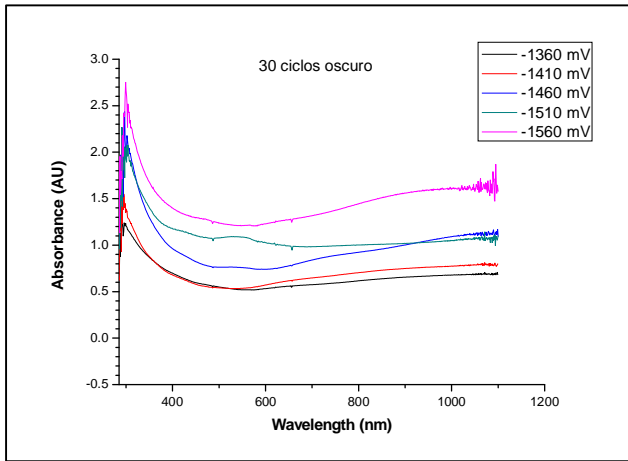
Las propiedades ópticas de las películas de WO_3/FTO se estudiaron por la técnica de espectrofotometría en el intervalo de 200 a 1100 nm. La región específica de interés, para la cual la película electrocromática será utilizada, está contenida en el espectro de longitudes de onda del visible (entre los 400 a 750 nm). Se definirán los estados de coloración cuando la película sea transparente como "fase clara" y de color azul como "fase oscura". En los siguientes gráficos se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de absorbancia y transmitancia de las películas de $\text{WO}_3/\text{FTO}/\text{Vidrio}$ a diferentes potenciales de depósito después de haber sido tratadas por voltametría cíclica a 30 y 1500 ciclos en la fase clara y oscura, con la finalidad de conocer la respuesta electrocromática de las películas.



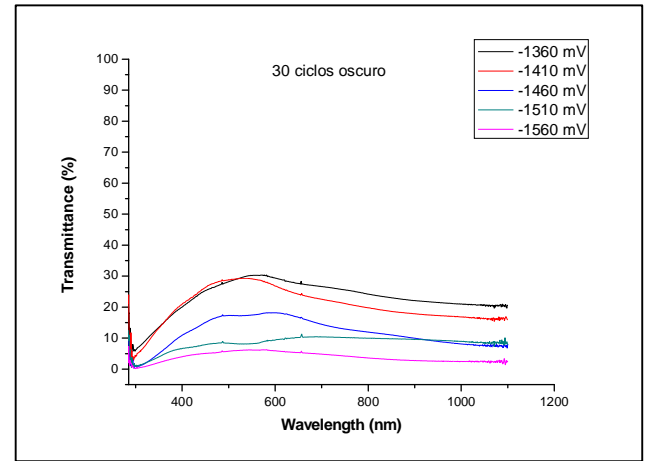
(a)



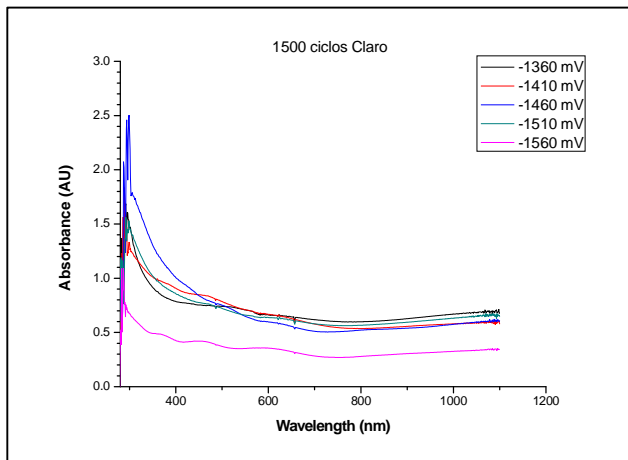
(b)



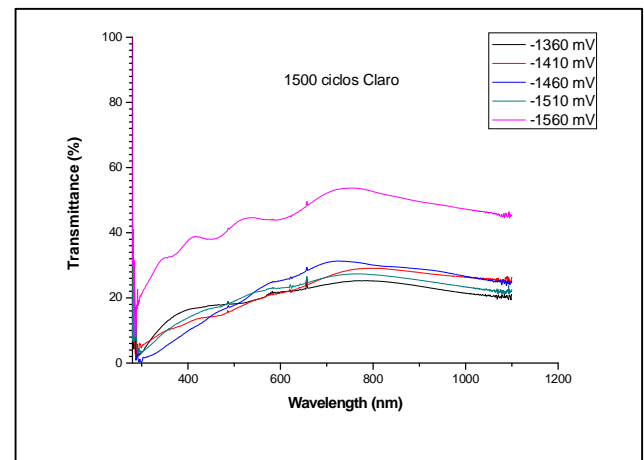
(c)



