



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**"SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE WO_3
PURO Y DOPADO CON Re SINTETIZADOS A PARTIR DE ROCÍO PIROLÍTICO
NEUMÁTICO"**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JÉSICA ORTIZ GARCÍA

Tutor:

Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro

Instituto de Física (IFUNAM)

Comité tutor:

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Dra. Margarita Rivera Hernández



Instituto de Física (IFUNAM)
Ciudad de México, Febrero 2024





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*A mi familia:
Mis padres y hermanos
A mi amor:
Howard Díaz
¡Gracias por todo!*

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer al Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro por su apoyo, comentarios guía y todas las facilidades que me otorgó para poder llevar a cabo este trabajo.

Al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala por su amistad y apoyo en todas las fases de este proyecto, desde el montaje del equipo de rocío pirolítico hasta utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del LCM en el IF-UNAM y por su gran ayuda en el trabajo de laboratorio, realización de esta tesis y publicación de artículos.

A todo el equipo del LCM por su apoyo en la preparación y visualización de muestras:

Dr. Samuel Tehuacanero por su apoyo en el registro de sesiones y en el uso del microscopio electrónico de barrido 5600

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

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

M. en C. Manuel Aguilar Franco por su apoyo prestado para el análisis e indexación de los espectros de rayos X.

Al laboratorio de rayos X del IFUNAM, al Técnico académico Antonio Morales Espino.

Al laboratorio de XPS y al Fis. Lázaro Huerta por su apoyo en la obtención y análisis de espectros.

Un especial agradecimiento a la Dra. Margarita Rivera y al Dr. Epifanio Cruz por formar parte de mi comité tutor, guiar y supervisar el progreso y desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales: Dra. Alicia Negrón, Dra. Margarita Rivera, Dra. Ana Leticia Osorio, Dra. Montserrat Bizarro y al Dr. Alfonso García por sus correcciones, y observaciones que me ayudaron a mejorar este trabajo de investigación.

Al CONAHCyT por la beca otorgada durante mis estudios con número de CVU 736106.

Tabla de contenido

Resumen	8
Abstract	9
Introducción	10
Planteamiento del problema y justificación	13
Objetivos	14
Objetivo general.....	14
Objetivos particulares.....	14
Hipótesis	15
Capítulo 1 Materiales electrocrómicos	16
1.1. Electrochromismo (Definición e historia).....	16
1.2. Parámetros electrocrómicos.....	19
Eficiencia de coloración (EC):.....	19
Modulación óptica ($\Delta\%T$):.....	20
Tiempo de cambio:	20
Durabilidad:.....	20
Memoria electrocrómica:	20
1.3. Materiales electrocrómicos	20
1.4. Dispositivos electrocrómicos.....	22
1.5. Trióxido de tungsteno WO_3	23
1.6. Trióxido de tungsteno dopado	26
1.7. Difusión de iones en películas electrocrómicas y rejuvenecimiento	28
Capítulo 2 Técnicas y caracterización	30
2.1. Rocío pirolítico	30

2.2.	Filmetrics.....	32
2.3.	Voltamperometría Cíclica.....	32
2.4.	UV-Vis.....	35
2.5.	Caracterización Eléctrica.....	39
2.5.1.	Van der Pauw	39
2.5.2.	Efecto Hall.....	40
2.6.	Difracción de Rayos X	41
2.7.	Microscopía electrónica.....	42
2.7.1.	Microscopía electrónica de Barrido	42
2.7.2.	Microscopía electrónica de transmisión.....	43
Capítulo 3 Métodos experimentales		46
3.1.	Preparación de sustratos.....	46
3.2.	Preparación de muestras	47
3.2.1.	Óxido de estaño dopado con flúor (FTO)	47
3.2.2	Trióxido de Tungsteno (WO ₃) puro y dopado.....	48
Capítulo 4 Resultados y discusión		50
4.1.	Película conductora transparente (FTO)	50
4.2.	Película electrocrómica (WO ₃) Selección y ajuste de parámetros de depósito ..	58
4.2.1.	Síntesis de películas delgadas de WO ₃ : Evaluación de la temperatura de depósito.....	58
4.2.2	Caracterización de películas delgadas de WO ₃ depositadas a diferentes temperaturas	59
4.2.3.	Influencia de la temperatura de depósito en películas delgadas de WO ₃	65
4.2.4.	Síntesis de películas delgadas de WO ₃ : Evaluación de la concentración del precursor.....	67

4.2.5. Caracterización de películas delgadas de WO ₃ depositadas a diferentes concentraciones.....	68
4.2.6. Influencia de la concentración de precursor en películas delgadas de WO ₃	77
4.2.7. Síntesis de películas delgadas de WO ₃ : Evaluación del volumen del precursor.....	79
4.2.8. Caracterización de películas delgadas de WO ₃ depositadas a diferentes volúmenes.....	80
4.2.9. Influencia del volumen de precursor en el depósito de películas delgadas de WO ₃	87
4.3. Películas electrocrómicas de alta durabilidad.....	90
4.3.1. Síntesis de películas delgadas de WO ₃ : Películas electrocrómicas de alta durabilidad.....	90
4.3.2. Caracterización de películas delgadas de WO ₃ : Películas electrocrómicas de alta durabilidad.....	91
4.3.3. Propiedades electrocrómicas.....	97
4.3.4. Análisis de propiedades electrocrómicas de películas electrocrómicas de alta durabilidad de WO ₃ sintetizadas por rocío pirolítico neumático.....	103
4.4. Rejuvenecimiento de películas electrocrómicas.....	105
4.5 Película electrocrómica WO ₃ :Re.....	110
4.5.1. Síntesis de películas delgadas de WO ₃ dopadas con Re.....	110
4.5.2 Caracterización de películas delgadas de WO ₃ :Re.....	110
4.5.3. Influencia del dopaje con Re en películas electrocrómicas de WO ₃	128
Capítulo 5 Conclusiones.....	130
Películas de WO ₃	130
Películas de WO ₃ dopadas con Re.....	131
Referencias.....	133

Artículo **143**

Resumen

En el contexto de esta tesis de doctorado, se llevó a cabo la síntesis de películas electrocrómicas de WO_3 , tanto puras como dopadas con Re, utilizando como sustratos películas delgadas de FTO también sintetizadas en este trabajo.

Las películas de WO_3 puro mostraron propiedades electrocrómicas interesantes, exhibiendo una estabilidad en el cambio entre estados transparentes y coloreados de hasta 15000 ciclos. Estos cambios entre estados fueron estudiados mediante voltamperometría cíclica, utilizando H_2SO_4 como electrolito; se encontró que el comportamiento electroquímico de las películas presentaba un excepcional nivel de difusión de iones H^+ .

Por otro lado, las películas dopadas con Re se sintetizaron en concentraciones de 2, 4, 6, 10, 20 y 30% de renio. Se observó que las características electrocrómicas mejoraban en los dopajes más bajos (2, 4 y 6%), mientras que, para los dopajes más altos, el comportamiento electrocrómico se reducía significativamente.

Todas las películas fueron sometidas a una exhaustiva caracterización analizando sus características morfológicas, eléctricas y estructurales utilizando diversas técnicas, incluyendo Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, Espectroscopía de UV-Vis, Van Der Pauw y Difracción de Rayos X.

Tomando en cuenta lo anterior el presente trabajo proporciona una comprensión detallada de las propiedades electrocrómicas de las películas de WO_3 puro y dopado con Re en diferentes concentraciones, lo que puede tener implicaciones significativas para el desarrollo de dispositivos electrocrómicos con aplicaciones prácticas.

Abstract

In the context of this doctoral thesis, we conducted the synthesis of electrochromic films of both pure WO_3 and WO_3 doped with Re, using as substrates FTO thin films also synthesized in this work.

The pure WO_3 films exhibited intriguing electrochromic properties, demonstrating stability in switching between transparent and colored states for up to 15,000 cycles. These transitions were studied through cyclic voltammetry experiments, employing H_2SO_4 as the electrolyte; the electrochemical behavior of the films showed an exceptional level of H^+ ion diffusion.

On the other hand, the Re-doped films were synthesized at concentrations of 2, 4, 6, 10, 20, and 30% of rhenium. It was observed that the electrochromic characteristics improved at lower doping levels (2, 4, and 6%), while at higher doping levels, the electrochromic behavior significantly diminished.

All the films underwent a thorough characterization, analyzing their morphological, electrical, and structural properties using various techniques, including Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, UV-Vis Spectroscopy, Van der Pauw method, and X-ray Diffraction.

Considering the above, the present work provides a detailed understanding of the electrochromic properties of both pure WO_3 and Re-doped WO_3 films at different concentrations, which could have significant implications for the development of electrochromic devices with practical applications.

Introducción

En los últimos años, el calentamiento global se ha acelerado seriamente debido a la quema de combustibles para la generación de energía.^[1] A nivel mundial el consumo energético por parte de edificios y zonas residenciales representa el 40 % de la energía generada total,^[2] mientras que, en México, el consumo de energía que representan las edificaciones se encuentra entre un 18 y un 20 % de la energía total que se produce en el país.^[3]

En consecuencia, en México se ha visto un crecimiento en la demanda energética para confort (aire acondicionado), en tan solo 4 años el uso de electricidad para el confort térmico aumentó más del 50% en zonas de clima cálido, lo que representa un 63% de la población que vive en estas zonas del país.^[4]

Tomando en cuenta lo anterior, encontramos en las edificaciones un gran potencial para el desarrollo de métodos que permitan reducir el consumo energético, sin comprometer el nivel de las condiciones de confort en edificios y viviendas.^[5]

Una solución al problema anterior es el uso de ventanas inteligentes, las cuales permiten reducir el consumo de energía necesaria para calefacción y aire acondicionado.

Un estudio realizado por Sekhar^[6] indicó que las ventanas inteligentes tienen el potencial de ahorrar entre el 70-80 % el consumo de electricidad, y en resultado a esto, reducir alrededor del 20 % las emisiones de CO₂, SO₂ y NO_x en un edificio de 20 pisos.

Las ventanas inteligentes tienen como componentes activos materiales electrocrómicos en forma de películas delgadas, las cuales controlan dinámicamente la transmitancia de la irradiación solar mediante el cambio reversible entre un estado transparente y un estado coloreado.^[7]

En esencia el electrocromismo es el cambio de las propiedades ópticas de un material cuando se le aplica una diferencia de potencial, a partir de esta diferencia de potencial se lleva a cabo la inserción y extracción de cargas dentro del material lo que provoca los cambios ópticos en el mismo.^[8]

Con base en estos fundamentos un dispositivo electrocrómico se compone de múltiples capas, que consisten en una película electrocrómica, una capa de electrolito y una película de almacenamiento de iones, que se encuentran entre dos películas de un conductor transparente.^[9]

El mecanismo electrocrómico se da cuando a partir de una diferencia de potencial se introducen iones provenientes del electrolito a la película electrocrómica, provocando un contraflujo de electrones proporcionados por el conductor transparente que se encargan de balancear la carga. Estos electrones permanecerán en la película electrocrómica, mientras los iones se encuentren provocando un cambio persistente de las propiedades ópticas.^[10]

Existen varios parámetros que se pueden medir para comprobar la eficiencia de los dispositivos electrocrómicos, como el tiempo de cambio, eficiencia de coloración, memoria electrocrómica y durabilidad.^[11] Entre estos, la durabilidad del dispositivo podría considerarse el parámetro más importante pues representa la cantidad de ciclos de coloreado-decoloración que el material puede soportar antes de que presente un grado significativo de degradación.^[12]

Se pueden identificar varias razones por las cuales se pueden ver afectadas las propiedades electrocrómicas de un dispositivo, entre las cuales se incluyen factores como los electrodos conductores, el electrólito o las capas electrocrómicas.^[13]

Por consiguiente, el enfoque actual en la investigación de materiales electrocrómicos se centra en la búsqueda de metodologías que permitan extender su vida útil, mejorando las características de estos factores, ya sea en conjunto o por separado.

El óxido de tungsteno es uno de los materiales electrocrómicos más estudiados, presenta coloración catódica, lo que quiere decir que a potenciales negativos se presenta coloración y a potenciales positivos la película se decolora o regresa a su estado transparente.^[14]

Las películas de WO_3 pueden prepararse por varios métodos como por ejemplo depósito químico de vapor,^[15] sol-gel,^[16] rocío pirolítico,^[17] erosión catódica,^[18] entre otros.

Por otro lado, el trióxido de tungsteno presenta polimorfismo complejo, que lo hace un material interesante para estudios teóricos y de aplicación,^[19] su estructura base se puede identificar como un octaedro de vértices compartidos con una estructura tipo ReO_3 . Entre las diversas estructuras de fase del óxido de tungsteno, la red puede formar estructuras abiertas que consisten en túneles trigonales, cuadrangulares, pentagonales y hexagonales. Estos intersticios hacen que el óxido de tungsteno sea un buen anfitrión para el resguardo y difusión de iones.^[20]

Las películas delgadas de WO_3 son incoloras cuando todos los sitios de tungsteno se encuentran en estado de oxidación W^{6+} , cuando se lleva a cabo la reacción electroquímica debido a la inserción de cationes univalentes (H^+ o un ion de metal alcalino como Li^+ , Na^+ o K^+) y de electrones compensadores de carga, se generan sitios de W^{5+} , lo anterior, da como resultado el efecto electrocrómico en donde el material cambia de transparente a un color azul intenso.^[21]

Planteamiento del problema y justificación

Como se ha mencionado en la introducción, uno de los retos en la obtención de materiales electrocrómicos con aplicación en ventanas inteligentes es asegurar la durabilidad de la película ya que estos dispositivos deben asegurar una vida útil de al menos 20 años^[12]

Un método que ha mostrado eficiencia para alargar la durabilidad de los materiales electrocrómicos es la inserción de dopantes que mejoren la movilidad de cargas dentro del material.^[17]

En este trabajo, nos hemos interesado en estudiar las propiedades electrocrómicas de películas de WO_3 puras y dopadas con renio, ya que, hasta ahora, dicha configuración no ha sido investigada.

El ReO_3 (que no presenta propiedades electrocrómicas) y el WO_3 tienen una estructura cristalina similar,^[22] además, los radios iónicos del Re^{6+} y del W^{6+} son muy parecidos,^[23] por lo que se puede pensar que es posible insertar átomos de Re en la estructura del WO_3 . Lo anterior, podría mejorar las propiedades físicas y químicas del material, sin afectar significativamente su estructura cristalina inicial.

Por otro lado, estudios referentes a la inserción y extracción de cargas en los materiales electrocrómicos, han encontrado que la degradación de estos materiales puede asociarse a iones atrapados dentro de la red del material.^[24]

Debido a esto últimamente se ha explorado la posibilidad del rejuvenecimiento de películas electrocrómicas sintetizadas por medio de erosión catódica también conocido como sputtering, permitiendo alargar su tiempo de vida útil.^{[25], [26]}

Por esta razón, en este proyecto también se planteó el estudio del rejuvenecimiento de películas electrocrómicas de WO_3 sintetizadas por medio de rocío pirolítico neumático.

El rocío pirolítico neumático es un método de depósito que presenta ciertas ventajas sobre el de erosión catódica, como por ejemplo el hecho de que no necesita una atmósfera controlada ni vacío,^[27] además no requiere equipos complicados y se puede transferir fácilmente a los procesos de fabricación de la industria a gran escala.^[28]

Objetivos

Objetivo general

- Sintetizar películas delgadas de WO_3 puras y dopadas con Re a partir de rocío pirolítico neumático aptas para ser sometidas a numerosos ciclos de inserción y extracción de cargas que degraden sus propiedades electrocrómicas.

Objetivos particulares

- Fijar las condiciones experimentales para la obtención de películas electrocrómicas puras y dopadas con renio de alta durabilidad.
- Estudiar el comportamiento electrocrómico de los materiales obtenidos.
- Caracterizar amplia y sistemáticamente las propiedades ópticas, morfológicas, y estructurales de los materiales sintetizados.
- Determinar la correlación entre las estructuras obtenidas, condiciones de síntesis y propiedades electrocrómicas.
- Establecer la cantidad de dopaje ideal para mejorar el desempeño electrocrómico de las películas.
- Definir las condiciones experimentales que permitan obtener el rejuvenecimiento de las películas puras y dopadas.

Hipótesis

Se espera que el dopaje de películas de WO_3 con renio conduzca a una mejora significativa en las propiedades electrocrómicas, específicamente la durabilidad. Se anticipa que esta mejora se logrará mediante la mejora en la difusión de iones H^+ dentro de la película, en comparación con las películas de WO_3 puro.

Capítulo 1 Materiales electrocrómicos

1.1. Electrochromismo (Definición e historia)

El electrocromismo se define como un cambio reversible y persistente en las propiedades ópticas (absorbancia, transmitancia y reflectancia) de un material en el cual se lleva a cabo la inserción-extracción de pequeños iones y electrones, en respuesta a un potencial externo aplicado, que provoca la oxidación o reducción del material. (Fig. 1).^{[29], [30], [31]}

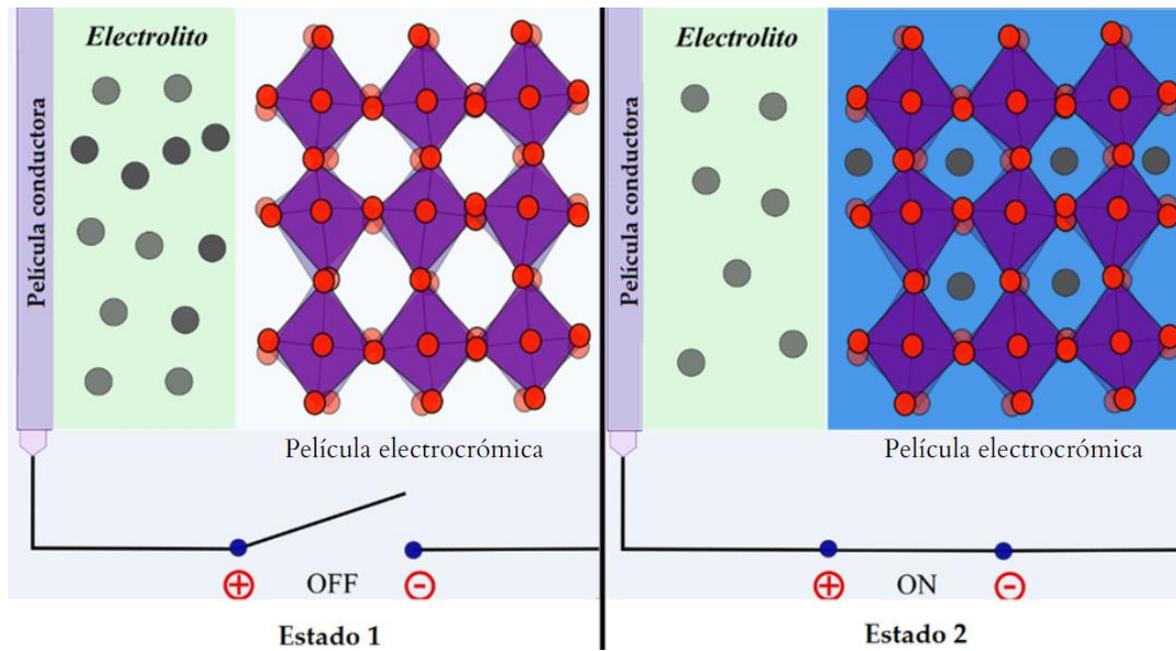


Fig. 1 Diagrama representativo del efecto electrocrómico

Esta inserción de iones y electrones causa la formación de centros de color en el material lo que afecta la absorción óptica principalmente en la región visible,^[32] ya que se producen cambios químicos y estructurales en el material que modifican la estructura electrónica del mismo, generando nuevos niveles energéticos electrónicos ocupados o desocupados, lo que permite que aquellas longitudes de onda cuya energía coincide con el hueco o gap entre un nivel electrónico ocupado y uno desocupado sean

absorbidas, provocando las correspondientes transiciones electrónicas, y por lo tanto, modificando el color del material.^{[33], [34]}

La primera observación del electrocromismo se remonta al siglo XIX, cuando Berzelius publicó el cambio de color en el trióxido de tungsteno ligeramente calentado a partir de su reducción, causada al hacerse pasar a través del material una corriente de gas hidrógeno cambiando de un color amarillo pálido a un compuesto azul.^[19]

De manera similar Whöler^[35] en 1824 publicó una reducción utilizando sodio metálico y obteniendo un material con una apariencia “dorada”, lo que ahora comúnmente referimos como “bronce de tungsteno”.^[10]

Más adelante se desarrolló un proceso que consiste en impregnar un soporte de papel con sales de hierro para posteriormente ser utilizado en impresión de contacto^[36], conocido como cianotipia en un proceso fotocrómico^[37], el cual se basa en la sensibilización a la luz que presentan el citrato férrico amónico y el ferricianuro potásico al mezclarse. Durante la exposición a los UV una porción del citrato férrico amónico se reduce a sales ferrosas y una parte del ferricianuro pasa a ferrocianuro ferroso, mostrando una imagen gracias a la formación de un compuesto de coordinación denominado azul de Prusia, $Fe_7(CN)_{18}(H_2O)_x$ donde x es un valor que va de 14 a 16.