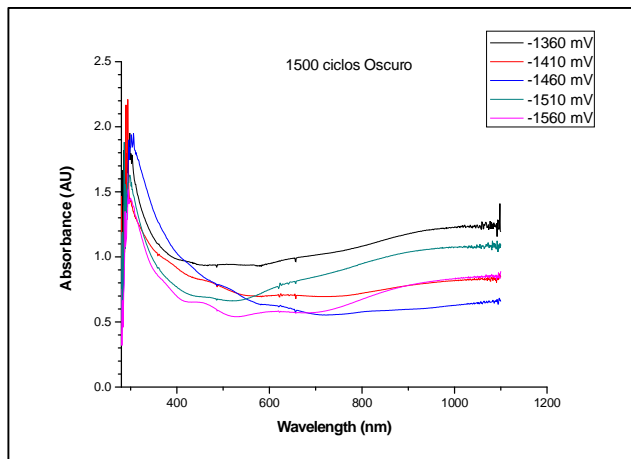
(d)



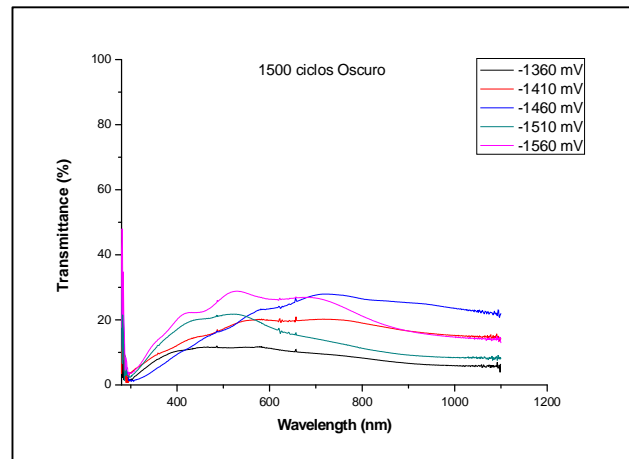
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 41. Espectros de absorbancia 30 ciclos (a) claro, (c) oscuro, 1500 ciclos (e) claro, (g) oscuro y transmitancia 30 ciclos (b) claro, (d) oscuro, 1500 ciclos (f) claro, (h) oscuro.

De las graficas anteriores se puede observar en la longitudes de onda del visible (400 a 750 nm) que para 30 ciclos la película de WO_3 que presenta la transmitancia de mayor valor es el depósito a -1410mV en ambas fases de coloración y con el menor el depósito a -1560mV .

Para 1500 ciclos la película que presenta la mayor transmitancia es el depósito a -1560mV tanto en fase clara como oscura y la menor es el depósito a -1360mV .

Para un análisis cuantitativo se tomaron los valores máximos y mínimos de absorbancia y transmitancia de las graficas anteriores y desarrollamos la siguiente tabla:

Tabla de Transmitancia y absorbancia del WO₃ vía Electrodeposición.

Potenciales mV	Núm. de Ciclos							
	Fase Clara				Fase Oscura			
	30 ciclos		1500 ciclos		30 ciclos		1500 ciclos	
	Abs	Tran	Abs	Trans	Abs	Tran	Abs	Trans
-1360	0.68	29	0.75	26	0.56	30	0.99	12
-1410	0.55	34	0.8	25	0.62	29	0.78	21
-1460	0.86	23	0.76	30	0.78	18	0.78	27
-1510	1.06	13	0.73	27	1.04	11	0.81	22
-1560	1.19	10	0.42	50	1.27	6	0.58	29

Tabla 13. Transmitancia y absorbancia de WO₃ vía Electrodeposición.

Analizando la tabla 13, para la transmitancia a los 30 ciclos se puede observar que el depósito a potencial de -1410mV obtuvo el mayor cambio de valor óptico en fase clara al 34% y en fase oscura al 25%. Mientras que a los 1500 ciclos el depósito de -1560 mV tiene el mayor cambio óptico con un valor de 50 % en la fase clara y 29% en la fase oscura.

Concluyendo, el material electrocrómico que presenta las mejores propiedades ópticas fue el electrodeósito a -1560mV, ya que cubrió el mayor rango de cambio de todos los materiales analizados.

4.6 BRECHA ÓPTICA.

De los valores de transmitancia se extrajeron los datos para graficar y obtener el ancho de banda de los depósitos de WO_3/FTO con temperatura a 500°C , WO_3/FTO a 30 y 1500 ciclos fase clara y oscura.

La brecha óptica (E_g) de la película delgada fue calculada usando la relación de Tauc's, el espesor de la película de FTO es de 500 nm y la película de WO_3 250 nm.

Las películas obtenidas de WO_3/FTO tienen brechas ópticas que están entre 2.4 a 2.9 eV estos valores son similares a los reportados por Susanti [38] que están entre 2.6 a 3 eV.

Se observa un incremento en los valores de la brecha óptica al realizar la voltametría cíclica, esto se puede atribuir al cambio en la estructura cristalina de las películas, aquellas que muestran estructuras iguales tienen brecha óptica similar, también la brecha óptica es más elevada conforme se distorsiona el octaedro del WO_3 . La variación en los valores del band gap en las películas depende del potencial de depósito utilizado, el cual determinó la composición, estructura cristalina y propiedades ópticas de las películas.

4.7 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Las micrografías de las películas de WO_3/FTO tratadas por el método electroquímico obtenidas por AFM con el modo de contacto intermitente, se muestran en a continuación.

Las observaciones se hicieron en la siguiente secuencia:

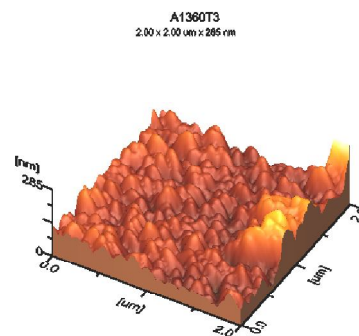
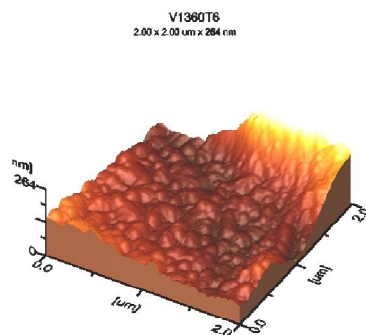
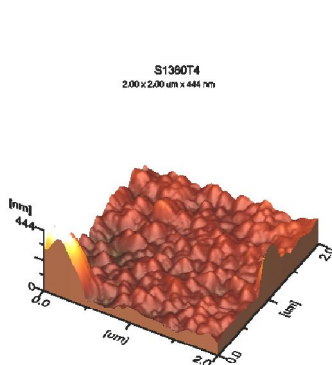
En la primera columna tenemos a las películas de WO_3 con 500°C sin tratamiento electroquímico, en la siguiente columna se muestran con 30 ciclos de voltametría cíclica y en la última columna después de haber sido sometidas a un ataque electroquímico de 1500 ciclos.

FTO/W
Electrodeposición 500 C

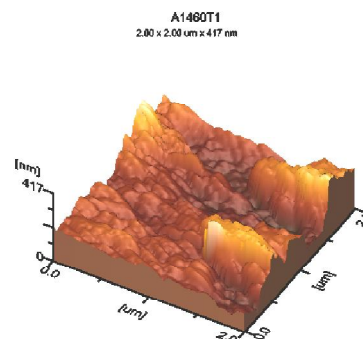
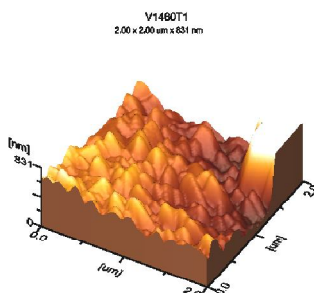
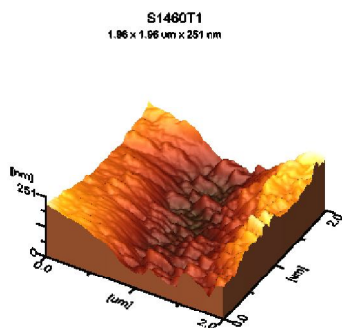
VC 30 ciclos FTO/W
Electrodeposición 500 C