Este principio se vería aplicado en el electrocromismo en 1843 con la patente de una transmisión de fax que dependía de la generación del azul de Prusia.^[38]

Sin embargo, no fue hasta un siglo después que se tuvo el primer indicio de un dispositivo electrocrómico como tal; presentado por Smith^[39] en una patente acerca de la electro-generación de yodo molecular a partir del ion yoduro, donde el I_2 lleva a cabo la oxidación química de un precursor de tinte, que forma un color brillante.

A pesar de esto el electrocromismo siguió siendo objeto de estudio principalmente en óxidos de tungsteno; Kobosew and Nekrassow^[40] encontraron que los polvos de óxido de tungsteno podían tomar coloración azul cuando se sometían a una reducción electroquímica en una disolución ácida, pero no fue hasta 1942 que Talmey^[41] utilizó este principio patentando un “papel de registro electrolítico” en el que se permitía el grabado, por ejemplo de imágenes, sobre papel sensible por medios electroquímicos.

Una década después se retomaría el estudio de los “bronces de tungsteno”, cuando Brimm, publicó un trabajo en el cual se reportaban cambios de color reversibles en compuestos de: Na_xWO_3 , K_xWO_3 y $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$, inmersos en una disolución de ácido sulfúrico;^[42] sin embargo el primero en describir claramente el efecto electrocrómico fue Kraus en un reporte de laboratorio^[43], ^[44] donde indica el cambio de color en películas delgadas de WO_3 sumergidas en H_2SO_4 ; lamentablemente este trabajo nunca llegó a ser publicado.

Ya con estos antecedentes estableciendo el camino el inicio del estudio del electrocromismo como tal se considera a partir de los años 60, cuando Platt acuñó el término “electrocromismo” para describir el cambio en los espectros de absorción y emisión de ciertos colorantes disueltos en solventes orgánicos, tras la aplicación de un campo eléctrico fuerte.^[45] En estas mismas fechas Zaromb^[46,47] propondría por primera vez el uso del fenómeno electrocrómico como una "base viable para una pantalla".

A partir de 1965 comienza el interés en la modificación de las propiedades ópticas en óxidos metálicos al aplicar una diferencia de potencial,^[48] sin embargo a pesar de tener hasta ahora una numerosa cantidad de antecedentes, el “mérito” por el descubrimiento del electrocromismo en óxidos metálicos se le asigna a Deb^[49], quien en 1969 mientras trabajaba para la American Cyanamide Corporation refirió el electrocromismo no únicamente al cambio de colores en el espectro visible, sino también al cambio en el infrarrojo cercano, en el IR térmico y en regiones de microondas. Además, propuso la teoría de vacancias de oxígeno y sugirió que el color surgía de los centros-F.^[50]

Un par de años adelante Faughnan publicó que el WO_3 presentaba electrocromismo reversible mientras se encontraba inmerso en H_2SO_4 en disolución acuosa^[51], y analizó la velocidad en el cambio de coloración, estableciendo un modelo pionero que hasta la fecha es relevante.^[52], ^[53]

Hasta ahora el efecto electrocrómico en materiales inorgánicos se había observado utilizando el H^+ como ion dentro del material electrocrómico, la primera descripción de la inserción reversible del ion litio en WO_3 la reveló Mohapatra en los laboratorios Bell, en 1978.^[54]

Al tiempo en el que Deb trabajaba con el WO_3 diferentes empresas buscaban la explotación comercial del principio electrocrómico, entre ellas Philips,^[55,56] Imperial Chemical Industries (ICI)^[57] Texas Instruments^[58] y por último IBM con numerosas aportaciones.^{[59], [60], [61]}

A lo largo de los años 80 se da la aceptación del electrocromismo como una tecnología útil para lograr una mayor eficiencia energética en edificios^{[62], [63]} estableciendo por primera vez el concepto de “ventanas inteligentes”,^[64] las cuales contarían con características de transmitancia variable de luz y energía solar.

En la actualidad numerosas compañías como: View Dynamic Glass,^[65] SAGE Electrochromics Inc.,^[66] Chromogenics,^[67] EControl-Glas GmbH & Co.,^[68] GESIMAT GmbH^[69] y Saint-Gobain^[70] están desarrollando y comercializando tecnología electrocrómica para ventanas.

1.2. Parámetros electrocrómicos

Con el fin de evaluar el desempeño de los dispositivos electrocrómicos se toman en cuenta ciertos parámetros que se mencionan de forma general a continuación:

Eficiencia de coloración (EC): Este parámetro marca los requerimientos energéticos de un material electrocrómico. Determina el cambio de densidad óptica (ΔOD) obtenida en función de la cantidad de carga insertada, y se describe de la siguiente forma:

$$EC = \frac{\Delta OD}{Q_c}$$

Donde: Q_c = densidad de carga insertada.

El cambio de densidad óptica está dado por la siguiente expresión:

$$\Delta OD(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{T_b}{T_c} \right)$$

Donde: T_b = transmitancia del estado transparente y T_c = transmitancia del estado coloreado^[71]

Modulación óptica ($\Delta\%T$): Este parámetro se reporta como el cambio de transmitancia entre el estado transparente y el estado coloreado a una longitud de onda definida en la que el material electrocrómico presenta el contraste óptico más alto.^[72]

Tiempo de cambio: Se refiere al tiempo requerido para los procesos de coloración – decoloración, este valor se puede ver afectado por la conductividad iónica del electrolito, el potencial aplicado, y la morfología de la película.^[73]

Durabilidad: Está asociada con la estabilidad electroquímica y la capacidad del material electrocrómico de mantener sus propiedades a lo largo de numerosos ciclos de inserción y extracción, la degradación del material puede darse por diferentes razones, como, por ejemplo: la disolución del material en el electrolito, iones irreversiblemente atrapados en la red, rompimiento de la película del material electrocrómico entre otras.^[74]

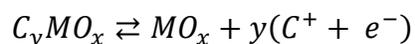
Memoria electrocrómica: También se le conoce como memoria de circuito abierto, la cual se define como el tiempo en el que el material puede retener su estado coloreado después de remover el campo eléctrico impuesto.^[75]

1.3. Materiales electrocrómicos

Actualmente se conocen muchos materiales que presentan electrocromismo, tanto orgánicos, como inorgánicos.

Dentro de los materiales orgánicos, los más comunes son los viológenos,^[76] ^[77] polímeros conductores como el polipirrol,^[78] los politiofenos,^[79] y las polianilinas,^[80] además también se consideran electrocrómicos orgánicos a los metalopolímeros,^[81] y las metalofalocianinas,^[82] aunque estos últimos son complejos de coordinación metálicos, por lo que pueden considerarse inorgánicos aunque los colores exhibidos son el resultado de transiciones que involucran ligandos orgánicos.^[83]

Por otra parte, los materiales electrocrómicos anódicos presentan coloración en estados oxidados y al reducirse se aclaran de manera reversible, este proceso se representa por medio de la reacción:



Donde M= Co, Ni, Ir, y C+= H⁺, Li⁺, Na⁺.

1.4. Dispositivos electrocrómicos

Un dispositivo electrocrómico es capaz de controlar mediante una o varias reacciones electroquímicas reversibles la cantidad de luz que pasa a su través en diferentes intervalos de longitudes de onda.

Este tipo de dispositivos cuentan con una estructura multicapa en la que el vidrio o sustrato a utilizar se recubre con una película transparente conductora, sobre la cual se coloca una película electrocrómica y en el lado contrario una película de almacenamiento de iones que puede contar o no con propiedades electrocrómicas y por último en la capa central se tiene un conductor de iones o electrolito,^[86] esta estructura está representada en la Fig. 3

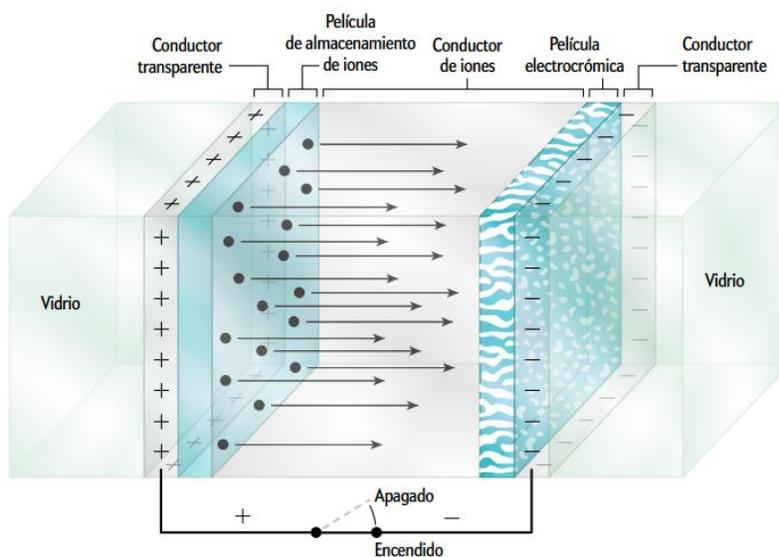


Fig. 3 Esquema de un dispositivo electrocrómico

Estos dispositivos utilizan un transporte conjunto de pequeños iones y electrones entre una película electrocrómica delgada y un contra-electrodo separados por un electrolito que permite el transporte de los iones. Cuando los iones se introducen en el material se presenta un contra flujo de electrones compensadores de carga por parte del conductor transparente.^[87]

El cambio de color se presenta al aplicar un potencial eléctrico apropiado entre los conductores transparentes, que permite a los iones entrar y salir uniformemente de la estructura del material electrocrómico, por su parte los electrones compensarán la carga al entrar y salir de la película de forma simultánea a los iones, lo que evoca un cambio en las propiedades ópticas persistente en la película.^[88]

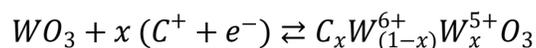
Es deseable que el conductor iónico presente conductividad electrónica despreciable y de esta forma el dispositivo presentará memoria de circuito abierto, lo cual permitiría que las propiedades ópticas se mantengan estables a pesar de haber eliminado el campo eléctrico.^[10]

1.5. Trióxido de tungsteno WO_3

El trióxido de tungsteno es un compuesto ampliamente estudiado y de gran interés debido a sus propiedades electrocrómicas, fotocromicas, gasocromicas, fotocatalíticas, entre otras, esto ha permitido incluir el WO_3 en numerosas aplicaciones como ventanas inteligentes o sensores de gas.^[89]

Como material electrocrómico el WO_3 es el más estudiado, tanto en su forma amorfa como cristalina, esto debido a su alta eficiencia de coloración, buena relación de reversibilidad, rápida velocidad de transición y larga estabilidad cíclica.

La reacción de color en el WO_3 se representa de la siguiente forma:



Donde $C^+ = H^+, Li^+, Na^+$.

La película delgada de WO_3 con todos los sitios de tungsteno en estado de oxidación W^{6+} es incolora. En la reducción electroquímica, se generan sitios W^{5+} para dar el efecto electrocrómico. Con un valor de x bajo, las películas tienen un color azul profundo causado por la transferencia de carga entre los sitios adyacentes W^{5+} y W^{6+} , x es denominado “coeficiente de inserción”, y abarca un intervalo entre $0 \leq 0.3$, ya que, pasado este valor, la inserción forma irreversiblemente un bronce metálico que es rojo o dorado.^[21] (Fig. 4)

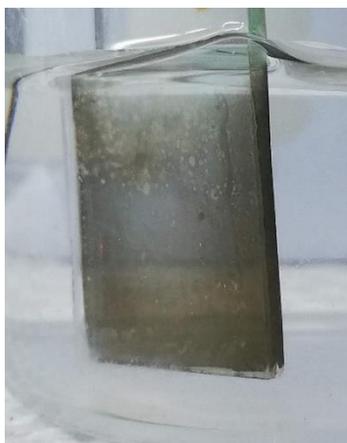


Fig. 4 Bronce de tungsteno formado en una película de WO_3

El trióxido de tungsteno (WO_3) es un semiconductor d^0 de brecha energética alta, su estructura cristalina es la distorsión de una estructura cúbica tipo ReO_3 , en la que los átomos de tungsteno se encuentran en las esquinas del cubo y los átomos de oxígeno se encuentran a lo largo de los bordes.^[90]

Cada átomo de tungsteno está rodeado por seis oxígenos que forman un octaedro, la ligera rotación de estos octaedros entre sí, así como las longitudes de enlace desiguales en la coordinación octaédrica, causa distorsión de la red y reduce la simetría. (Fig. 5)

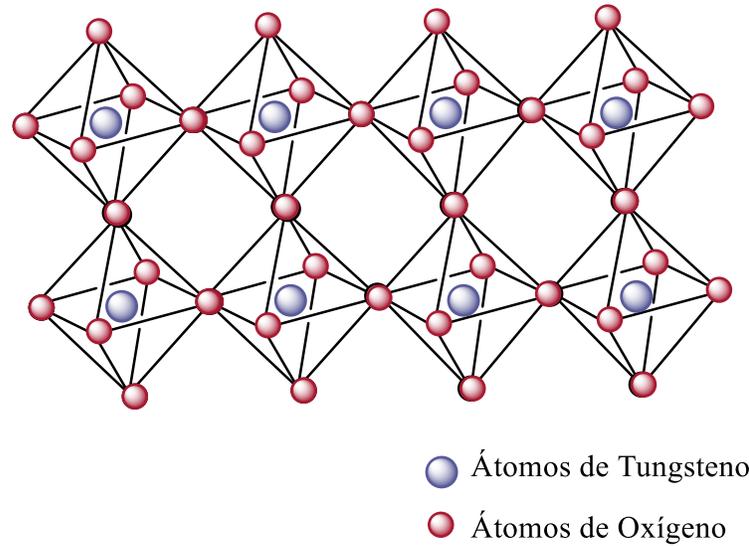


Fig. 5 Representación de la estructura del trióxido de tungsteno

La estructura distorsionada es estable en varias formas dependiendo de la temperatura. Los parámetros reticulares de varias de las fases de equilibrio de WO_3 y sus intervalos de estabilidad de temperatura se muestran en la Fig. 6.

El WO_3 adopta cinco fases cristalográficas distintas dependientes de la temperatura, estas fases son: monoclinica α con grupo espacial Pc por debajo de -40°C ; triclinica β con grupo espacial P-1, de -40 a 17°C ; monoclinica γ con grupo espacial $P2_1/n$, de 17 a 320°C ; ortorrómbica con grupo espacial Pmnb de 320 a 720°C y tetragonal con grupo espacial $P4/nmm$ de 720°C hasta el punto de fusión.^[91]

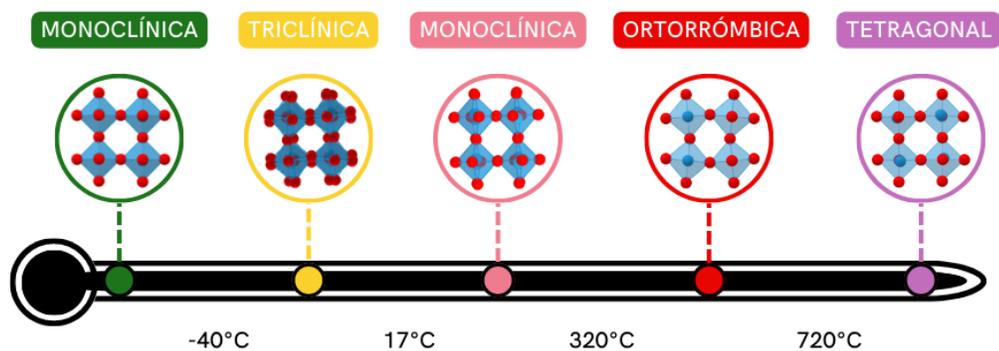


Fig. 6 Estructuras cristalinas del WO_3 formadas a diferentes temperaturas

El WO_3 estequiométrico pierde oxígeno fácilmente para formar WO_{3-x} . Cuando el oxígeno se quita de la red en cantidades suficientes algunos de los octaedros cambian su carácter de compartir esquinas a compartir aristas, esto forma planos de corte que se introducen en muchas direcciones en intervalos irregulares.

La formación de estos planos de corte cristalinos se asocia con series homologas W_mO_{3m-1} y W_mO_{3m-2} que tienen un espaciado periódico característico dependiente de m .^[92] Fig. 7 a estos estados se les conoce como fases de Magneli.

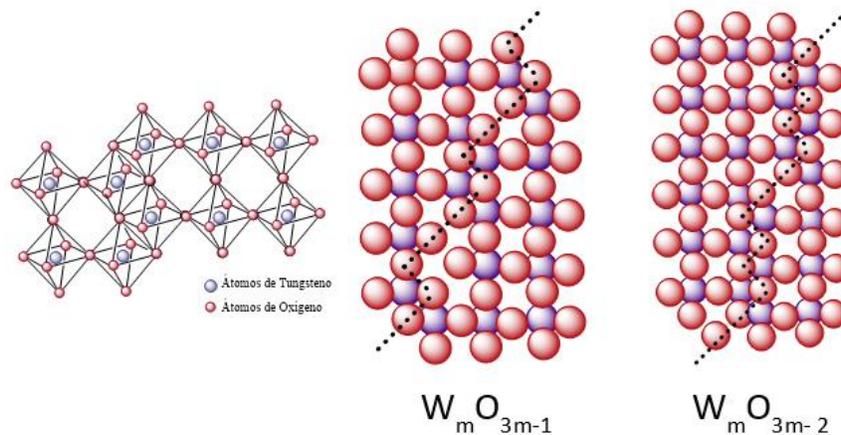


Fig. 7 Representación de fases de Magneli en una estructura de WO_3

1.6. Trióxido de tungsteno dopado

Se cree que el dopaje es una forma efectiva y simple de aumentar los portadores libres, el nivel de la banda de conducción mediante la introducción de niveles de impurezas^[93] y de obtener un intervalo de potencial redox más amplio en comparación a las muestras sin dopaje^[91]

El uso del dopaje en materiales electrocrómicos puede provocar un cambio en la estructura cristalina, modificar las propiedades fisicoquímicas del material y con esto mejorar las características electrocrómicas como la eficiencia de coloración, durabilidad, e inclusive la neutralidad en la coloración.^[94]

Varios investigadores han demostrado que las características electrocrómicas pueden mejorarse agregando TiO_2 a WO_3 , alargando la vida electrocrómica útil de las

películas^[95] y mejorando el tiempo de cambio (tiempo de decoloración/tiempo de coloración),^[96] además se demostró que el dopaje de TiO₂ en la matriz de WO₃ mejora la eficiencia de coloración y la reversibilidad.^[97]

Otro de los dopantes más investigados es el Mo, se ha demostrado que la inserción de Mo en la red de WO₃ aumenta su tiempo de vida útil,^[17] la transición entre estados coloreados e incoloros es más rápida,^[98] y la eficiencia de coloración también es mejor para las películas dopadas con Mo.^[99]

Dado que el estudio del dopaje ha tomado gran importancia, se han investigado una amplia variedad de dopantes y óxidos mixtos con el WO₃ tales como N,^[100] C,^[101] Ag, Cr, Fe, Ru, Zn,^[102] Co, Ni,^[103] Ta,^[104] Au,^[105] Pt,^[106] P,^[107] Sn,^[108] V,^[109] Cu,^[110] Eu,^[111] entre otros.

La mayoría de estos trabajos se realizan con el fin de estudiar diferentes parámetros como neutralidad en la coloración, propiedades estructurales, propiedades ópticas, reversibilidad entre estados coloreados e incoloros, cinética de la coloración, o la difusión de las cargas en el material.

En el estudio de la durabilidad de las películas delgadas electrocrómicas de WO₃ a la fecha, existen algunos estudios usando dopantes y óxidos mixtos tales como Mo,^[17],^[99],^[112] Nb,^[94] Ti,^[113],^[114],^[115] Sb,^[116] Ni,^[117] Ce,^[118] V,^[112] Ag,^[119] Ti-Mo,^[120] TiO₂,^[121],^[122],^[95],^[123] Ta₂O₅,^[124] NbO_x,^[125] y SnO₂.^[75]

O-Rueda de León et al.^[17] al igual que D. Zhou et al.^[99] demostraron que con un 2% de dopaje con molibdeno la durabilidad de la película electrocrómica de WO₃ mejoraba significativamente.

Hu Yuanrong et al.^[115] publicaron un aumento en la cantidad de ciclos en películas electrocrómicas de WO₃ puro y dopado con Ti; 1500 ciclos para WO₃ puro mientras que con un dopaje del 5.1% de Ti, esta cantidad aumentaba hasta 6500 ciclos.