VC 1500 ciclos FTO/W
Electrodeposición 500 C

-1360 mV



-1460 mV



-1560 mV

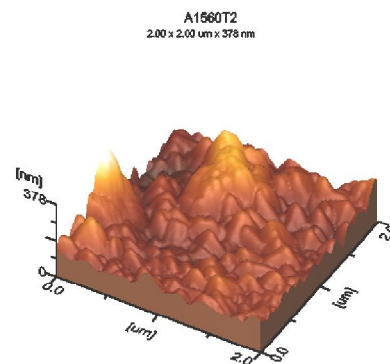
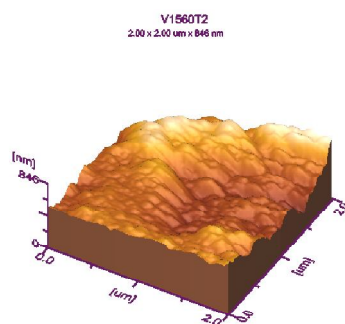
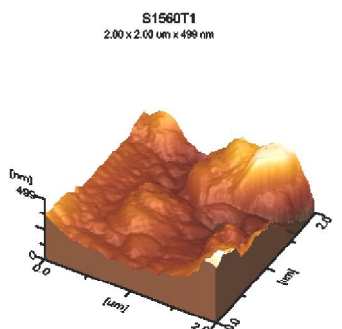


Figura 42. Imágenes de WO_3/FTO obtenidas de fuerza atómica.

Las imágenes de superficie revelan que hay una no homogeneidad en el tamaño y formas de grano de las películas.

A partir de las imágenes anteriores y utilizando el software JEOL WinSPM Process se realizó la medición del tamaño de grano de las diferentes películas, desarrollando la siguiente tabla.

Tabla del Tamaño de grano de las películas electrodepositadas de WO₃/FTO

Tamaño de grano			
Potencial de depósito	sin voltametría cíclica	Voltametría cíclica 30 ciclos	Voltametría cíclica 1500 ciclos
-1360 mV	160 nm	162 nm	164 nm
-1460mV	121 nm	170 nm	185 nm
-1560 mV	117nm	177 nm	189 nm

Tabla 15. Tamaño de grano de las películas electrodepositadas de WO₃/FTO.

Las imágenes de superficie revelan una morfología con formas de granos irregulares, se observa que hay un desgaste de la película y que el tamaño de grano se favorece conforme avanza el número de ciclos. Esto se debe a la migración de los bordes de grano debido la inserción y extracción de cargas.

4.8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Las mediciones eléctricas de las películas se realizarán a temperatura ambiente. La variación de la resistividad (ρ), concentración de portadores(N) y movilidad de portadores (μ) para las diferentes condiciones de depósito se muestran en la Tabla 16.

Tabla de las Propiedades eléctricas de las películas de WO₃ obtenidas por Electrodeposición.

WO ₃ potencial de deposito	Ciclo	ρ X10 ⁻⁴ (Ω cm)	N x 10 ²⁰ (cm ⁻³)	μ cm ² /V s	Conductividad Tipo n
-1360 mV	0	7.12	-4.40	-21.39	
	30	4.73	-5.68	-23.23	
	1500	7.44	-3.44	-24.05	
-1410 mV	0	8.21	-5.80	-13.1	
	30	8.35	-5.57	-13.42	
	1500	8.52	-5.23	-14.01	
-1460 mV	0	7.19	-7.12	-12.18	
	30	7.37	-6.8	-12.44	
	1500	7.9	-5.44	-14.33	
-1510 mV	0	7.98	-4.13	-18.9	
	30	8.79	-4.96	-14.31	
	1500	9.13	-5.26	-11.94	
-1560mV	0	7.46	-8.65	-9.67	
	30	9.83	-6.66	-9.52	
	1500	9.27	-6.41	-10.5	

Tabla 16. Propiedades eléctricas de las películas de WO₃ obtenidas por Electrodeposición.

De la tabla podemos observar que la resistividad (ρ), de manera general aumenta conforme avanza el número de ciclos voltamétricos, esto se puede observar en los voltamogramas ya que a un mayor tratamiento electroquímico existe la aparición de nuevas especies que influye en el aumento de la resistividad.

El potencial que presenta una mayor resistividad es el depositado a -1560mV y la menor resistividad a -1360 mV.

De la misma manera, la movilidad de portadores (μ) de forma general crece debido al aumento en el tamaño de grano y conforme sigue avanzando el tratamiento electroquímico (voltametría cíclica).

Todas las películas presentan conductividad tipo n.

4.9 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION HRTEM

Empleando la técnica de Microscopía de Alta Resolución (HRTEM), se realizarón los estudios de las películas delgadas de WO_3 electrodepositadas.

El propósito fue detectar las diferentes estructuras o fases generadas por la transformación electroquímica a un material electrocrómico para los diferentes depósitos.

Se muestra una serie de micrografías por HRTEM para las diferentes películas electrodepositadas de WO_3 .

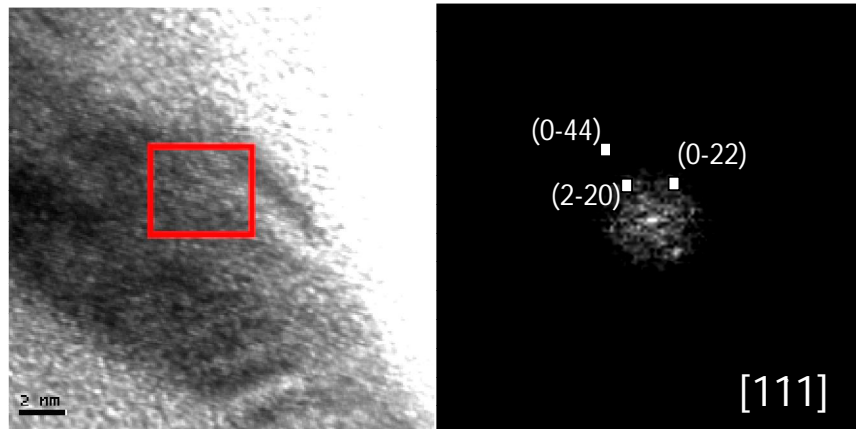


Figura 43. Micrografía de WO_3 electrodepositado a -1360mV sin voltametría cíclica muestra una estructura monoclinica, con dirección de plano $[111]$.

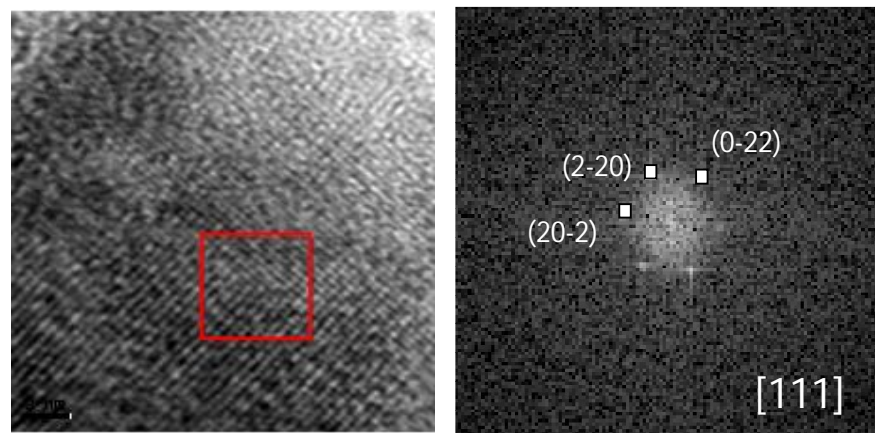


Figura 44. Micrografía de WO_3 electrodepositado a -1460mV sin voltametría cíclica muestra una estructura monoclinica, con dirección de plano $[111]$.

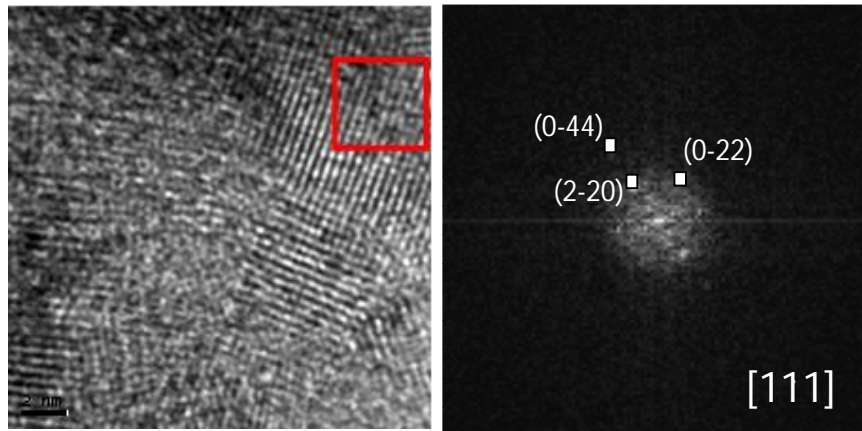


Figura 45. Micrografía de WO_3 electrodepositado a -1560mV sin voltametría cíclica muestra una estructura monoclinica, con dirección de plano [111].