H-J. Ahn et al.^[75] sintetizaron óxidos mixtos de WO₃-SnO₂ y mostró que el WO₃ puro se degrada rápidamente y, finalmente, falla después de 150 ciclos de inserción y extracción. Sin embargo, la muestra de SnO₂-WO₃ proporciona una tasa de degradación óptica más lenta lo que implica que estas muestras tienen una durabilidad relativamente mayor

1.7. Difusión de iones en películas electrocrómicas y rejuvenecimiento

Como se ha mencionado anteriormente, la base del proceso electrocrómico se puede resumir como la inserción y extracción de cargas en un material, que evocan cambios ópticos en las mismas; el constante movimiento de estas cargas en el material provoca que las películas sufran degradación del comportamiento electrocrómico, en su modulación óptica y reversibilidad en el intercambio iónico.^[126]

Esta pérdida de propiedades es inevitable en los materiales electrocrómicos a base de óxidos después de varios ciclos electroquímicos; diversas investigaciones confirman que la degradación de estos óxidos electrocrómicos se relaciona con iones atrapados en la red,^[25] ya que no todos los iones insertados son capaces de salir del material, lo cual erosiona el efecto electrocrómico.

El comportamiento cinético en sistemas de intercalación puede verse fuertemente influenciado por procesos de reorganización de los iones intercalados en diferentes tipos de sitios, lo que puede entenderse como procesos de captura de iones en sitios de energía profundos los cuales retrasan la distribución del equilibrio.^[127]

Con esto en mente podrían describirse diferentes tipos de sitios de intercalación, aquellos que se encuentran conectados donde se permite la difusión rápida de los iones a través de la película y aquellos que atrapan a los iones.^[24]

Los sitios que permiten la difusión rápida de los iones se les conoce como sitios “superficiales”, estos tienen barreras de energía bajas, mientras que aquellos sitios que atrapan los iones se conocen como sitios “profundos” los cuales tienen barreras de energía más altas por lo cual los iones se vuelven inmóviles una vez atrapados.^[126]

El movimiento de difusión de iones en un ambiente sólido ocurre a partir de “saltos” entre sitios. Los iones se encuentran la mayoría del tiempo en sitios de energía mínima, y como la inserción electroquímica produce una concentración uniforme de iones estos pueden llenar la estructura de manera homogénea en sitios que son equivalentes entre sí.

Sin embargo, un ion puede saltar de un sitio superficial a un sitio profundo. Esta suposición puede justificarse en términos de un paisaje energético accidentado compuesto por diversas barreras energéticas, donde el acceso a sitios profundos

requeriría mayores tiempos de salto y por lo tanto también largos tiempos de liberación.^[24] (Fig. 8)

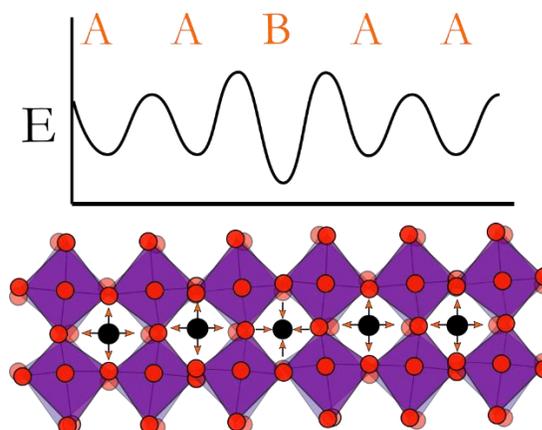


Fig. 8 Representación de sitios energéticos en una red cristalina

Frente a esta situación surgen un par de preguntas;

1. ¿Los iones atrapados en sitios “profundos” pueden liberarse al proporcionarles energía suficientemente alta, o esperar el tiempo suficiente?
2. ¿La película mantiene su electrocromismo reversible después de la extracción de estos iones?

Ante estas incógnitas Granqvist y su equipo de trabajo, son pioneros en la búsqueda del rejuvenecimiento de materiales electrocromicos, logrando la casi total recuperación de las propiedades electrocromicas de películas degradadas a través de tratamientos potencioestáticos^[12] y galvanostáticos,^[128] encontrando que además de los dos tipos de sitios mencionados anteriormente, existen sitios irreversibles, en los que una vez que el ion queda atrapado, no es posible liberarlo.^[129]

Capítulo 2 Técnicas y caracterización

2.1. Rocío pirolítico

Existen numerosos métodos para la síntesis de películas delgadas, entre los más comunes se encuentran la erosión catódica,^{[130], [131]} depósito químico de vapor^[132], sol-gel^[133], depósito electroquímico,^[134] y el rocío pirolítico.^[135]

Entre estos métodos la erosión catódica es el método más estudiado y utilizado,^{[136], [137], [138]} sin embargo el rocío pirolítico, (Fig. 9) ya sea neumático o ultrasónico al no necesitar atmosfera controlada o vacío es un proceso relativamente sencillo,^[139] que además es fácilmente escalable a nivel industrial,^[28] lo cual lo convierte en un buen candidato alternativo al método de erosión catódica.

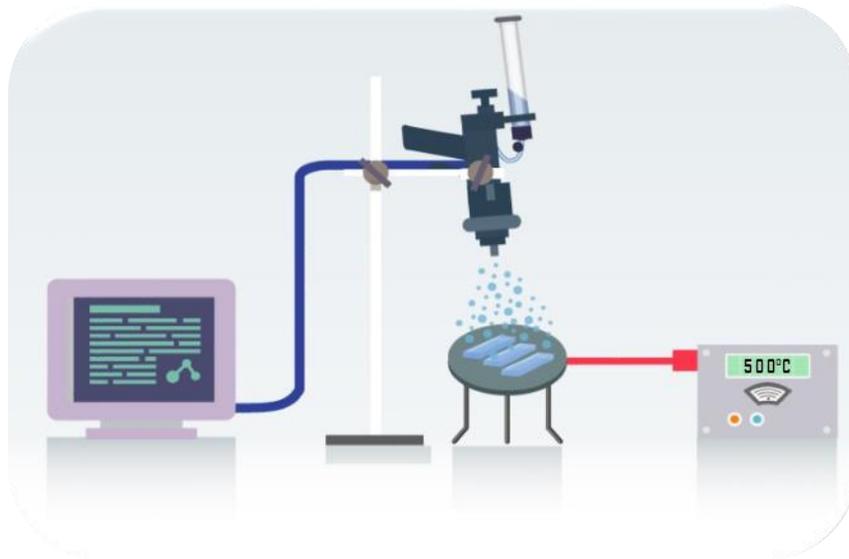


Fig. 9 Esquema del equipo de rocío pirolítico neumático utilizado en este trabajo

El rocío pirolítico es un proceso endotérmico de depósito de película, en el cual los aerosoles de la disolución precursora se transportan al sustrato caliente donde cada gota pulverizada sufre una descomposición pirolítica.^[116]

Después de la atomización es necesario que el aerosol sea dirigido hacia el sustrato caliente, para que se lleve a cabo la reacción pirolítica donde se forma la

película delgada, a medida que las gotas se aproximan al sustrato caliente, los solventes 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 Fig. 10 y se pueden resumir como sigue:

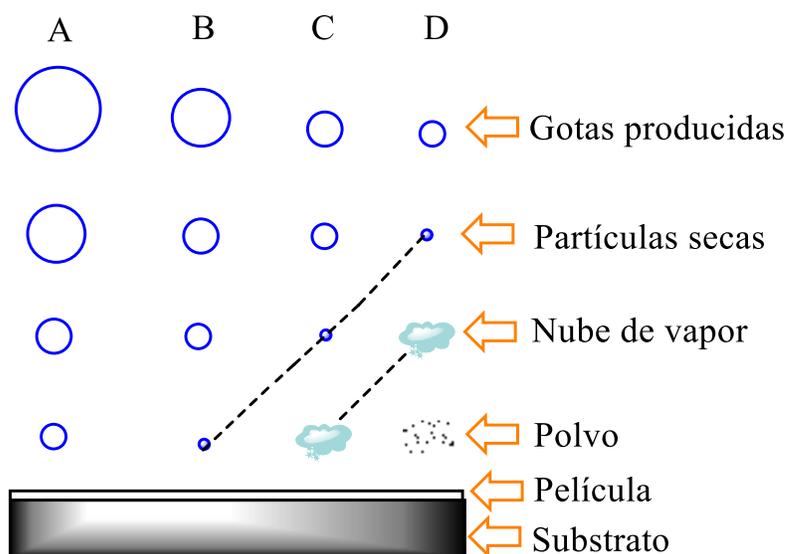


Fig. 10 Influencia del tamaño de gota en el método de rocío pirolítico

Proceso A: Las gotas salpican en el sustrato, se vaporizan y dejan un precipitado seco en el cual ocurre la descomposición.

Proceso B: El solvente se evapora antes de que la gota toque la superficie del sustrato y el precipitado incide sobre la superficie donde se produce la descomposición.

Proceso C: El solvente se vaporiza cuando la gota se acerca al sustrato, entonces el sólido se funde y se vaporiza, y el vapor se difunde sobre el sustrato para llevar a cabo una reacción heterogénea, lo cual es el verdadero depósito químico de vapor (CVD)

Proceso D: A altas temperaturas el compuesto se vaporiza mucho antes de llegar al sustrato y la reacción química toma lugar en la fase vapor.^[140]

Los tamaños de gota que dan origen a estos procesos se controlan a partir de la abertura de la boquilla y la presión del gas de acarreo, por otra parte, el espesor y la homogeneidad de la película se controlan mediante el ajuste de parámetros como la distancia entre la boquilla y el sustrato, la dispersión del chorro, la temperatura del sustrato y el número de repeticiones.^[89]

En este trabajo se utiliza el rocío pirolítico neumático para la síntesis de películas delgadas de FTO, así como para películas electrocrómicas de WO_3 puras y dopadas con Re.

2.2. Filmetrics

Como parte de una caracterización primaria se utilizó el equipo Filmetrics para determinar el espesor de las películas a partir de reflectancia espectral donde se mide la cantidad de luz reflejada por una película delgada en un rango de longitudes de onda, con la luz incidente normal (perpendicular) a la superficie de la muestra,

El espesor de las primeras muestras obtenidas experimentalmente se midió con esta técnica y posteriormente se confirmó su precisión utilizando microscopía electrónica de barrido como se explicará más adelante en este trabajo, de esta forma se podía conocer el espesor de las películas de una manera precisa sin necesidad de destruir la muestra o de prepararla de alguna forma especial para la medición.

2.3. Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica que consiste en la aplicación de un barrido de potencial en un electrodo inmerso en una disolución (electrolito) y midiendo la corriente resultante. A este electrodo se le denomina *electrodo de trabajo* y su potencial es controlado contra un *electrodo de referencia*.^[141]

El potencial aplicado al electrodo de trabajo es escaneado linealmente desde un valor inicial a un segundo valor y luego regresa al potencial inicial, este ciclo puede ser repetido un número “n” de veces.

En los materiales electrocrómicos la variación de potencial causa la intercalación y des-intercalación de los iones presentes en el electrolito y los electrones provenientes de la película conductora, esto permite analizar de manera cuantitativa el comportamiento de los iones dentro de la película.

A partir de la voltamperometría cíclica es posible cuantificar la difusión de iones dentro de la película con la ecuación de Randles Sevcik^[118]

$$D^{1/2} = \frac{i_p}{2.69 * 10^5 * n^{3/2} * A * C_0 * v^{1/2}}$$

Donde i_p es el pico de corriente (A), n es el número de electrones transferidos en la reacción redox, A es el área superficial de la película (cm²), C_0 es la concentración de las especies difundidas H⁺ (mol /mL), y v es la velocidad de barrido (V/s).

Cuando las películas de WO₃ son catódicamente polarizadas, presentan un incremento progresivo de la coloración azul y la densidad de corriente disminuye hasta llegar a valores negativos, este valor de corriente sigue disminuyendo hasta que se efectúa el cambio a dirección anódica, este proceso es asociado con la inserción de los electrones y de iones en la película, lo cual resulta en la reducción de estados W⁶⁺ a estados W⁵⁺.

Al llegar al valor mínimo de potencial impuesto, se revierte el sentido del barrido de potencial en este momento conforme vuelve a incrementarse el potencial y por consiguiente la densidad de corriente, la película va perdiendo progresivamente la coloración azul, este proceso se asocia con la extracción de las cargas intercaladas que llevan a la oxidación de W⁵⁺ a W⁶⁺.

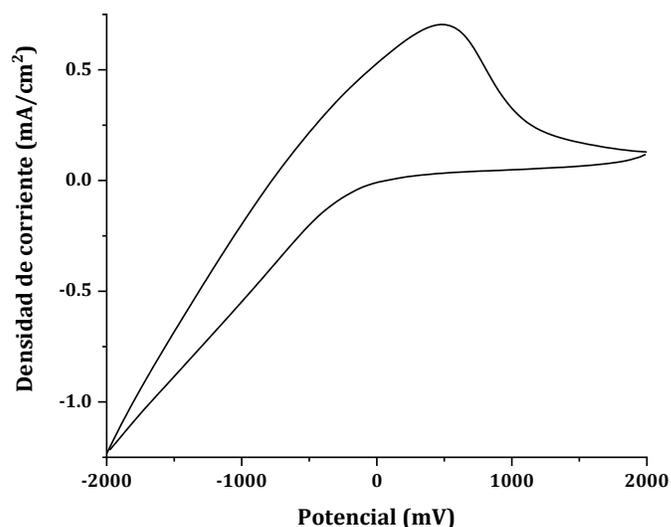


Fig. 11 Voltamograma ejemplo para una película de WO₃

En la Fig. 11 se presenta un ejemplo de un voltamograma típico para una película de WO₃. Como se puede observar, el voltamograma presenta un pico anódico bien definido, sin embargo, se observa la ausencia del pico catódico en cuyo lugar se presenta una “punta”.

La ausencia del pico catódico ha sido atribuida a una fuerza electromotriz de reversa formada dentro del bronce de tungsteno durante la inserción de iones.^[98]

La voltamperometría cíclica para nuestras películas fue realizada en una celda electroquímica de tres electrodos en un equipo GillAC en un electrolito a base de H₂SO₄, como contra electrodo y como electrodo de pseudo-referencia se utilizaron alambres de platino y como electrodo de trabajo la película de WO₃ como se muestra en la Fig. 12.

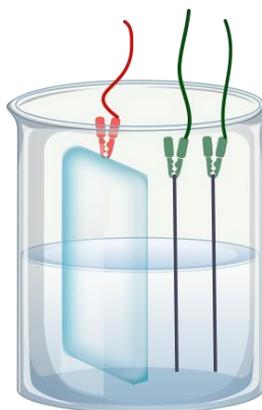


Fig. 12 Esquema del sistema electroquímico utilizado en este trabajo

La capacidad de carga de las películas se determinó a partir de los voltamogramas a partir de la integración del área del voltamograma.

$$C = \int \frac{j dV}{v}$$

Donde C es la capacidad de carga (mC/cm^2), j es la densidad de corriente (mA/cm^2), v es la velocidad de barrido (mV/s) y V es el potencial (mV). Los voltamogramas fueron principalmente utilizados para determinar la durabilidad de las películas.

2.4. UV-Vis

La técnica de espectroscopia de UV-Vis se utiliza en películas delgadas para realizar el seguimiento de reflectancia, absorbancia o transmitancia como función de la longitud de onda.

Con la incidencia de radiación UV-Vis, los átomos o moléculas experimentan transiciones electrónicas al absorber cierta energía de una luz incidente y excitan a los electrones de un estado de menor energía a un estado de mayor energía.^[27]

Cuando un rayo de luz incide sobre una superficie de película delgada, el rayo puede reflejarse, transmitirse, difundirse, absorberse o refractarse y cualquier

variación en espesor, porosidad e inhomogeneidades de la película afectan directamente las propiedades ópticas de la misma.

En un espectrofotómetro la intensidad inicial (I_0) y la intensidad después de pasar a través de la película (I) se comparan para obtener la transmitancia (I/I_0) y este valor se representa como un porcentaje ($\%T$) del haz de luz que pasa a través de la muestra, por otra parte, la absorbancia se relaciona con la transmitancia a partir de la siguiente relación:

$$A = \log(1/T)$$

A partir de las mediciones obtenidas es posible determinar el espesor de las películas a partir del método de Swanepoel, en el cual se relacionan los índices de refracción calculados a partir de dos máximos o mínimos consecutivos correspondientes a dos longitudes de onda de λ_1 y λ_2 .

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}$$

Donde d es el espesor de la película, λ representa la longitud de onda y n es el índice de refracción.

Para calcular los índices de refracción se utiliza la siguiente expresión:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}}$$

Donde s es el índice de refracción del sustrato y N :

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

Donde T_M y T_m corresponden a posiciones continuas máximas y mínimas en la curva de transmitancia.^[142]

Además, la espectroscopia UV-Vis en películas delgadas nos permite conocer la estructura de un semiconductor. La brecha prohibida óptica (E_g) y el coeficiente de absorción (α) pueden evaluarse a partir de los espectros de absorbancia o transmitancia.

El coeficiente de absorción se puede calcular a partir de la transmitancia medida de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

La excitación del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción por absorción de la energía de los fotones puede ocurrir de dos maneras, generalmente en transiciones directas o indirectas, la brecha energética óptica de las películas se calcula a partir de la gráfica de Tauc usando la siguiente ecuación:^[143]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde, α es el coeficiente de absorción, A es una constante que depende del material, $h\nu$ es la energía del fotón, n representa valores discretos que dependen de los tipos de transición electrónica ($n = 1/2$ para transiciones directas, y $n = 2$ para transiciones indirectas), y E_g es la energía de banda prohibida.^[144]

En el método gráfico de Tauc, se lleva a cabo una extrapolación lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ y $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ intersectando en el eje de energía para transiciones directas (Fig. 13a) e indirectas (Fig. 13b), respectivamente para obtener el valor de energía donde se tiene nula absorción.

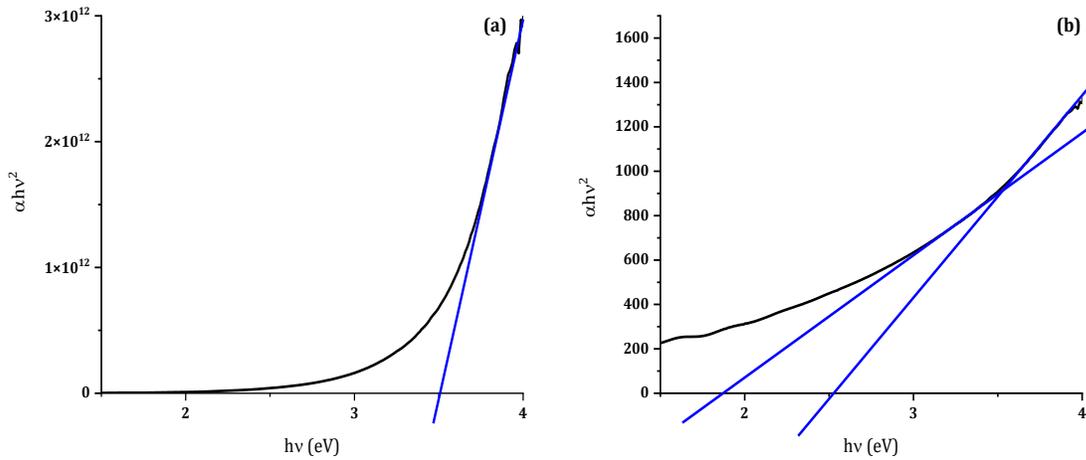


Fig. 13 Obtención de la brecha energética (a) directa y (b) indirecta a partir del método de Tauc

La brecha prohibida indirecta y la energía del fonón se obtuvieron resolviendo la gráfica de Tauc en dos distintas porciones lineares de acuerdo con la metodología reportada por Mukherjee.^[145]

Un valor de brecha prohibida mayor a 3.2 eV indica una alta transparencia de las películas.^[138]

Para que una película electrocrómica pueda utilizarse como componente de una ventana inteligente uno de los parámetros más importantes a considerar es la transmitancia, la cual debe contemplar un valor por encima del 50%.^[146]

El WO_3 es un semiconductor de amplia brecha prohibida, los semiconductores pueden tener brechas directas o indirectas dependiendo de sus estructuras cristalinas, en algunos casos los materiales pueden presentar ambas, como es el caso del WO_3 .^[147] Los valores de energías experimentales para las brechas directas en el WO_3 se encuentran entre 3.27 a 3.65 eV,^[17] y los valores por debajo de 3.3 eV se han reportado asumiendo principalmente brechas indirectas.^[148]

La transmitancia óptica de películas de FTO y WO_3 fue obtenida en un espectrofotómetro Agilent HP 8453 UV-visible.

2.5. Caracterización Eléctrica

Se caracterizaron las propiedades eléctricas de las películas delgadas de FTO y WO₃, con técnica Van der Pauw, apoyada de método Hall, para obtener información acerca de la resistividad, la densidad, movilidad, y tipo de portadores que presentan.