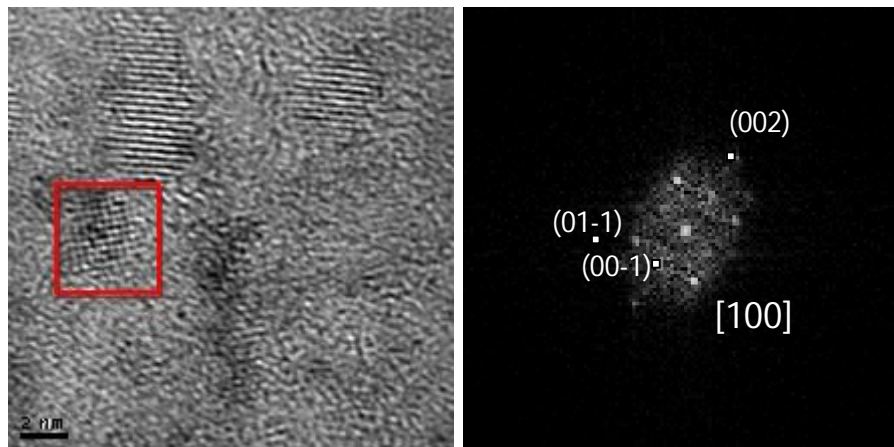


Figura 46. Micrografía de WO_3 electrodepositado a -1360mV con 1500 ciclos de voltametría cíclica muestra una estructura hexagonal, con dirección de plano [100].

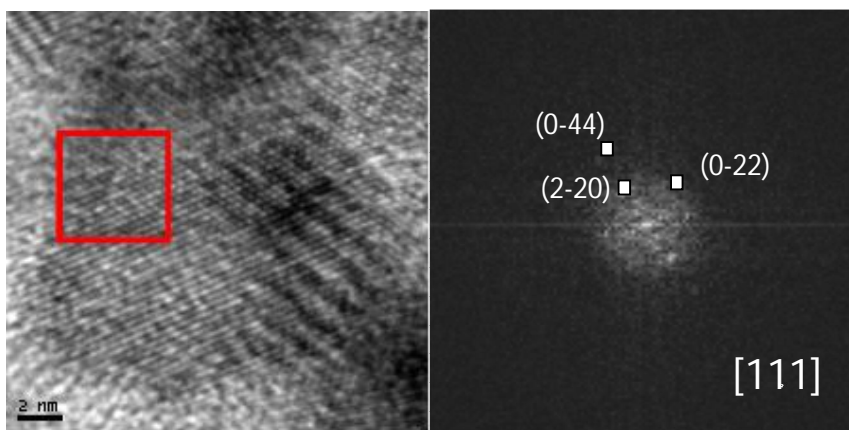


Figura 47. Micrografía de WO_3 electrodepositado a -1460mV con 1500 ciclos de voltametría cíclica muestra una estructura ortorrómbica, con dirección de plano [111].

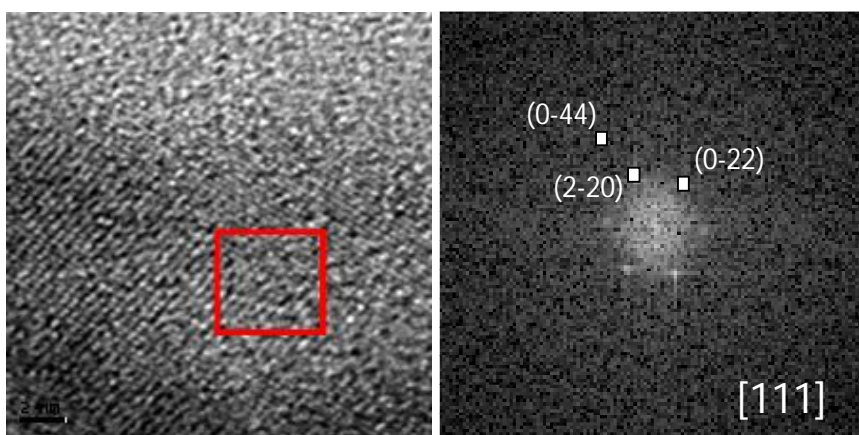


Figura 48. Micrografía de WO_3 electrodepositado a -1560mV con 1500 ciclos de voltametría cíclica muestra una estructura ortorrómbica, con dirección de plano [111].

Tabla de Comparación de estructuras obtenidas por rayos X y TEM de las películas WO_3/FTO .

		TEM	
Potencial de depósito	de	Electrodeposición con Temp. sin voltametría cíclica	Voltametría cíclica 1500 ciclos
-1360 mV		MONOCLINICA	HEXAGONAL
-1460 mV		MONOCLINICA	ORTORROMBICA
-1560 mV		MONOCLINICA	ORTORROMBICA
		DRX	
-1360 mV		WO_3 Monoclínico 043-1035	WO_3 Hexagonal-00-033-1387 WO_3 Ortorrómico 00-020-1324
-1460 mV			WO_3 Hexagonal 00-033-1387 WO_3 Ortorrómico 00-020-1324
-1560 mV			WO_3 Hexagonal 00-033-1387 WO_3 Ortorrómico 00-020-1324 WO_2 Ortorrómico 00-048-1827

Tabla 17. Comparación de estructuras obtenidas por rayos X y TEM de las películas WO_3/FTO .

Se observa que como consecuencia de los procesos de voltametría cíclica se desarrollan cambios de fase en estado sólido. Estas diferencias se pueden asociar a los resultados voltamétricos en donde observamos como la conductividad cambia respecto al número de ciclos a que se somete la muestra, ya que a mayor cristalinidad mayor resistividad, lo cual sugiere la formación de diferentes tipos de estructura o fases electrocromáticas que están presentándose para estas condiciones electroquímicas.

Las micrografías muestran una evolución de la estructura inicial antes de ser tratada electroquímicamente y como esta va cambiando su configuración a medida en que aparece el fenómeno electroquímico.

Los patrones de difracción de las películas WO_3/FTO corresponden a la estructura monoclinica para los depósitos a 500°C y sin tratamiento electroquímico, hexagonal y ortorrómbica para los 1500 ciclos de tratamientos electroquímicos estas estructuras son iguales que los obtenidos por difracción de rayos X, Las distancias halladas coinciden notablemente con las estructuras reportadas en la tarjeta 043-1035 para la monoclinica, 033-1387 para la hexagonal y 020-1324 para la ortorrómbica.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

1. Se logró obtener WO_3 a partir de una solución de Na_2WO_4 sin agregar H_2O_2 ya que en ningún trabajo anterior era posible realizar el electrodeposito sin la adición en la solución de este. Con esta nueva metodología se depositó una película homogénea sobre una película conductora la cual sirvió para obtener un material electrocrómico.
2. Se encontró que conforme se aumenta el potencial de electrodeposito el material no experimenta cambios estructurales presentando una estructura monoclinica en todos los casos.
3. Para las películas depositadas a los diferentes potenciales, las películas mostraron una textura homogénea, transmitancia y resistividad similar.
4. Durante los tratamientos electroquímicos específicos (30 y 1500 ciclos) se provocan cambios estructurales de una estructura monoclinica a estructuras hexagonal y ortorrómbica. Se detectaron cambios morfológicos y topológicos, las películas muestran variaciones en la textura y en los tamaños de las partículas, la transmitancia fue aumentando y la película se fue haciendo más resistiva.
5. Se encontró que conforme aumentaba la voltametría a 1500 ciclos la fase estructural inicial (monoclinica) cambiaba a distintas fases: la hexagonal y la ortorrómbica prevaleciendo la estructura ortorrómbica, esto se corrobora con la caracterización de rayos X y TEM.
6. La mejor película electrocrómica es la depositada a un potencial de -1560mV ya que se requiere menor corriente para volverla electrocrómica, se