El equipo que se utilizó para realizar estas mediciones fue uno de cuatro puntas Van Der Pauw-Hall H-50 marca MMR

2.5.1. Van der Pauw

La medición de muestras planas se lleva a cabo poniendo en contacto 4 puntas en la periferia de la muestra, sin importar si la forma de esta es irregular (Fig. 14)

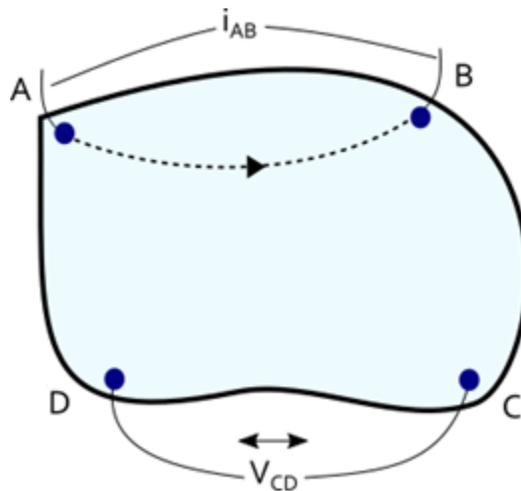


Fig. 14 Medición a 4 puntas para una muestra de forma irregular plana

La resistividad de una muestra de espesor uniforme está dada por:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{(R_1 + R_2)}{2} f$$

Donde f es un factor de corrección, donde para muestras regulares $f=1$ y las resistencias R_1 y R_2 se miden aplicando corriente en dos contactos adyacentes y midiendo la caída de voltaje en los otros dos contactos definiendo:^[149]

$$R_1 = \frac{V_C - V_D}{I_{A,B}}, \quad R_2 = \frac{V_D - V_A}{I_{B,C}}$$

2.5.2. Efecto Hall

El efecto Hall consiste en generar un pequeño voltaje transversalmente cuando se aplica un campo magnético perpendicular a una corriente que fluye a través de un material, lo que por efecto de la fuerza de Lorentz causa la desviación de portadores de carga (Fig. 15).

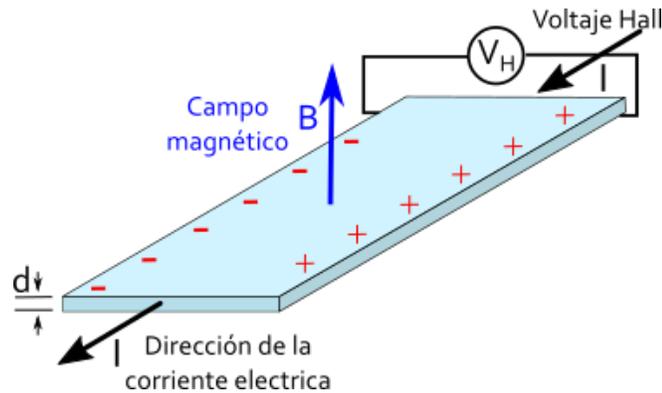


Fig. 15 Medición por método Hall

Esta desviación causará que los portadores de carga se agrupen de un mismo lado dando una lectura del potencial positiva o negativa, lo cual sería el indicativo del tipo de portadores de carga dentro del material, siendo electrones para un potencial negativo y huecos para un potencial positivo; este voltaje medido se denomina voltaje Hall (V_H), donde si además conocemos el espesor de la película (d) podemos determinar al coeficiente Hall (R_H) de la siguiente manera:

$$R_H = \frac{dV_H}{BI}$$

Donde I es la corriente aplicada y B es la inducción magnética. A partir del coeficiente Hall es posible calcular la concentración de portadores de carga positivos (tipo p) o negativos (tipo n)

$$p = \frac{1}{qR_H} \quad n = -\frac{1}{qR_H}$$

También es posible calcular la movilidad de los portadores a partir del coeficiente Hall^[150]

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho}$$

2.6. Difracción de Rayos X

Las estructuras cristalinas de las películas sintetizadas de FTO y WO_3 fueron determinadas a partir de difracción de Rayos X, la cual es una técnica que permite el análisis de fase, determinación de estructura cristalina, orientación epitaxial y detección de polimorfos.^[151]

Cuando los rayos X inciden en la muestra son difractados por los electrones presentes en la muestra, dando información de la posición de los átomos presentes, los haces difractados se amplifican por interferencia constructiva dando origen al patrón de difracción, para que esto suceda a un ángulo 2θ se debe cumplir la “Ley de Bragg” (Fig. 16):

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

Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de Bragg entre el haz incidente y el plano del cristal, n es un número entero y λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes.^[152]

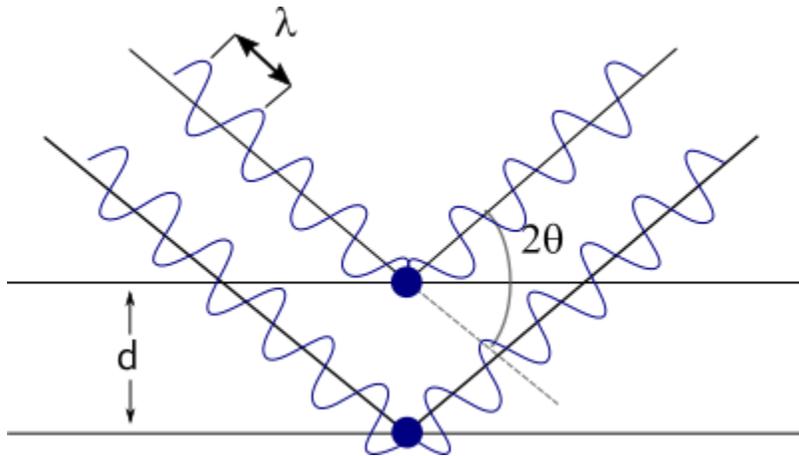


Fig. 16 Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico

A partir de la información obtenida en el difractograma es posible determinar el tamaño de cristalito de la siguiente manera:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño del cristalito, 0.9 es el factor de forma y β es el ancho máximo en la mitad máxima (FWHM).^[143]

Para el análisis de las muestras se utilizó radiación Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un difractómetro de rayos X, Bruker AXS D8 operando en geometría Bragg–Brentano.

2.7. Microscopía electrónica

2.7.1. Microscopía electrónica de Barrido

Esta técnica permite la producción de imágenes escaneando la muestra con un haz de electrones que interacciona con los átomos de la muestra dando como resultado señales que contienen información de la morfología y composición de la muestra.

Para adquirir la “imagen” se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o

planificada. La resolución que puede alcanzarse; es decir, la capacidad de distinguir en la imagen entre dos puntos diferentes pero próximos entre sí, en la superficie del material, puede ser tan alta como 2 nm.^[153]

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella, mientras que los electrones Auger y los Rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

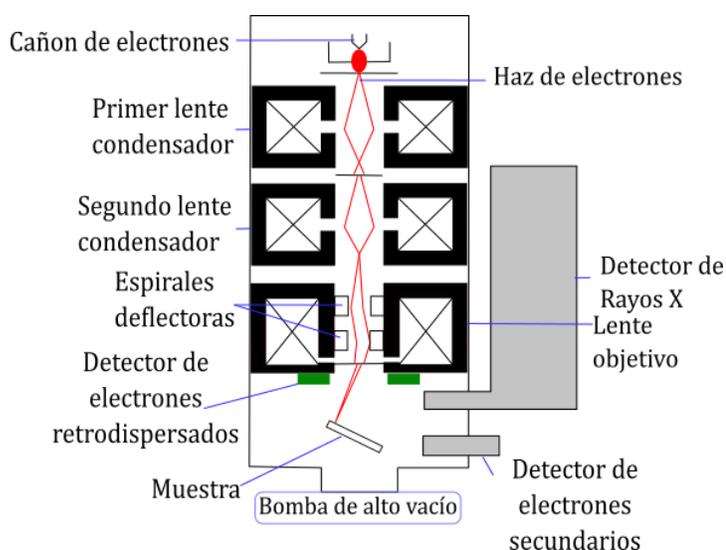


Fig. 17 Diagrama de un equipo SEM

La morfología y composición de las películas de FTO y de WO₃ se caracterizó en un microscopio electrónico de barrido FEG JEOL-7800 (SEM) equipado con un sistema de EDS OXFORD, con un voltaje de aceleración de 15kV.

2.7.2. Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman,

parte de ellos son dispersados y otra parte atraviesan la muestra. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Esta imagen ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un patrón de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.

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, dándonos información dependiendo de tipo de señales que se generen.^[154]

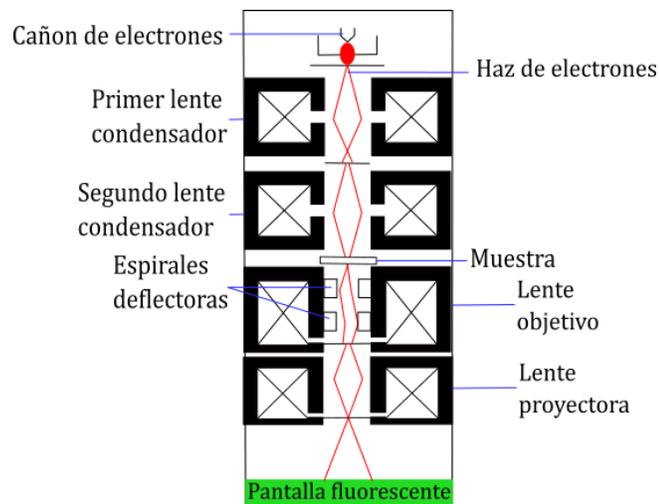


Fig. 18 Diagrama de un equipo TEM

Con el fin de obtener información estructural y reafirmar la información cristalográfica obtenida de la muestra se realizó microscopía de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM) con un microscopio JEOL JEM2010 200 kV.

En microscopía de transmisión el haz de electrones atraviesa la muestra, por lo que esta debe de ser muy delgada $\sim 2000\text{\AA}$, por lo que en nuestro caso fue necesario raspar la película para separarla del substrato y así depositarla en la rejilla.

Capítulo 3 Métodos experimentales

3.1. Preparación de substratos

Es importante que los substratos de vidrio y FTO se encuentren libres de polvo, grasa, o alguna impureza, ya que esto afecta la formación y nucleación de la película, lo que podría causar que esta se degrade, se contamine, o inclusive no se adhiera al substrato, lo que causaría el desprendimiento de esta.

Los substratos utilizados son porta muestras de vidrio de 5 cm x 2.5 cm x 0.2 cm, el tratamiento al cual se someten los substratos se describe a continuación:

- a) Los substratos se colocan en un vaso de precipitados y se llena el vaso con agua jabonosa y se sonica durante 10 min.
- b) Se enjuagan los substratos con agua corriente varias veces y por último se enjuagan con agua desionizada.
- c) Se llena el vaso con agua desionizada y se sonica durante 10 min.
- d) Se elimina el agua y se llena el vaso con MeOH, se sonica durante 5 min.
- e) Se elimina el MeOH y se llena el vaso con acetona, se sonica durante 1 min.
- f) Se elimina la acetona y se llena el vaso casi por completo con MeOH, se tapa y se etiqueta.

Antes de su utilización los substratos se secan bajo flujo de N₂ 98% y se inspeccionan visualmente, si se percibe algún resto de grasa, polvo, o solvente no evaporado se repite el procedimiento de limpieza.

3.2. Preparación de muestras

3.2.1. Óxido de estaño dopado con flúor (FTO)

Se eligió el uso del óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como película transparente conductora ya que presenta varias ventajas con respecto a otros materiales, como el óxido de indio dopado con estaño (ITO), por su bajo costo, baja resistencia eléctrica, elevada transparencia en el rango visible, amplia banda prohibida, alta estabilidad química y térmica, así como un reducido índice de toxicidad.

El SnO₂ es un semiconductor tipo n debido a sus vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones. Tiene un punto de fusión de 1630 °C, lo que permite utilizarlo en aplicaciones que son sometidas a altas temperaturas. Además, no reacciona fácilmente con el oxígeno ni con vapor de agua.

El SnO₂ es un aislante en su forma estequiométrica. Sin embargo, en su forma habitual no estequiométrica tiene una marcada presencia de vacantes de oxígeno, lo que le transforma en un buen conductor degenerado.

Estos defectos generan niveles donadores por debajo de la banda de conducción del SnO₂ responsables de su conductividad tipo n. Además, la concentración de portadores de carga y por tanto la conductividad, pueden incrementarse mediante la adición de dopantes como Sb, Pt o F.^[155]

Para la preparación de películas de FTO se sigue la siguiente metodología:

- a) Se pesan 56.1 g de SnCl₄ *5H₂O (Sigma-Aldrich 98%) y se disuelven en 300 mL de MeOH (J.T. Baker ≥ 99.8%) con agitación durante 10 min.
- b) En un vaso de precipitados aparte se pesan 2.96 g de NH₄F (Sigma-Aldrich ≥ 98%) y se disuelven en 100 mL de MeOH con agitación durante 10 min.
- c) La disolución de estaño se añade a la segunda y se agita durante 10 min.
- d) Se añaden 5 mL de HCl (J.T. Baker 37.8%) y se agita durante 40 min, la disolución se etiqueta y se guarda en un matraz Erlenmeyer con tapa.

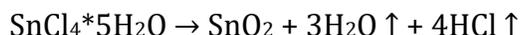
Se depositan las películas delgadas de FTO por medio de rocío pirolítico neumático (Fig. 19) a las siguientes condiciones

- T = 500 °C
- Tiempo de accionamiento = 300 ms
- Tiempo entre accionamientos = 1200 ms
- Flujo de depósito = 5 mL/min
- Presión del aire = 5 kg/cm²
- Volumen de disolución: 30-50 mL



Fig. 19 Procedimiento experimental para la fabricación de películas delgadas de FTO

La reacción química del proceso pirolítico de la formación del SnO₂ puede escribirse de la siguiente forma:^[156]



3.2.2 Trióxido de Tungsteno (WO₃) puro y dopado

Se utiliza como precursor hexacloruro de tungsteno (WCl₆) (Aldrich ≥ 99.9%) y como disolvente *N-N* dimetilformamida (CONQUIMEX > 99.8%).

Se disuelve bajo agitación el WCl₆ en *N-N* dimetilformamida, el pesaje del precursor se realiza bajo flujo de nitrógeno para prevenir la oxidación anticipada del WCl₆, además el tratamiento de este reactivo se realiza con el uso de mascarilla de protección P100 (3M) ya que el polvo del reactivo es muy fino y volátil.

Para la adición del dopante se pesa el WCl₆, y se disuelve en *N-N* dimetilformamida, después se pesa la proporción atómica de Re (2, 4, 6, 10, 20, 30 at. %), se utiliza como impurificante perrenato de amonio (NH₄ReO₄) (Aldrich ≥99%), y se

añade a la disolución previamente preparada de WCl_6 y se agita hasta que la disolución no presente ningún precipitado.

Se depositan las películas delgadas de WO_3 puro y dopado sobre los sustratos previamente preparados y limpios de FTO por medio de rocío pirolítico neumático (Fig. 20) a las siguientes condiciones:

- Tiempo de accionamiento = 300 ms
- Tiempo entre accionamientos = 1200 ms
- Flujo de depósito = 5 mL/min
- Presión del aire = 5 kg/cm²

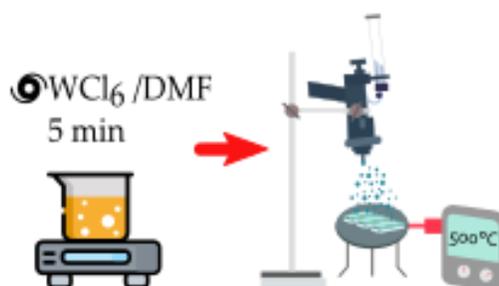
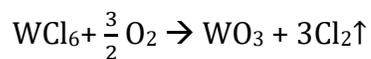


Fig. 20 Procedimiento experimental para la fabricación de películas delgadas de WO_3

La reacción química del proceso pirolítico puede escribirse de la siguiente forma:^[157]



Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1. Película conductora transparente (FTO)

Las películas electrocrómicas de WO_3 fueron depositadas sobre una película conductora transparente de FTO, la cual también fue sintetizada en este trabajo en el laboratorio de películas delgadas del IFUNAM.

Estas películas cuentan con características específicas que ayudan a mejorar el desempeño electrocrómico de las películas de WO_3 .

Dentro de los parámetros más importantes para elegir una película conductora transparente como sustrato para un material electrocrómico se encuentran:

- Transparencia óptica
- Estabilidad térmica
- Resistencia mecánica
- Alta conductividad
- Estabilidad química
- Bajo costo

Tomando en cuenta estas características un conductor transparente apropiado para su uso como base en dispositivos electrocrómicos es el FTO debido a que puede alcanzar alta transparencia óptica ($>85\%$),^[158] además presenta alta estabilidad térmica soportando bien altas temperaturas tomando en cuenta que su punto de fusión alcanza los $1650\text{ }^\circ\text{C}$.^[155]

En cuanto a la resistencia mecánica, se toma en cuenta la dureza del material en Moh siendo el nitruro de titanio (TiN) y el óxido de estaño (SnO_2) incluso más duros que el vidrio, por lo que se pueden utilizar en aplicaciones de contacto.

Además de estas características, el FTO compite contra otros conductores de características similares para ser elegible como conductor transparente en dispositivos electrocrómicos por ser el de menor costo en comparación a otros.^[159]

Las películas de FTO se sintetizaron por medio de rocío pirolítico neumático mostrando una correlación entre el volumen de disolución utilizado y la resistividad (medición de 4 puntas) de las películas notando que a mayor cantidad de disolución de FTO utilizada, la resistividad disminuía como se puede ver en la Fig. 21.

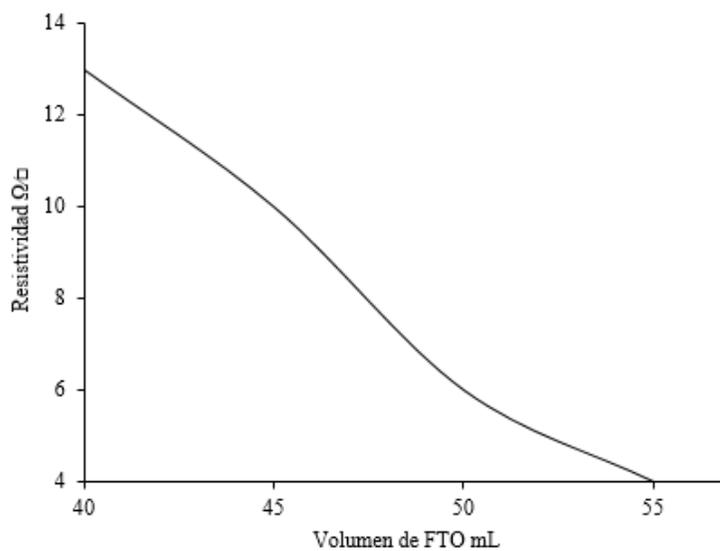


Fig. 21 Resistencia de películas delgadas de FTO por rocío pirolítico neumático

Además, se pudo observar que, a valores menores de resistividad, el espesor de la película aumentaba, (Fig. 22) sin embargo las películas menos resistivas a simple vista perdían transparencia conforme disminuía la resistividad.

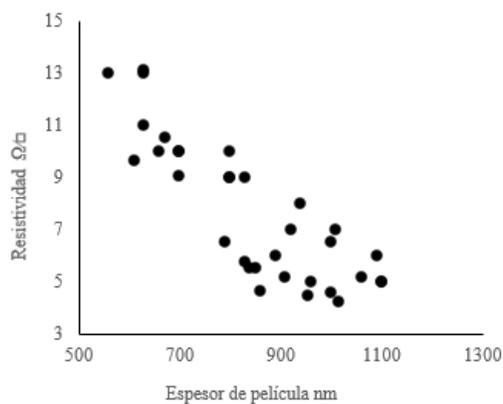


Fig. 22 Espesor de películas delgadas de FTO por rocío pirolítico neumático en función de su resistividad

Se obtuvieron películas delgadas transparentes, con espesores entre los 600 nm y los 1100 nm. Los espesores fueron medidos con el equipo Filmetrics y en algunos casos comparados con SEM para así determinar la precisión de las mediciones, algunos ejemplos se muestran en la Tabla 1.

Medición Filmetrics	Medición SEM
850 nm	825 nm
700 nm	717 nm
830 nm	806 nm
630 nm	619 nm
630 nm	625 nm

Tabla 1 Comparación de medidas de espesor de películas de FTO por equipo Filmetrics y por SEM

Como se puede observar en la Tabla 1 la medición es similar, por lo cual podemos confiar que las mediciones obtenidas por el equipo Filmetrics son cercanas a la realidad y por lo cual no es necesario realizar esta medición con apoyo de SEM para ocasiones futuras.