mantiene mas homogénea durante el paso de ciclos de la voltametría teniendo un coeficiente de difusión promedio el cual al no ser el mas alto no fragiliza tanto la película presentando un menor desgaste, y presenta el mejor rango de coloración (oscuro-claro) entre las películas electrodepositadas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Edinton J. W. "Practical Electron Microscopy in Materials Science", MacMillan, New York, (1975).
- 2 Granqvist C. G. y Niklasson G. A. Thin Film Technology, (Compendium Chalmers University of Technology, Sweden), 1990.
- 3 Olivia P., Leonardi J. J., Powers Source, **8**, (1982), 229.
- 4 E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, L. Chopra, J. Appl. Phys., **53**, 3, (1982), 1615.
- 5 Malik, "Transparent Conducting Metal Oxide Semiconductor films", Technology, characterization and Applications in optoelectronics devices, microelectrónica INAOE (2001).
- 6 C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. **14**, (1979), 109.
- 7 C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. **14**, (1979), 163.
- 8 Granqvist C. G, Springer Proceeding in Physics, **62**, (1992), 237.
- 9 E. O. Brimm, J. C. Branntley, J. Am. Chem. Soc., **73**, (1951), 5427.
- 10 Granqvist C. G, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Ed. Elsevier, (1995).
- 11 Granqvist C. G, In Physic of Non Conventional Energy Sources and Materials Science for Energy ed. Furlan G., Nobili D.,Sayingh A. M. and Seraphin B. O. (World Scientific, Singapore).
- 12 Carpenter, M. K., Cornel R. S., Corrigan D. A., Solar Energy Mater. **16**, (1987), 333.
- 13 Estrada W., Tesis Fac. Ciencias U. N. I. Doctorado en Física, Perú. (1990).
- 14 Fantini M., Goroestein A. Solar Energy Mater., **16**, (1987), 487.
- 15 Duffie J., Beckman W, Solar Energy Thermal Processes, (1974).
- 16 B.K. Deb, Appl. Opt, Suppl., **3**, (1969), 192.
- 17 Craingen D. Mackintosh A, Hickman, Colbow K., J. Electrochem. Soc. **133**, (1986), 1529.
- 18 J. Zhang, S. A. Wessel and Colbow K., Thin Solid Film, **185**, (1990), 265.
- 19 Y.G. Wu, G.M. Wu, X.Y. Ni, X. Wu, Solar Energy Materials & solar Cell, **63**, (2000), 217.
- 20 Granqvist C. G, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Ed. Elsevier, (1995).
- 21 E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, L. Chopra, J. Appl. Phys., **53**, 3, (1982), 1615.
- 22 Malik, "Transparent Conducting Metal Oxide Semiconductor films", Technology, characterization and Applications in optoelectronics devices, microelectrónica INAOE (2001).

- 23 A Rougier, K Sauvet, L Sauques - Ionics, 2008 .
- 24 R. Sivakumara, A. Moses Ezhil Rajb, B. Subramaniam, M. Jayachandran, D.C. Trivedic, C. Sanjeevirajaa, 2003.
- 25 K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 26 Yu. S. Krasnov, G. Ya. Kolbasov, V. N. Zaichenko, 2006, published in Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2006, Vol. 79, No. 2, pp. 251_256
- 27 O. Bohnke, M. Rezaei, Solar Energy Materials & Solar Cell, **25**,(1992), 361.
- 28 B. Vuillemin, O. Bohnke, Solid State Ionics, **68**, (1994),257.
- 29 O.Bohnke, C.Bohnke, Donnadiou, Davazoglou, J. Appl. Electrochem, **18**, (1988), 447.
- 30 A. Antonia, T. Polichetti, M. L. Addonizio, S. Aprea, Thin Solid Films, **354**, (1999), 73.
- 31 János L. Lábár, Proceedings of EUREM **12**, (2000), 1379.
- 32 Arturo I. Martínez, Dwight R. Acosta, "Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO-SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Film.
- 33 M. Rezaei, O. Bohnke, J. Pagetti, Display **8**, (1986), 119.
- 34 P.S. Patil, S.B. Nikam, L.D. Kadam, Materials Chemistry and Physics, **69**, (2001), 77.
- 35 R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., **36**, (1964), 706.
- 36 R. A. Batchelor, M.S. Burdis, J.R. Siddle, J. Electrochem.Soc., **143**, (1996), 1050.
- 37 J. P. Randin, R. Viennet, J. Electrochem. Soc., 129, (1982), 2349.
- 38 Diah Susanti 1, Stefanus Haryo N1, Hasnan Nisfu1, Front. Chem. Sci. Eng. 2012, 6(4): 371–380.
- 39 Ahalapitiya H. Jayatissa and Shih-Te Cheng, MA1, IEEE-nano, (2002), 25.
- 40 M. Deepa, A.K. Srivastava, S. Singh, and S.A. Agnihotri journals.cambridge (2004).