La transparencia óptica de las películas y la brecha energética de las mismas se obtuvieron a partir de la medición de la transmitancia, las películas de FTO sintetizadas muestran alta transparencia a 550 nm y un ancho de banda prohibida de 4.005 eV, lo cual es esperado de acuerdo con la literatura^[160] (Fig. 23).

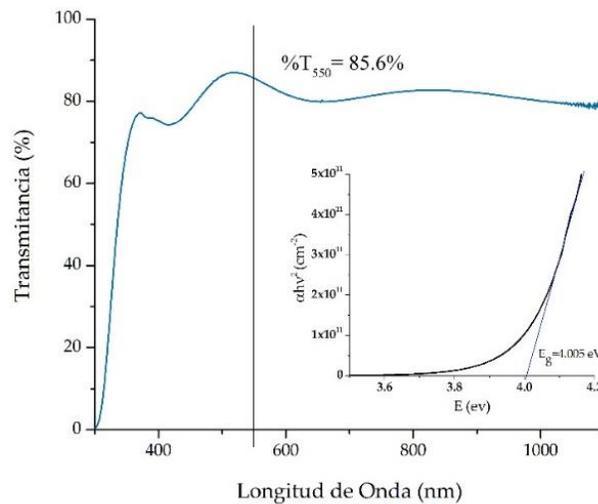


Fig. 23 Transmitancia y brecha energética de películas delgadas de FTO

Se utilizó 550 nm como valor de referencia debido a que es la longitud de onda a la que el ojo humano es más sensible en condiciones de luz diurna^[161] (Fig. 24).

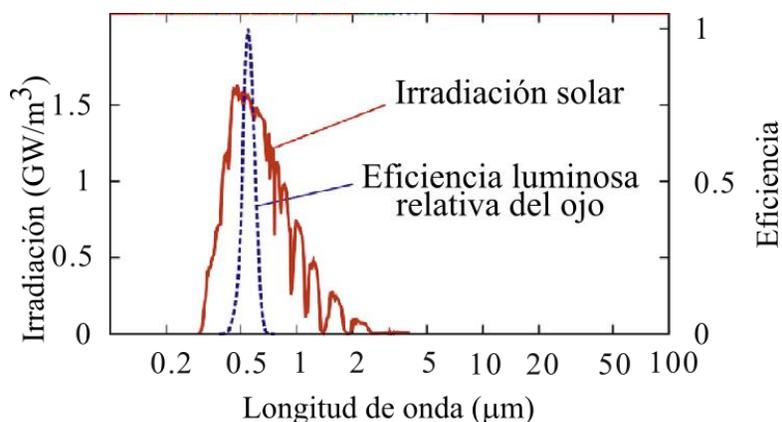


Fig. 24 Espectro típico de irradiación solar y sensibilidad espectral relativa del ojo (imagen obtenida de: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2019, pp. 467-501.)

Es importante que una película conductora transparente combine un valor alto de conductividad con una transmitancia alta frente a la luz visible. Para los conductores transparentes normalmente utilizados en materiales electrocrómicos la concentración máxima de electrones obtenible y la conductividad máxima aumentan en el siguiente orden: ZnO:F < SnO₂:F < ZnOAl < In₂O₃:Sn < TiN.^[159]

A pesar de que el SnO₂:F (FTO) presenta una conductividad más baja frente a otros conductores transparentes el FTO presenta estabilidad química en todo el intervalo de pH frente a numerosos ciclos electroquímicos,^[162] por esta razón se ha elegido este material como sustrato para las películas de WO₃ ya que para el tratamiento electrocrómico utilizaremos como electrolito una disolución de H₂SO₄.

En la Tabla 2 se muestra un promedio estimado de las propiedades eléctricas de las películas de FTO determinadas a partir de técnicas Van der Pauw y método Hall:

Resistividad (ρ)	$\sim 3.6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$
Densidad de portadores (n)	$\sim 2.19 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$
Movilidad de portadores (μ)	$\sim 7.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$
Resistencia de lámina (S_R)	$\sim 4 \Omega/\text{cm}^2$
Tipo de portadores	Electrones

Tabla 2 Propiedades eléctricas de películas de FTO

Las propiedades eléctricas y ópticas de las películas analizadas en conjunto nos permiten obtener un valor de *figura de mérito* (φ), la cual puede definirse como la relación entre la conductividad eléctrica y el coeficiente de absorción óptica de la película.^[163] Un valor mayor de φ indica un mejor desempeño del conductor transparente.

$$\varphi = \frac{T}{S_R}$$

Para nuestras películas de FTO el valor de figura de mérito es: $\varphi \approx 66 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ el cual es un valor alto e incluso mayor a otros sustratos obtenidos comercialmente.^[164]

A partir de microscopía electrónica de barrido se puede apreciar cómo la película está conformada por granos de entre 100 y 500 nm de diámetro, y que esta película es regular, densa y compacta. (Fig. 25)

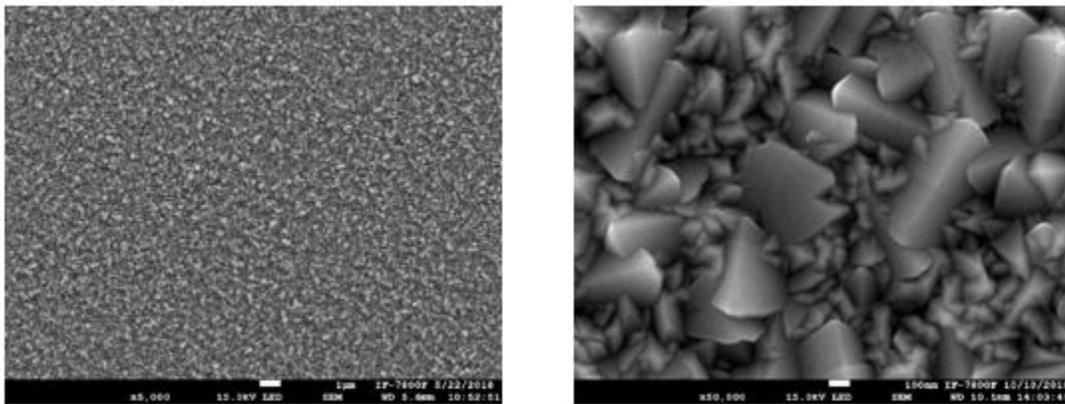


Fig. 25 Microscopía electrónica de barrido de las películas de FTO

Como se mencionó con anterioridad a partir de microscopía electrónica de barrido también fue posible determinar el espesor de las películas de FTO. (Fig. 26)

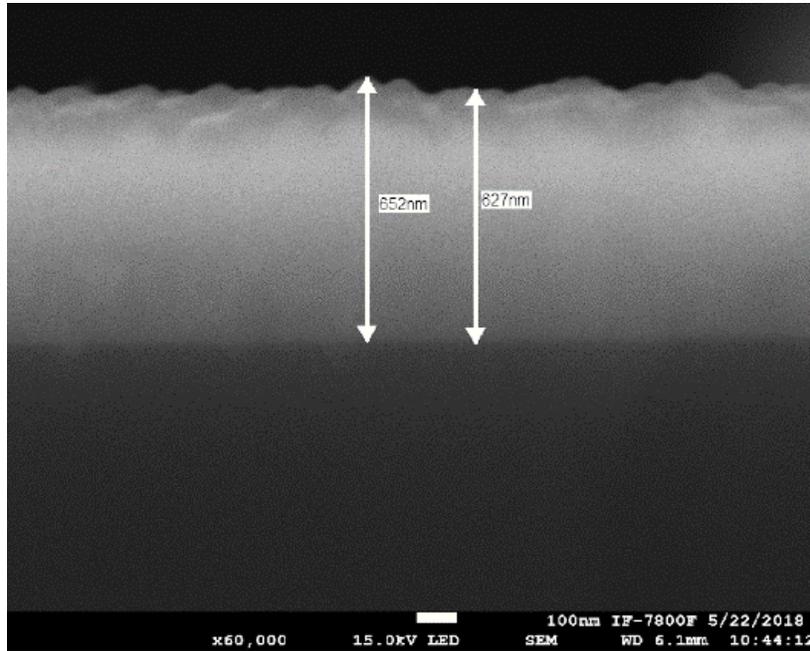


Fig. 26 Espesor de las películas de FTO

La identificación de los elementos presentes, así como la morfología de las películas se realizó por medio de análisis EDS mostrando los elementos Sn, O, y F correspondientes al FTO (Fig. 27)



Fig. 27 Análisis EDS de las películas de FTO

Por último y como parte del análisis estructural de la película se realizó difracción de rayos X (Fig. 28).

En el difractograma se pueden observar claramente los picos relacionados a la estructura casiterita del SnO₂ direccionado fuertemente hacia el plano (200) en una fase tetragonal.

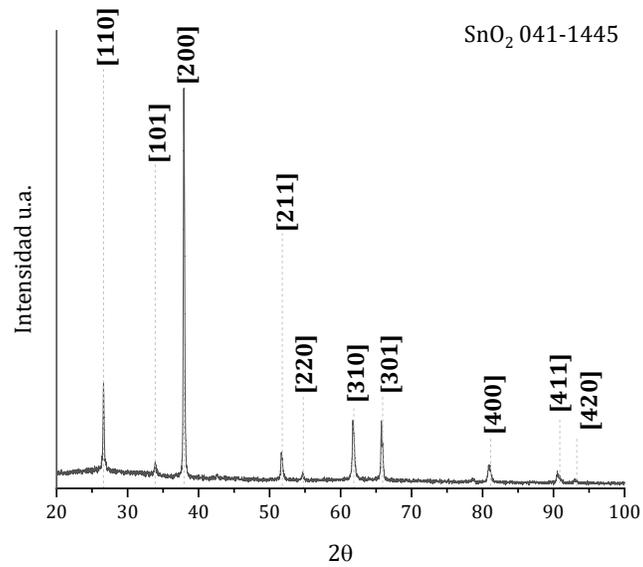


Fig. 28 Difracción de Rayos X de las películas de FTO

4.2. Película electrocrómica (WO₃) Selección y ajuste de parámetros de depósito

4.2.1. Síntesis de películas delgadas de WO₃: Evaluación de la temperatura de depósito.

Se sintetizaron películas delgadas de WO₃ a diferentes temperaturas de depósito, con el fin de observar la influencia de la temperatura en el comportamiento electrocrómico de las películas, y así poder establecer el punto de partida en las condiciones de síntesis.

Los parámetros iniciales utilizados se describen a continuación en la Tabla 3:

Parámetro de depósito	Especificaciones
Precursor y disolvente	WCl ₆ /DMF
Volumen	30 mL
Concentración de precursor	0.01M
Presión de aire de arrastre	5 kg/cm ²
Tiempo de accionamiento	300 ms
Tiempo entre accionamientos	1200 ms
Temperaturas de depósito	300, 400, 500 °C

Tabla 3 Parámetros y especificaciones de depósito

Las películas fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio, previamente lavados y cubiertos con una película delgada conductora de FTO de entre 8 y 10 Ω/\square y alrededor del 70 % de transmitancia. Las muestras se prepararon a 300 °C, 400 °C y 500 °C.

4.2.2 Caracterización de películas delgadas de WO_3 depositadas a diferentes temperaturas

4.2.2.1 Difracción de R-X

En la Fig. 29. se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras depositadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C, en todos los casos se pueden observar las señales correspondientes al FTO. En la muestra depositada a 500 °C se puede ver además una ligera variación en $2\theta=22-25^\circ$ en este intervalo normalmente se encuentran 3 señales características en varias estructuras del WO_3 , que corresponden a los planos [002], [020] y [200], podemos decir que esta señal es muy débil para poder sacar conclusiones por lo que se propuso aumentar la cantidad de material depositado.

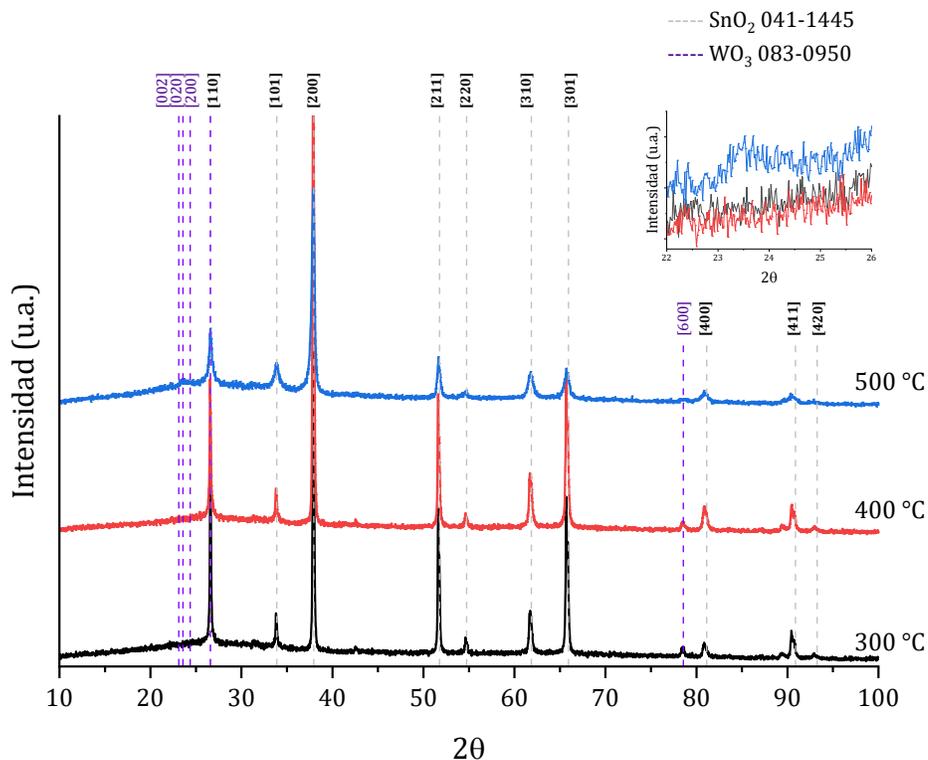


Fig. 29 Difracción de rayos X para películas delgadas de FTO/ WO_3 depositadas por rocío pirolítico a diferentes temperaturas

4.2.2.2. Hall – Van der Pauw

Se realizaron mediciones Hall en configuración Van der Pauw a temperatura ambiente en todos los casos se obtuvo un coeficiente Hall de signo negativo indicando que los portadores de carga son electrones, en la Tabla 4 se pueden observar los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas de depósito.

Muestra	300 °C	400 °C	500 °C
Resistividad (*10⁻⁴ Ω/cm)	7.06	5.26	4.45
Movilidad (*10² cm² V/s)	4.03	2.04	1.66
Densidad de portadores (*10¹⁸ cm⁻³)	2.19	5.80	8.42

Tabla 4 Parámetros eléctricos obtenidos para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas a diferentes temperaturas

Conforme aumenta la temperatura de depósito se puede ver disminución en la resistividad y la movilidad de los portadores, al contrario de la densidad de portadores que aumenta, a mayor temperatura de depósito; más adelante discutiremos sobre las razones por las cuales se obtuvieron estos resultados.

4.2.2.3. UV-Vis

Se obtuvieron los valores de transmitancias para las muestras sintetizadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C obteniendo los valores descritos en la Tabla 5 de transmitancia a 550 nm el cual será nuestro valor de referencia a lo largo de toda esta tesis ya que en este valor de longitud de onda es donde el ojo humano es más sensible a la luz.

Temperatura de depósito	300 °C	400 °C	500 °C
%T_{550nm} FTO	60.11	55.06	67.87
%T_{550nm} FTO/WO₃	63.88	60.46	66.44

Tabla 5 Porcentaje de transmitancia a 550 nm para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas por rocío pirólítico a diferentes temperaturas

Los valores de transmitancia de las películas de FTO/ WO_3 no presentan una tendencia fija entre ellas, normalmente la transmitancia del sustrato o en este caso de la película de FTO afectará a la transmitancia de las películas; las películas depositadas a 300 °C y 400°C muestran mayor transmitancia una vez depositado el WO_3 , mientras que la transmitancia de la película depositada a 500 °C al disminuye ligeramente cuando se encuentran depositados tanto el FTO como el WO_3 . (Fig. 30)

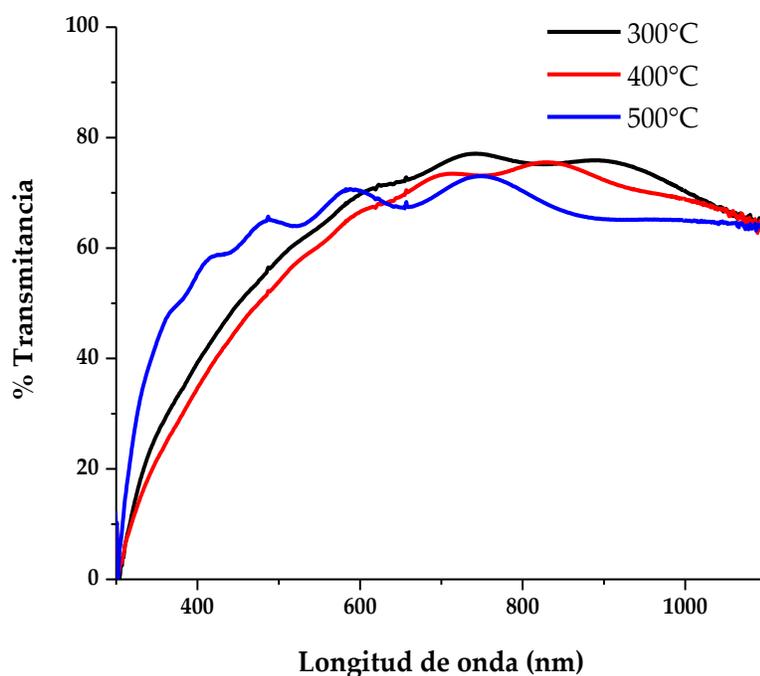


Fig. 30 Espectro de transmitancia de películas delgadas de FTO/ WO_3 depositadas por rocío pirolítico a diferentes temperaturas

A partir de los valores de transmitancia y con el método de Tauc^[165] se calcularon las brechas energéticas ópticas tanto directas como indirectas para cada una de las muestras Fig. 31.

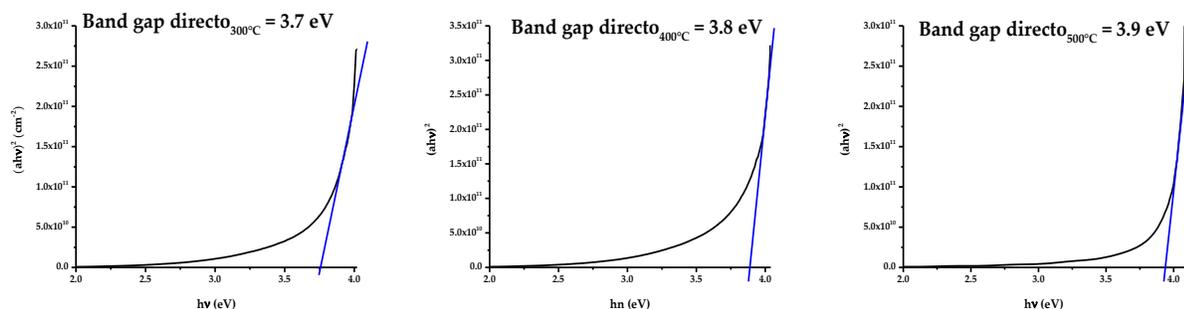


Fig. 31 Brecha energética directa para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas a diferentes temperaturas

Se puede observar cómo la brecha energética directa va aumentando con la temperatura, este comportamiento lo discutiremos en detalle más adelante.

4.2.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Se realizó microscopía de barrido en todas las muestras con la finalidad de encontrar cambios en la morfología acorde al cambio de temperatura de depósito, en todos los casos podríamos inferir que no se depositó mucho WO₃ por encima del FTO o que la película resultante es muy delgada, ya que se puede observar el FTO por debajo de lo que consideraríamos es el WO₃ depositado, especialmente en las muestras depositadas a 300 °C y 400 °C por lo que en muestras siguientes se probó con el efecto del volumen y concentración en las muestras Fig. 32

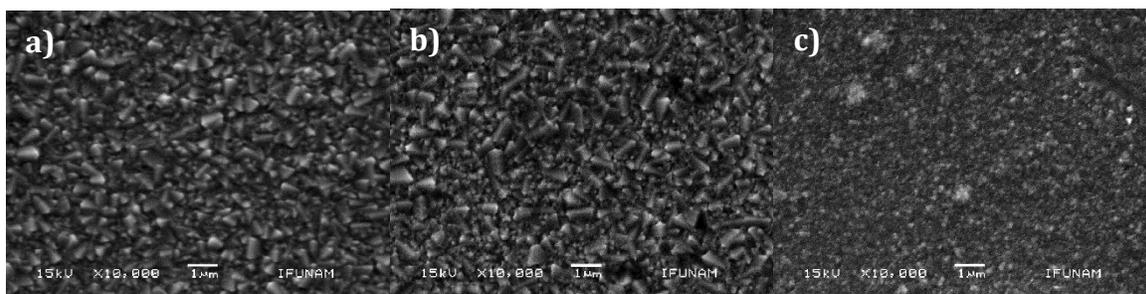


Fig. 32 Micrografías SEM para películas delgadas de FTO/ WO₃ depositadas a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C

Lo que se puede observar en las imágenes es que en el caso de la película depositada a 500 °C se nota un depósito más homogéneo con granos de WO₃ pequeños bien definidos.

4.2.2.5. Voltamperometría cíclica

Las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO₃ depositadas sobre sustratos conductores de FTO se estudiaron utilizando un sistema de 3 electrodos, utilizando como electrodo de trabajo la película de WO₃, y como contraelectrodo y electrodo de referencia alambres de platino.

Primero se estudió el efecto de la temperatura en las muestras depositadas a 300, 400 y 500 °C, mostrando los resultados de la Fig. 33

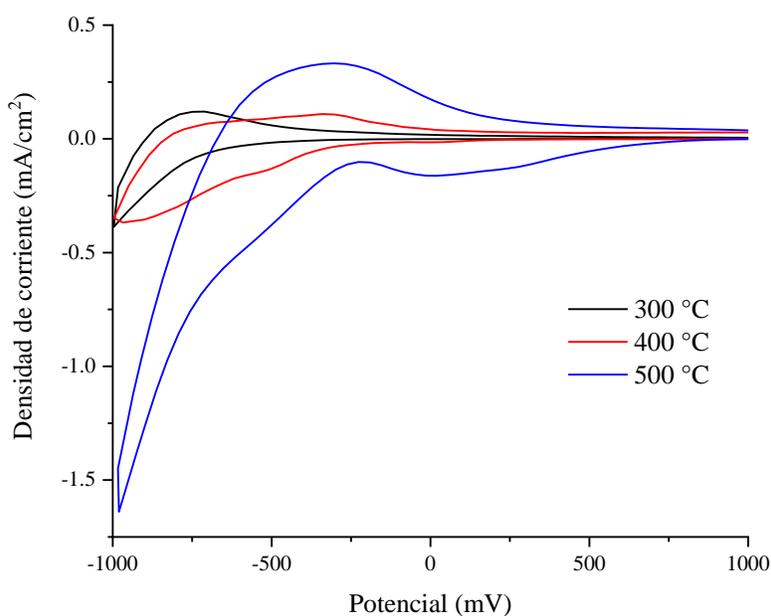


Fig. 33 Voltamperogramas cíclicos de muestras de FTO/WO₃ depositadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C

Para este análisis se tomó el décimo ciclo de todas las muestras, la medición se llevó a cabo en una ventana de potencial de 1000 mV a -1000 mV, a 66 mV/seg, utilizando H₂SO₄ 0.01 M como electrolito.

Para las películas depositadas a 300 °C y 400 °C se notan cambios muy tenues en la coloración de las películas, además la coloración de la película depositada a 300 °C no es uniforme.

Por otro lado, la película depositada a 500 °C presenta una coloración más intensa y la película se ve uniformemente depositada.

La película depositada a 500 °C presenta una mayor área en el voltamperograma, lo cual es un indicativo de la mayor capacidad de carga de la película lo que permitiría una mayor difusión de los iones H⁺ dentro de la película.

Tomando en cuenta estos resultados se propuso realizar un recocido a 500 °C durante 10 minutos para las muestras depositadas a 300 °C y 400 °C. (Fig. 34)

En este caso el comportamiento electrocrómico mejoró ligeramente para las muestras recocidas, sin embargo, la película originalmente depositada a 500 °C siguió presentando el mejor comportamiento.

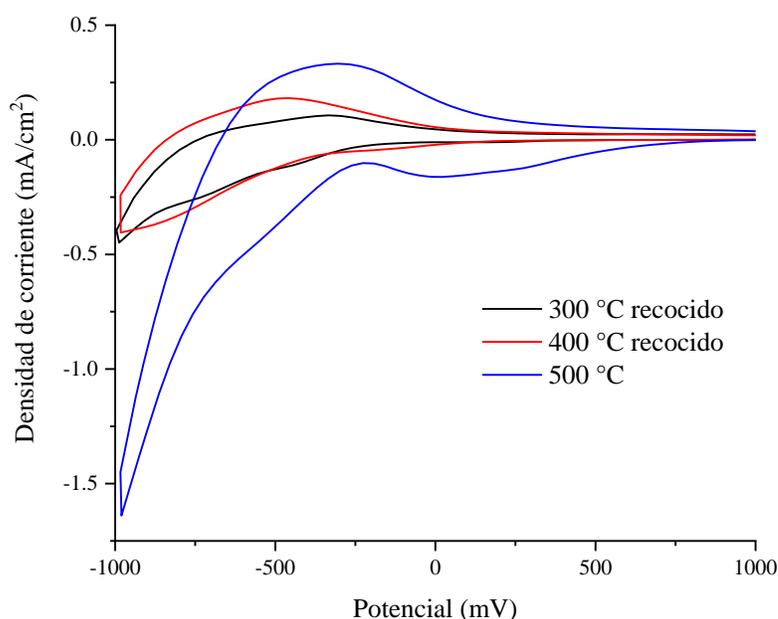


Fig. 34 Voltamperogramas cíclicos de muestras de FTO/WO₃ depositadas a 300 °C recocida, 400 °C recocida y 500 °C

Para realizar un análisis más detallado de la inserción y extracción de iones H⁺ en la película, se calculó el coeficiente de difusión para cada una de las muestras utilizando la ecuación de Randles-Sevcik:

Muestra	<i>i_{pc}</i>	<i>D_{insert}</i>	<i>i_{pa}</i>	<i>D_{extrac}</i>
300 °C	-0.3834	3.05528*10 ⁻¹⁰	0.1243	3.21136*10 ⁻¹¹
300 °C recocido	-0.4481	4.17346*10 ⁻¹⁰	0.1062	2.34420*10 ⁻¹¹
400 °C	-0.3468	2.49980*10 ⁻¹⁰	0.1084	2.44233*10 ⁻¹¹
400 °C recocido	-0.4044	3.39914*10 ⁻¹⁰	0.1817	6.86209*10 ⁻¹¹
500 °C	-1.6366	5.56713*10 ⁻⁹	0.3191	2.11641*10 ⁻¹⁰

Tabla 6 Coeficientes de difusión y extracción de iones en películas electrocrómicas de FTO/WO₃ depositadas a diferentes temperaturas

La Tabla 6 muestra los coeficientes de difusión para la inserción y extracción de iones H⁺, se puede observar claramente que la película depositada a 500 °C es a que presenta mayor difusión de iones, y que a pesar de que con el recocido durante 10 min a 500 °C los valores de difusión aumentan tanto para las películas depositadas a 300 °C y 400 °C, este valor no se acerca al obtenido con aquellas que se mantuvieron a 500 °C durante todo el depósito.

4.2.3. Influencia de la temperatura de depósito en películas delgadas de WO₃

Como pudimos observar para el caso de películas delgadas de WO₃ sintetizadas a diferentes temperaturas de depósito y con recocidos a 500 °C de las películas depositadas a menores temperaturas; se observa una mejora leve en la difusión de las películas tratadas térmicamente después de la síntesis. Esta mejora podría atribuirse principalmente a la recristalización de la película, ya que sabemos que el WO₃ experimenta cambios en su estructura cristalina dependientes de la temperatura. Sin

embargo, este cambio no resulta significativo al compararlo con la película originalmente depositada a 500 °C.

En esta última, se aprecia un cambio interesante en su morfología exhibiendo granos más pequeños y una película homogénea poco porosa. Este aspecto es beneficioso en nuestro contexto ya que una película amorfa y porosa es más propensa a tener sitios profundos donde los iones H^+ podrían quedar atrapados, comprometiendo así la durabilidad de la película.

Complementario a esto podemos ver que la disminución en el tamaño del cristalito y el consiguiente aumento en la cantidad de límites de grano afectan de manera negativa la movilidad de los portadores de carga, que vemos como disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura de depósito.

Por otra parte, en voltamperometría cíclica se observa un aumento en la capacidad de carga de las películas sintetizadas a 500 °C, lo cual también concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. Estos últimos revelan una película con una estructura cristalina definida, lo cual favorece la formación de canales más amplios que facilitan una mejor difusión dentro de la película.

El aumento en la cristalinidad de las películas a causa de la temperatura de depósito también se puede ver reflejada en sus propiedades eléctricas, en las que podemos observar como la resistividad disminuye y la densidad de portadores aumenta para las películas con mayor cristalinidad.

La variación en la brecha energética constituye otro parámetro intrigante; podemos notar un incremento de 3.7 eV a 3.9 eV, que podemos atribuir principalmente a la reducción del tamaño del cristalito en las películas depositadas a temperaturas más elevadas. Esto se debe a que, a medida que el tamaño del cristalito disminuye, la distancia entre portadores de carga también disminuye y, por lo tanto, la energía cinética y de confinamiento entre estos aumenta, generando así el incremento en la brecha energética.

Tomando en cuenta estos resultados y análisis se definió continuar con síntesis de películas delgadas a 500 °C y se buscará aumentar la concentración y volumen de precursor en el depósito buscando obtener películas cristalinas, homogéneas de alta durabilidad electrocrómica.

4.2.4. Síntesis de películas delgadas de WO₃: Evaluación de la concentración del precursor.

Se sintetizaron películas delgadas de WO₃ a diferentes concentraciones de WCl₆ en la disolución precursora, para continuar estableciendo las condiciones de depósito que afecten positivamente en el comportamiento electrocrómico de las películas.

Las películas fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio, previamente lavados y cubiertos con una película delgada conductora de FTO de entre 8 y 10 Ω/□ y alrededor del 70 % de transmitancia.

Los parámetros de depósito utilizados se describen a continuación en la Tabla 7:

Parámetro de depósito	Especificaciones
Precursor y disolvente	WCl ₆ /DMF
Volumen	30 mL
Concentración de precursor	0.01, 0.05, 0.1 y 0.15 M
Presión de aire de arrastre	5 kg/cm ²
Tiempo de accionamiento	300 ms
Tiempo entre accionamientos	1200 ms
Temperatura de depósito	500 °C

Tabla 7 Parámetros y especificaciones de depósito de películas sintetizadas a diferentes concentraciones de precursor

4.2.5. Caracterización de películas delgadas de WO_3 depositadas a diferentes concentraciones

4.2.5.1. Difracción de R-X

Se obtuvieron los patrones de difracción de las películas depositadas con diferentes concentraciones de precursor de tungsteno (Fig. 35).

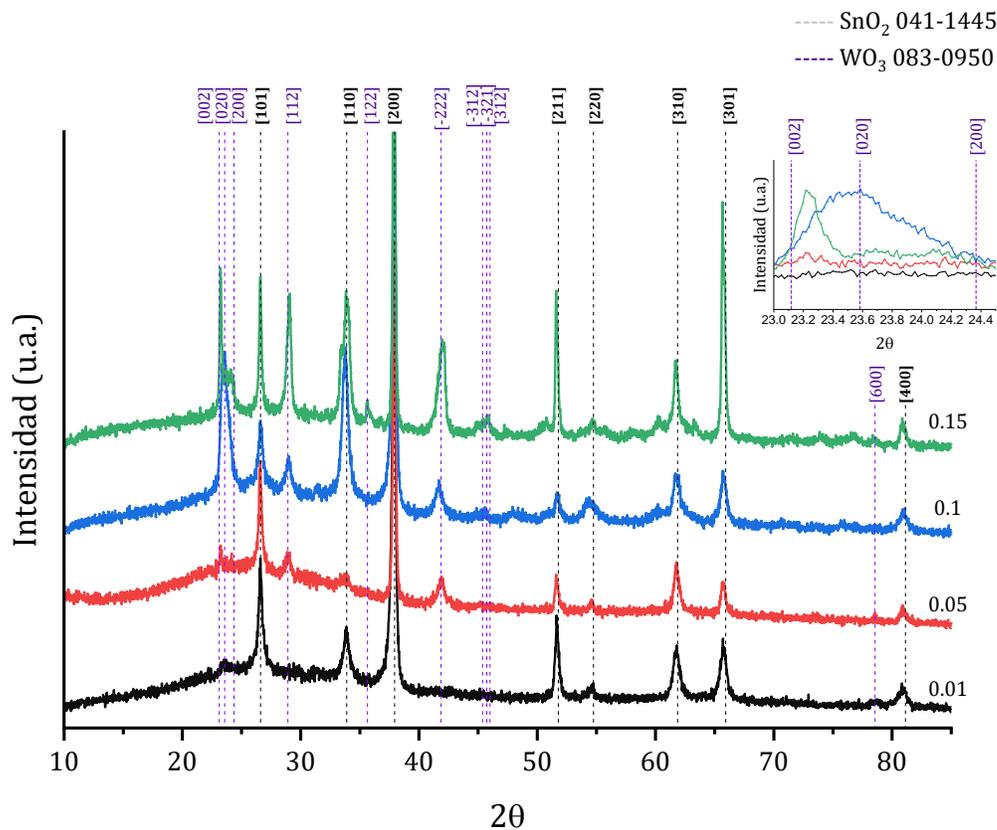


Fig. 35 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de FTO/ WO_3 depositadas a diferentes concentraciones de precursor

Podemos observar que en todos los patrones se muestran las señales correspondientes al FTO, pero además conforme aumenta la concentración de WO_3 en las películas también comienzan a ser más notorias las señales que corresponden a la

película de WO₃ indicando claramente una estructura monoclinica para todas las concentraciones de depósito (de acuerdo con la tarjeta JCPDS-ICDD No. 83-0950).

En las películas depositadas a mayores concentraciones se destacan de forma más evidente los picos característicos de la fase monoclinica. En el caso de la película depositada a 0.1 M de concentración se observa un pico ligeramente por encima de los 23.5° que se indexa con la tarjeta JCPDS-ICDD No. 83-0950 en el plano [020]. En cambio, para la concentración más alta (0.15 M) el pico más marcado corresponde al plano [200], desplazándose ligeramente a ángulos mayores. Esta tendencia se evidencia de manera más clara en el plano [112], donde se observa que a medida que la concentración del precursor en el depósito de la película aumenta, este pico se desplaza gradualmente hacia ángulos mayores.

Según la tarjeta JCPDS-ICDD No. 83-0950, el plano [112] debería encontrarse a 28.92°. En los patrones de difracción de las muestras depositadas con concentraciones de 0.05 M, 0.1 M y 0.15 M, encontramos las señales en 28.95 °, 29.019 °, y 29.06° respectivamente, confirmando este desplazamiento. Más adelante, discutiremos en detalle este desplazamiento y su impacto en el comportamiento de las películas.

4.2.5.2. Hall – Van der Pauw

Se realizaron mediciones Hall en configuración Van der Pauw a temperatura ambiente. En todos los casos se obtuvo un coeficiente Hall de signo negativo indicando que los portadores de carga son electrones, en la Tabla 8 se pueden observar los resultados obtenidos a las diferentes concentraciones de depósito.

Muestra	0.01 M	0.05 M	0.1 M	0.15 M
Resistividad ($\Omega/\text{cm} * 10^{-4}$)	8.52	7.65	5.47	18.13
Movilidad ($\text{cm}^2 \text{V/s} * 10^2$)	3.02	4.29	5.75	28.48
Densidad de portadores ($* 10^{19} \text{cm}^{-3}$)	2.41	1.89	1.14	0.12

Tabla 8 Parámetros eléctricos para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas a diferentes concentraciones de precursor

Podemos observar cómo conforme aumenta la concentración de depósito va disminuyendo la resistividad, y para la concentración más alta esta tendencia se rompe aumentando este valor abruptamente, en el caso de la movilidad podemos percibir como con el aumento de concentración también aumenta la movilidad de los portadores, aunque esto sea inverso a la densidad de los mismos que podemos notar como disminuye la densidad de portadores conforme aumenta la concentración.

4.2.5.3. UV-Vis

Se obtuvieron los valores de transmitancias para las muestras sintetizadas con 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.15 M obteniendo los valores reportados en la Tabla 9 de transmitancia a 550 nm.

Concentración de depósito	0.01 M	0.05 M	0.1 M	0.15 M
%T_{550nm} FTO	71.49	76.47	72.32	76.31
%T_{550nm} FTO/WO₃	72.36	67.43	54.73	42.29

Tabla 9 Valores de transmitancia para películas delgadas de FTO y FTO/WO₃ depositadas a diferentes concentraciones de precursor.

Como se puede observar los valores de transmitancia en este caso sí presentan una tendencia fija ya que al aumentar la concentración de WO₃ en el depósito la transmitancia va disminuyendo significativamente. (Fig. 36) Y esta opacidad también se ve reflejada a simple vista donde se puede observar que con el aumento de concentración se empiezan a ver manchas en las películas que podemos atribuir a un exceso de material. (Fig. 37)

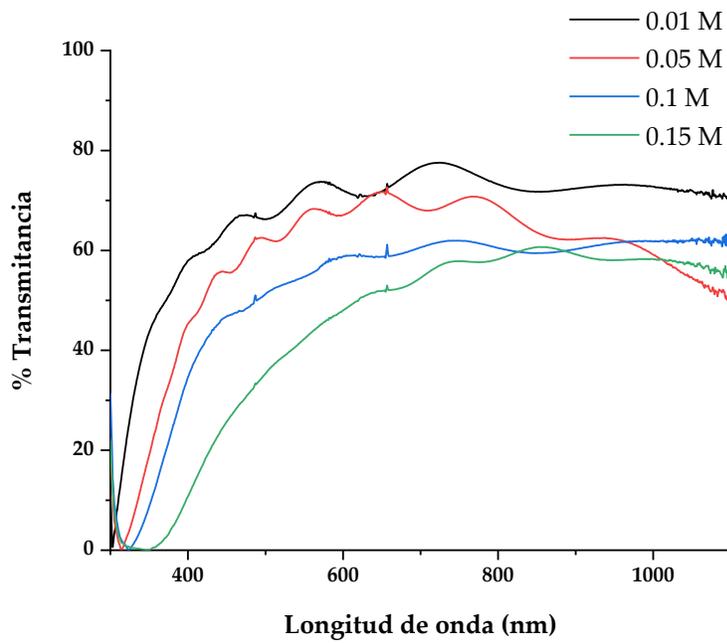


Fig. 36 Espectro de transmitancia para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con diferentes concentraciones de precursor

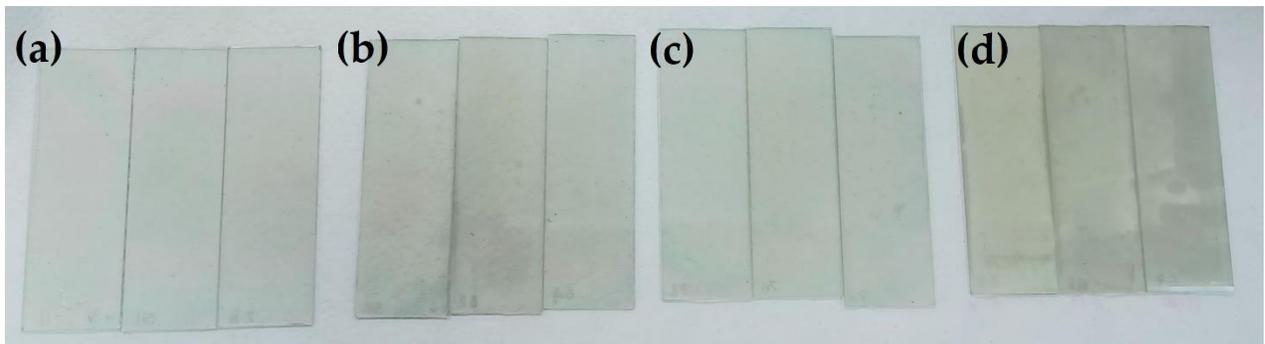


Fig. 37 Fotografía de las muestras recién depositadas con concentración de a) 0.01 M, b) 0.05 M, c) 0.1 M y d) 0.15 M en la disolución precursora

A partir de los valores de transmitancia y con el método de Tauc se calcularon las brechas energéticas ópticas tanto directas como indirectas para cada una de las muestras. (Fig. 38)

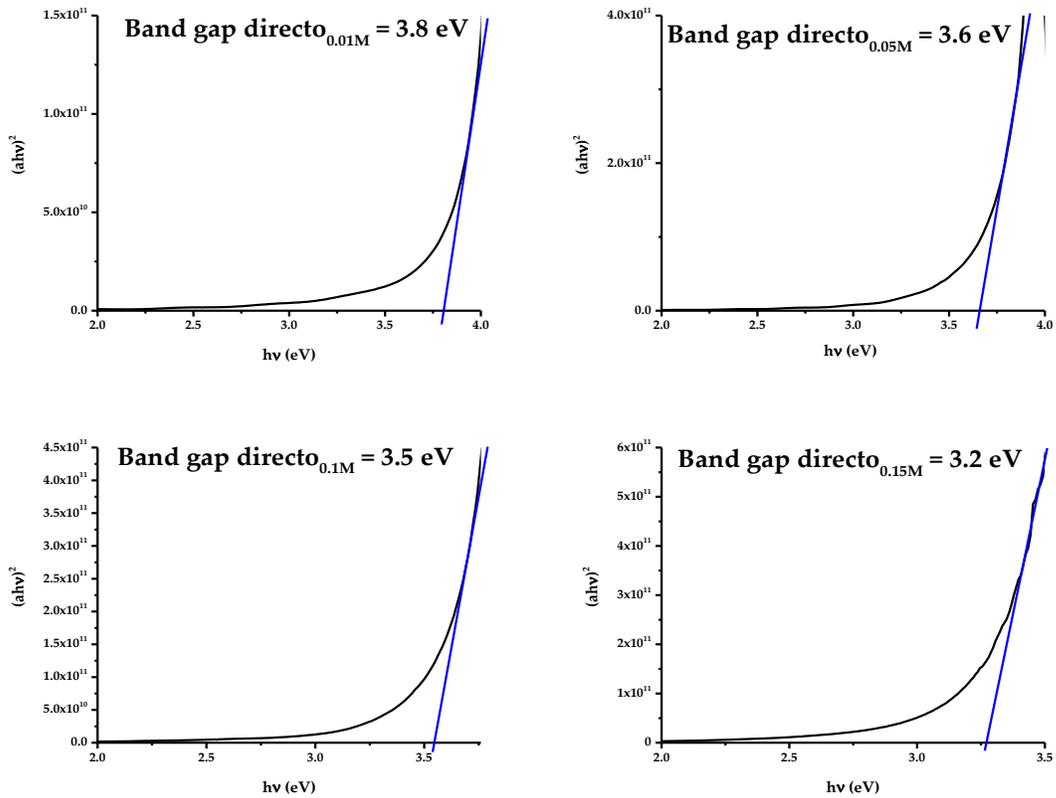


Fig. 38 Brechas de energía directas para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas a diferentes concentraciones de precursor

En este caso podemos observar como la brecha energética sufre una ligera variación acorde a la concentración depositada, la brecha energética directa este disminuye con el aumento de concentración de WO₃ en el depósito.

4.2.5.4. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes SEM para las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de precursor se muestran en la Fig. 39, se puede observar como todas las películas muestran un depósito uniforme y la morfología no cambia drásticamente en función de la concentración depositada.

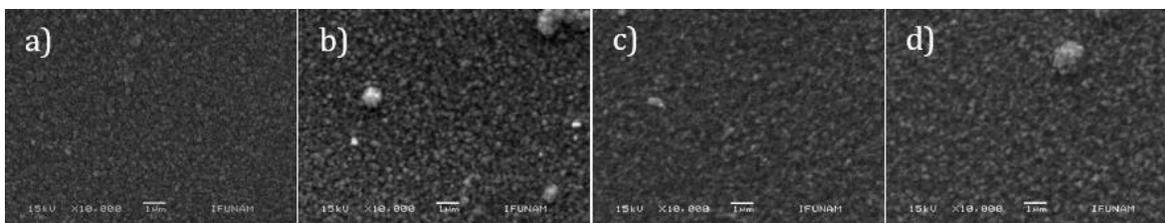


Fig. 39 Imágenes SEM de películas delgadas de FTO/WO₃ sintetizadas con diferentes concentraciones de WCl₆ en la disolución precursora siendo a) 0.01 M, b) 0.05 M, c) 0.1 M y d) 0.15 M

4.2.5.5. Voltamperometría cíclica

Las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO₃ depositadas sobre substratos conductores de FTO se estudiaron utilizando el mismo sistema electroquímico descrito en el apartado anterior.

La voltamperometría cíclica se realizó con una ventana de potencial de -2000 mV a 2000 mV, a 66 mV/seg, utilizando H₂SO₄ 0.001 M como electrolito. (Fig. 40)

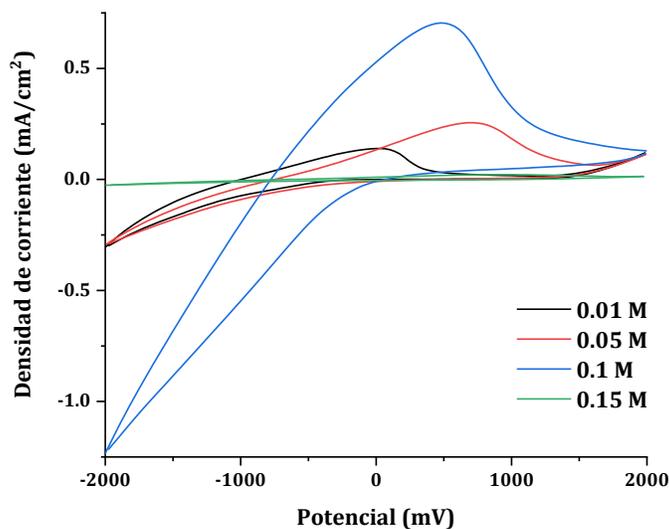


Fig. 40 Voltamperometría cíclica de películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con diferentes concentraciones de disolución precursora

Para el caso del análisis electroquímico, podemos observar que la muestra a 0.1 M de concentración es la que presenta el mejor comportamiento de acuerdo con lo que

ya se había indicado en el apartado 4.2.2.5, observando cómo la capacidad de inserción va en aumento conforme aumenta la concentración de depósito, y pasando la concentración de 0.1 M esta tendencia se rompe ya que la muestra más concentrada presenta prácticamente nula capacidad de inserción.

Los voltamogramas muestran el ciclo #10, para todas las muestras y podemos observar que la película que mostró el peor comportamiento fue la sintetizada con una concentración de 0.15 M, en la cual no se observa el efecto de forma uniforme en la película (Fig. 41a).

Se ha demostrado en la literatura^[166], que conforme aumenta el espesor de la película, (en este caso aumento en la cantidad de material de depósito) mejora el comportamiento electroquímico, sin embargo, llega un punto en el que se tiene tanto material o el espesor ya es tal que el efecto electrocrómico o la coloración no puede abarcar todo el espesor de la película.

En este caso la película sintetizada con 0.1 M es la que muestra el mejor comportamiento en cuanto a la inserción de iones, sin embargo, su durabilidad no fue la mejor ya que después de 1000 ciclos de inserción y extracción ya podíamos ver un desgaste importante en la película; una vez completados 1000 ciclos a las películas se les realizó, la medición de algunas propiedades electrocrómicas, y en este caso con las películas sintetizadas a 0.1 y 0.15 M no fue posible. Fig. 41b

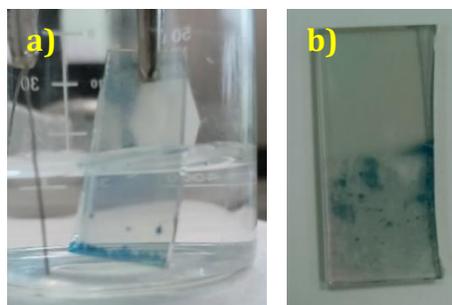


Fig. 41 Fotografías de las películas delgadas de FTO/WO₃ a) 0.15 M en electrolito ciclo #10 b) 0.1M después de 1000 ciclos de inserción-extracción

En la imagen anterior se puede observar como en las películas sintetizadas a 0.15 M la coloración no se distribuye de manera uniforme a lo largo de la película incluso al inicio de los ciclos (10 ciclos de inserción y extracción).

En el caso de la película a 0.1 M, la película después de 1000 ciclos de inserción y extracción, ya no se decolora completamente y comienza a presentar parches de zonas coloreadas y decoloradas. Esto se da debido a que, para la cantidad de material presente en la película se necesitaría una mayor corriente para poder llevar a cabo la decoloración completamente, sin embargo, un aumento en la corriente también aceleraría el desgaste de la película.

Para realizar un análisis más detallado de la inserción y extracción de iones H^+ en la película, se calculó el coeficiente de difusión para cada una de las muestras utilizando la ecuación de Randles-Sevcik de la misma forma que en la sección anterior.

Muestra	i_{pc}	D_{insert}	i_{pa}	D_{extrac}
0.01 M	-0.3038	$1.91832 \cdot 10^{-8}$	0.139	$4.01584 \cdot 10^{-9}$
0.05 M	-0.2935	$1.79045 \cdot 10^{-8}$	0.2555	$1.35684 \cdot 10^{-8}$
0.1 M	-1.2383	$3.18712 \cdot 10^{-7}$	0.7045	$10.3159 \cdot 10^{-7}$
0.15 M	-0.0263	$1.43767 \cdot 10^{-10}$	0.0217	$9.78737 \cdot 10^{-11}$

Tabla 10 Coeficientes de difusión y extracción de iones en películas electrocrómicas depositadas a diferentes temperaturas

La Tabla 10 muestra los coeficientes de difusión para la inserción y extracción de iones H^+ , se puede observar claramente que la película depositada a 0.1 M es la que presenta mayor difusión de iones, y que la tendencia que parecía ir aumentando con la concentración de WO_3 en la disolución se rompe por completo para la muestra a 0.15 M.

4.2.5.6. Tiempo de respuesta

Tomando en cuenta el comportamiento en voltamperometría cíclica de las películas sintetizadas a menor concentración de disolución precursora se propuso analizar el tiempo de respuesta de estas. Se llevaron a cabo experimentos para determinar el tiempo de respuesta de las películas electrocromáticas, para esto se realizaron mediciones de transmitancia a la par que se realizaban corridas electroquímicas en dos pasos, en un primer paso se mantenía un potencial constante de -2000 mV y se calculó el tiempo en el que la película llegó a su estado más oscuro obteniendo los resultados descritos en la Tabla 11.

Muestra	Tiempo	Transmitancia estado incoloreado (después de 1000 ciclos)	Transmitancia estado coloreado (después de 1000 ciclos)
0.01M	17 min	84.30	64.23
0.05M	60 min	66.42	12.86
0.1M		54.22	
0.15M		50.63	

Tabla 11 Tiempo de respuesta de películas delgadas de WO₃/FTO depositadas con diferentes concentraciones de precursor

La medición de tiempo de respuesta se realizó posterior a que las películas cumplieran 1000 ciclos de inserción y extracción de cargas, como podemos ver los ciclos electroquímicos desgastan las películas ya que la transmitancia después de 1000 ciclos electroquímicos es mayor a la transmitancia de las películas recién depositadas, también podemos observar que a mayor concentración de WO₃ las películas logran un estado coloreado más intenso, sin embargo la película de 0.1 M se rompió posterior al ciclaje electroquímico por lo que no fue posible llevar a cabo el estudio de tiempo de respuesta, la película 0.15 M por otra parte desde los primeros ciclos no presentó buen comportamiento electrocromático por lo ya descrito anteriormente.

Después de todos estos resultados podría decirse que la muestra que presenta mejor comportamiento en cuanto a propiedades electrocromáticas y electroquímicas fue

la depositada a 0.05 M sin embargo recordemos que cuando la concentración es mayor las películas muestran zonas con manchas en la placa de vidrio a causa del aumento de material, durante el depósito puede que este no se haya distribuido de manera eficiente y por esta razón no se obtiene una película totalmente homogénea, esto no es conveniente en nuestro caso, ya que la aplicación deseada para estas películas es de ventanas inteligentes, Fig. 42 por lo cual se eligió utilizar la concentración más baja.

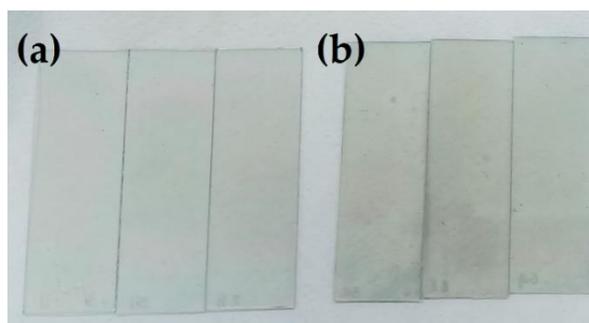


Fig. 42 Fotografía de las muestras recién depositadas con concentración de a) 0.01 M, y b) 0.05 M, en la disolución precursora

4.2.6. Influencia de la concentración de precursor en películas delgadas de WO_3

Una de las primeras observaciones que podemos hacer sobre la influencia de la concentración del precursor en las películas delgadas de WO_3 es como afecta a la transmitancia de las películas.

Aunque debemos tomar en cuenta que la transmitancia de las películas se ve afectada en un principio por la película de FTO se puede observar cómo conforme aumenta la concentración de precursor la variación de la transmitancia entre las películas en las que solo se encuentra depositado FTO y las películas FTO/ WO_3 aumenta con el aumento de concentración de precursor.

Esta disminución en la transmitancia en un inicio nos indica un aumento en el espesor de la película, que también lo podemos confirmar a partir del desplazamiento del borde de absorción en los espectros UV-Vis a mayores longitudes de onda.

La influencia de este aumento de espesor en las películas lo podemos observar directamente en el tiempo de respuesta obtenido, que a pesar de que no fue posible determinarlo para las películas depositadas a 0.1 M y 0.15 M podemos ver como el tiempo de respuesta aumenta con el aumento de espesor entre la película depositada con 0.01 M y 0.05 M, este aumento en el tiempo de respuesta tiene sentido ya que las películas con mayor volumen requieren un tiempo de inserción mayor.^[157]

En el caso de la difusión de iones determinada por Randles Sevcik podemos ver como con el aumento del espesor en la película la difusión de inserción aumenta gradualmente hasta llegar a la concentración más alta de depósito donde esta difusión disminuye drásticamente, este comportamiento lo podemos explicar con un cambio en la estructura de las películas, ya que por medio de difracción de R-X observamos como a mayores concentraciones de precursor se tiene un desplazamiento a valores mayores en el ángulo de difracción de las señales obtenidas. Este desplazamiento es un indicativo de una disminución en el espaciado de los planos, lo que converge en una película más densa, lo que por consiguiente causa que los canales por los cuales se pueda llevar a cabo la difusión sean más estrechos, y puede ser también la razón por la cual a la concentración más alta el efecto electrocrómico no es visible de manera uniforme y también por lo cual en la película depositada a 0.1 M después de 1000 ciclos de inserción y extracción de iones el efecto electrocrómico ya no responde de la misma manera, siendo este un indicativo de que los iones H^+ se han quedado atrapados en la red.

Esta última consideración, (además de la transmitancia de las películas) es la que nos hace continuar con la concentración de precursor de 0.01 M para nuestras condiciones de depósito ya que como hemos visto las concentraciones más altas alteran la morfología de las películas e impactan de manera negativa a su durabilidad.

Por esta razón, buscando aún un mayor depósito de WO_3 para mejorar la eficiencia de coloración de la película se sintetizaron películas con un mayor volumen del precursor.

4.2.7. Síntesis de películas delgadas de WO₃: Evaluación del volumen del precursor.

Una vez definido que la concentración a trabajar será de 0.01 M se elaboraron disoluciones a esta concentración de WCl₆ pero aumentando el volumen de la disolución precursora, para continuar estableciendo las condiciones de depósito que afecten positivamente en el comportamiento electrocrómico de las películas.

Los parámetros de depósito utilizados se describen a continuación en la Tabla 12:

Parámetro de depósito	Especificaciones
Precursor y disolvente	WCl ₆ /DMF
Volumen	30, 50, 100, 150 mL
Concentración de precursor	0.01 M
Presión de aire de arrastre	5 kg/cm ²
Tiempo de accionamiento	300 ms
Tiempo entre accionamientos	1200 ms
Temperatura de depósito	500 °C

Tabla 12 Parámetros y especificaciones de depósito de películas sintetizadas a diferentes concentraciones de precursor

Las películas fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio, previamente lavados y cubiertos con una película delgada conductora de FTO de entre 8 y 10 Ω/□ y alrededor del 70% de transmitancia.

4.2.8. Caracterización de películas delgadas de WO_3 depositadas a diferentes volúmenes

4.2.8.1. Difracción de R-X

En los patrones de difracción de Rayos X podemos encontrar una tendencia marcada, conforme se aumenta el volumen de la disolución de depósito, se puede observar un aumento en la intensidad de los picos característicos del WO_3 . (Fig. 43)

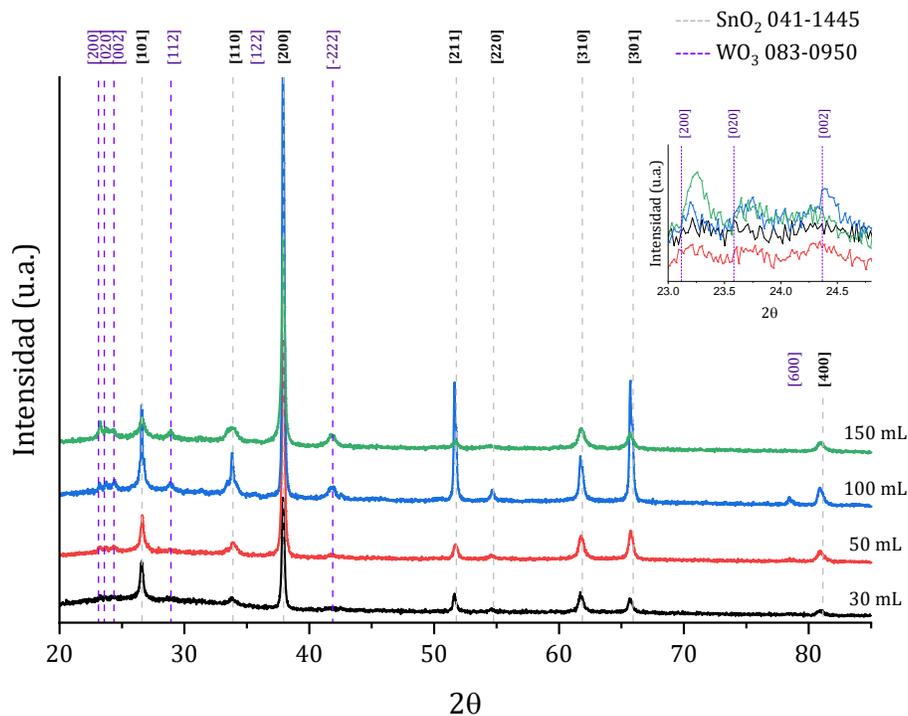


Fig. 43 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de FTO/ WO_3 depositadas con diferentes volúmenes de disolución precursora

Podemos observar que en todos los patrones se muestran las señales correspondientes al FTO, pero además conforme el volumen de la disolución de WO_3 en las películas también comienzan a ser más notorias las señales que corresponden a la tarjeta del WO_3 JCPDS-ICDD No. 83-0950 indicando claramente una estructura monoclinica que se mantiene para todas las muestras.

4.2.8.2. Hall – Van der Pauw

Se realizaron mediciones Hall en configuración Van der Pauw a temperatura ambiente en todos los casos se obtuvo un coeficiente Hall de signo negativo indicando que los portadores de carga son electrones, en la Tabla 13 se pueden observar los resultados obtenidos a los diferentes volúmenes de depósito.

Muestra	30 mL	50 mL	100 mL	150 mL
Resistividad ($\Omega/\text{cm} * 10^{-3}$)	1.65	1.04	1.38	1.28
Movilidad ($\text{cm}^2 \text{ V/s} * 10^2$)	5.47	25.8	14.7	44.8
Densidad de portadores ($* 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	6.905	2.309	0.304	10.81

Tabla 13 Parámetros eléctricos de películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con diferente volumen de disolución precursora

En este caso podría decirse que no se ve una tendencia clara entre los resultados, sin embargo, más adelante podremos observar cómo en este caso los resultados correlacionan con el comportamiento electrocrómico en voltamperometría cíclica.

4.2.8.3. UV-Vis

Se obtuvieron los valores de transmitancia para las muestras sintetizadas con 30 mL, 50 mL, 100 mL, y 150 mL obteniendo valores de transmitancia a 550 nm los cuales se pueden observar en la Tabla 14.

Volmen de depósito	30 mL	50 mL	100 mL	150 mL
%T_{550nm} FTO	85.47	78.5	83.88	76.66
%T_{550nm} FTO/WO₃	85.45	74.38	81.08	71.06

Tabla 14 Valores de transmitancia a 550 nm para películas delgadas de FTO/WO₃ recién depositadas con diferentes volúmenes de disolución precursora

Como se puede observar los valores de transmitancia disminuyen ligeramente con la adición del WO₃, por otra parte, en el valor final de la transmitancia de cada

película podemos notar claramente la influencia del FTO utilizado como sustrato. (Fig. 44)

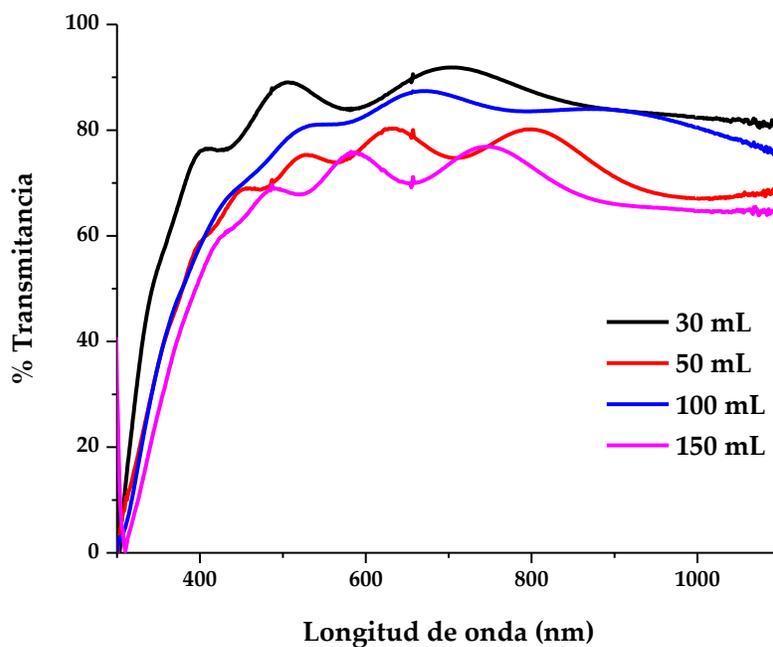


Fig. 44 Espectro de transmitancia de películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con diferentes volúmenes de disolución precursora

A partir de los valores de transmitancia y con el método de Tauc se calcularon las brechas energéticas ópticas directas para cada una de las muestras. (Fig. 45)

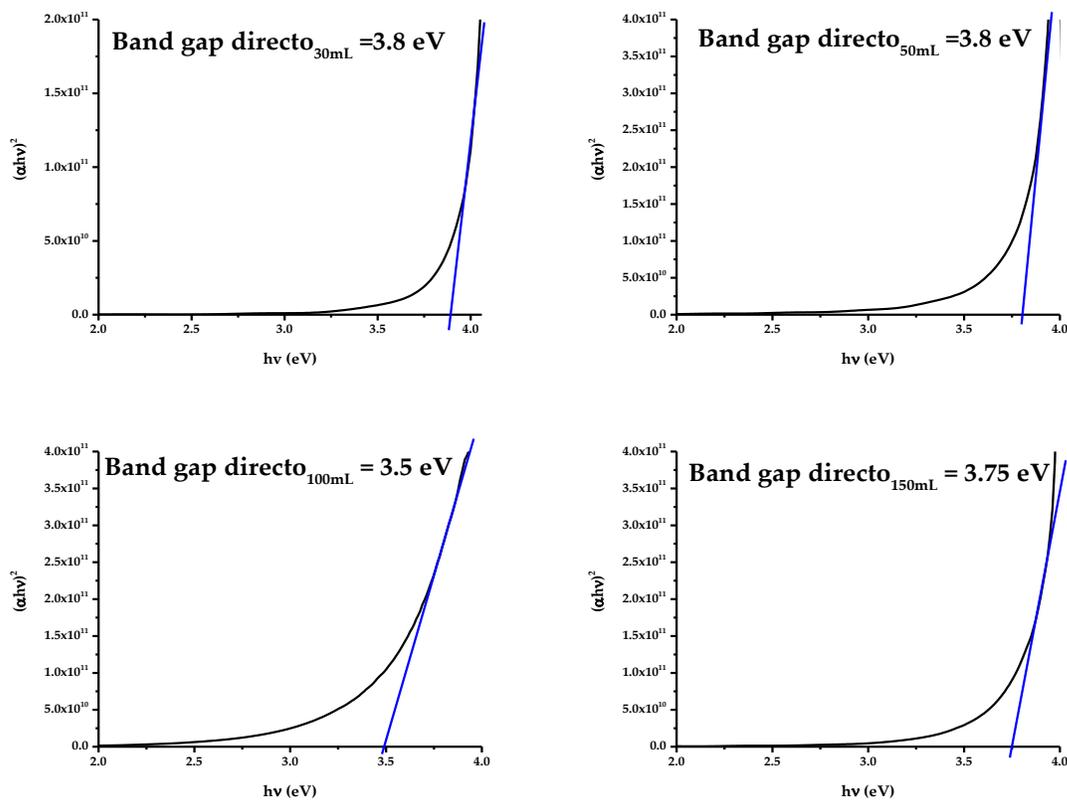


Fig. 45 Brechas energéticas directas para películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con diferentes volúmenes de disolución precursora

En un principio pareciera que existe una tendencia donde conforme aumenta el volumen de depósito disminuye el valor de la brecha energética, sin embargo, para la muestra de mayor volumen se rompe esta tendencia y el valor de la brecha energética aumenta nuevamente.

4.2.8.4. Microscopía electrónica de barrido

Se realizó microscopía de barrido en todas las muestras con la finalidad de encontrar cambios en la morfología acorde al cambio de volumen de disolución de depósito, en todos los casos se encontró que el material depositado forma una película

densa y compacta sin huecos en el depósito, y no se observa un cambio significativo en la morfología del material. (Fig. 46)

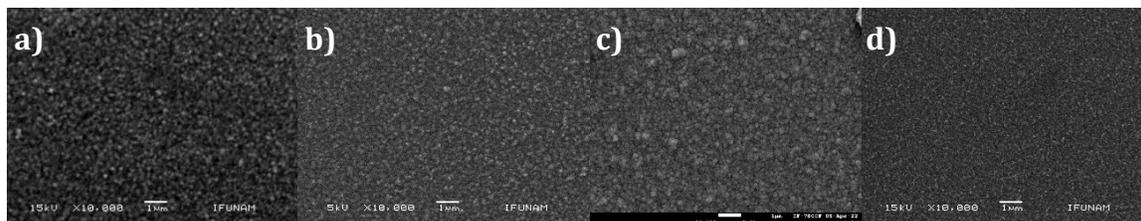


Fig. 46 Microscopía SEM de películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con a)30 mL, b)50 mL, c)100 mL d)150 mL de disolución precursora

4.2.8.5. Voltamperometría cíclica

Las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO₃ depositadas sobre substratos conductores de FTO se estudiaron utilizando un sistema de 3 electrodos, utilizando como electrodo de trabajo la película de WO₃, y como contraelectrodo y electrodo de referencia alambres de platino.

Para el estudio del efecto del volumen de disolución en el depósito se analizaron las muestras depositadas con 30 mL, 50 mL, 100 mL y 150 mL. Los resultados se muestran en la Fig. 47.

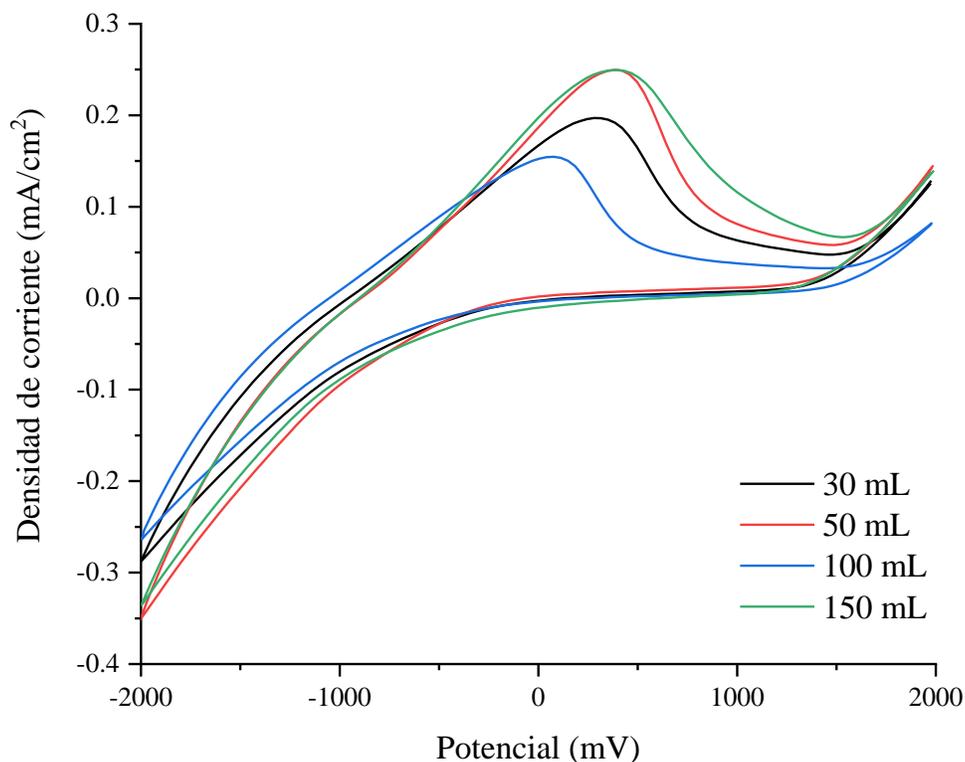


Fig. 47 Voltamperogramas cíclicos de muestras de FTO/WO₃ depositadas a 30 mL, 50 mL, 100 mL y 150 mL

Para este análisis se tomó el décimo ciclo de todas las muestras, la medición se llevó a cabo en una ventana de potencial de 2000 mV a -2000 mV, a 66 mV/seg, utilizando H₂SO₄ 0.001 M como electrolito.

Para realizar un análisis más detallado de la inserción y extracción de iones H⁺ en la película, se calculó el coeficiente de difusión para cada una de las muestras utilizando la ecuación de Randles-Sevcik de la misma forma que en los apartados anteriores.

Muestra	i_{pc}	D_{insert}	i_{pa}	D_{extrac}
30 mL	-0.2876	1.71919*10 ⁻⁸	0.1969	8.05820*10 ⁻⁹
50 mL	-0.3511	2.56217*10 ⁻⁸	0.2496	1.29490*10 ⁻⁸
100 mL	-0.2635	1.44314*10 ⁻⁸	0.1547	4.97424*10 ⁻⁹
150 mL	-0.3355	2.33954*10 ⁻⁸	0.2495	1.29386*10 ⁻⁸

Tabla 15 Coeficientes de difusión y extracción de iones en películas electrocrómicas depositadas a diferentes volúmenes

La Tabla 15 muestra los coeficientes de difusión para la inserción y extracción de iones H^+ , se puede observar claramente que la película depositada a 50 mL es la que presenta mayor difusión de iones, y este valor tanto para inserción como extracción es muy cercano al de la muestra sintetizada con 150 mL.

Podemos ver que las películas sintetizadas con 50 mL y 150 mL son las que presentan mejor comportamiento, sin embargo, a simple vista al igual que con las altas concentraciones, un volumen alto de disolución precursora genera manchas en las placas de vidrio Fig. 48 por lo cual al final se estipuló que las condiciones ideales serían utilizando una concentración de 0.01 M y 50 mL de precursor.

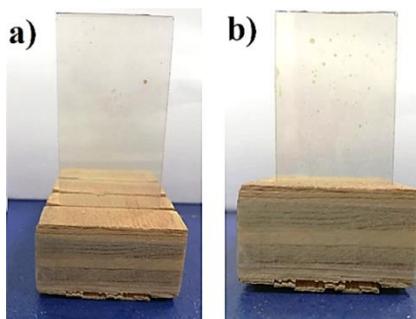


Fig. 48 Fotografía de películas delgadas de FTO/ WO_3 recién depositadas con a) 50 mL y b) 150 mL de disolución precursora

4.2.4.6. Tiempo de respuesta

En este caso de igual manera se analizó el tiempo de respuesta de las películas sintetizadas con diferentes volúmenes de disolución precursora. Para determinar el tiempo de respuesta de las películas electrocrómicas, se realizaron mediciones de transmitancia a la par que se realizaban corridas electroquímicas en dos pasos, en un primer paso se mantenía un potencial constante de -2000 mV y se calculó el tiempo en el que la película llegó a su estado más oscuro obteniendo los resultados descritos en la Tabla 16.

Muestra	Tiempo	Transmitancia estado incoloreo (después de 1000 ciclos)	Transmitancia estado coloreado (después de 1000 ciclos)
30 mL	17 min	84.30	64.23
50 mL	14 min	71.70	35.12
100 mL	20 min	80.24	34.08
150 mL	16 min	75.58	23.29

Tabla 16 Tiempo de respuesta de películas delgadas de FTO/WO₃ depositadas con diferentes volúmenes de precursor

La medición de tiempo de respuesta se realizó posterior a que las películas cumplieran 1000 ciclos de inserción y extracción de cargas.

En este caso podemos observar la tendencia de que en el estado coloreado a mayor volumen de disolución precursora las películas alcanzan una transmitancia menor, lo cual es favorable para nuestro propósito, y el tiempo en el que se alcanza esta coloración no difiere significativamente de una muestra a otra.

4.2.9. Influencia del volumen de precursor en el depósito de películas delgadas de WO₃

Se puede observar por difracción de rayos X que para todos los casos los picos característicos de la estructura monoclinica se ven ligeramente desplazados a ángulos mayores, lo que indicaría un empaquetamiento ligeramente más denso, además podemos observar como a volúmenes mayores donde estos picos están más definidos, los que presentan mayor intensidad son los correspondientes a los planos [200] y [002], esto se atribuye a la presencia de un plano espejo perpendicular al eje k, que sirve para ayudar al depósito capa por capa durante el crecimiento.

Por el contrario, la ausencia de un plano de espejo relevante para la dirección [020] indica por qué este es el que tiene la intensidad máxima de XRD más baja.^[167]

Para el caso de las películas electrocromicas depositadas a partir de diferentes volúmenes de precursor los resultados obtenidos a partir de las diferentes

caracterizaciones nos dan información muy interesante y útil para poder predecir el comportamiento electrocrómico de las películas delgadas de WO_3 .

Por ejemplo si empezamos analizando la voltametría cíclica podemos notar que en general todas las películas muestran un comportamiento similar con difusiones de inserción del mismo orden, sin embargo podemos notar que entre estas la película sintetizada con 100 mL es la que muestra menor capacidad de carga además de que también podemos ver que las películas sintetizadas a 50 y 150 mL muestran un comportamiento superior en comportamiento electrocrómico ya que la difusión de extracción es mayor en estos casos a comparación de las muestras preparadas con 30 y 100 mL. Este valor de difusión es importante para nosotros porque nos está indicando que está saliendo la mayor cantidad de iones posibles de la película, lo cual nos puede ser útil para alargar la durabilidad de la película.

También podemos notar que justamente las películas preparadas con 50 y 150 mL son aquellas que presentan menor resistividad, y la mayor movilidad y densidad de portadores, mostrando de manera más clara como las propiedades eléctricas están influyendo en el comportamiento electrocrómico del material.

En estas condiciones de depósito también logramos ver un incremento en el espesor de la película, sin embargo, este es mucho más ligero que cuando variamos las concentraciones, por esta razón podemos notar que los valores de transmitancia siguen siendo altos y por lo tanto funcionales para nuestra aplicación.

Para el caso de la brecha energética podemos notar como la película que mostró tener menor valor de brecha es la que tuvo de igual manera menor capacidad de inserción, recordemos que la disminución de la banda prohibida la podemos asociar a un aumento en el tamaño del cristalito, por lo que podemos concluir que para obtener mejores difusiones en voltametría cíclica nos es conveniente tener películas densas, compactas, poco porosas y con tamaños pequeños de cristalitos, confirmando así la información encontrada en la literatura en la cual se indica que los materiales con mejor comportamiento electrocrómico son aquellos con mayor superficie específica porque facilitan la transferencia más rápida de iones y electrones y crean canales de transferencia más cortos.^[168]

Esta disminución del tamaño del cristalito lo podemos ver actuando directamente sobre el tiempo de respuesta de las películas, así como en su modulación óptica. Algunos autores mencionan que las estructuras nanocristalinas presentan mejor modulación óptica a causa de su mayor difusión iónica debido a su estructura abierta.^[169]

En congruencia con estas afirmaciones podemos notar que precisamente las películas que cuentan con mayor difusión son aquellas que muestran tiempos de respuesta similares y mejores modulaciones ópticas, nuevamente refiriéndonos a las películas depositadas a 50 y 150 mL.

En conclusión, podemos decir que al final de nuestro análisis de condiciones de depósito las películas que muestran mejor comportamiento electrocrómico son aquellas sintetizadas a 500°C, concentración de 0.01 M en volúmenes de 50 y 150 mL.

Tomando en cuenta la estética visual de las películas y el análisis realizado anteriormente sobre la concentración de precursor se decidió trabajar con la película depositada con 50 ml de disolución precursora para el análisis de la durabilidad de películas delgadas electrocrómicas de WO_3 .

4.3. Películas electrocrómicas de alta durabilidad

4.3.1. Síntesis de películas delgadas de WO_3 : Películas electrocrómicas de alta durabilidad

Hasta ahora se ha marcado el camino para determinar las condiciones de síntesis que nos permitan obtener películas electrocrómicas con características específicas que permitan su uso como ventanas inteligentes.

Con base en los resultados hasta ahora obtenidos se ha definido el uso de películas delgadas con los parámetros de depósito descritos en la Tabla 17 y se definirá como “**muestra A**”:

Parámetro de depósito	Especificaciones
Precursor y disolvente	WCl_6/DMF
Volumen	50 mL
Concentración de precursor	0.01 M
Presión de aire de arrastre	5 kg/cm ²
Tiempo de accionamiento	300 ms
Tiempo entre accionamientos	1200ms
Temperatura de depósito	500 °C

Tabla 17 Parámetros y especificaciones de depósito de películas electrocrómicas de alta durabilidad

Las películas fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio, previamente lavados y cubiertos con una película delgada conductora de FTO de entre 8 y 10 Ω/\square y alrededor del 70 % de transmitancia.

4.3.2. Caracterización de películas delgadas de WO_3 : Películas electrocrómicas de alta durabilidad^[170]

4.3.2.1. Difracción de R-X

En el espectro de R-X obtenido para las películas recién depositadas de WO_3 sobre FTO se presenta en la Fig. 49 se pueden observar nuevamente los tres picos de difracción característicos del WO_3 , además de dos picos de menor intensidad, lo cual nos indica que contamos con una estructura monoclinica de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS-ICDD No. 83-0950. Los picos de difracción observados a $2\theta = 26.64^\circ, 33.89^\circ, 37.93^\circ, 51.84^\circ, 61.79^\circ,$ y 65.77° corresponden a la fase tetragonal del SnO_2 de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS-ICDD No. 41-1445.

Los tres picos de difracción principales que se indexan como los planos (002), (020) y (200) son distintivos del WO_3 en algunos de los sistemas cristalinos, entre ellos el monoclinico los picos de difracción de menor intensidad están indexados como los planos (112 y -222) respectivamente.

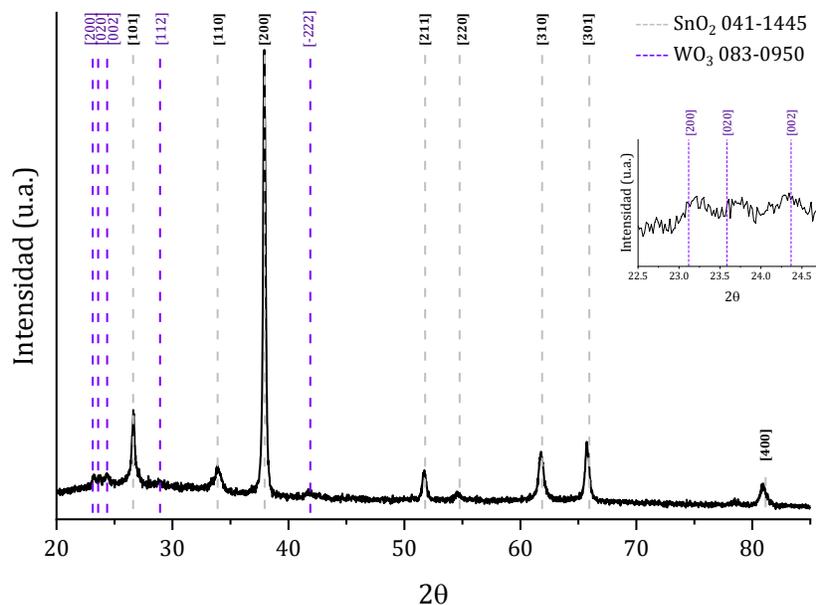


Fig. 49 Difracción de rayos X para la muestra A

4.3.2.2. UV-Visible

El espectro de transmisión óptica para la **muestra A** recién depositada se muestra en la Fig. 50. La película muestra una transmitancia de 74.38 % a 550 nm en el espectro visible.

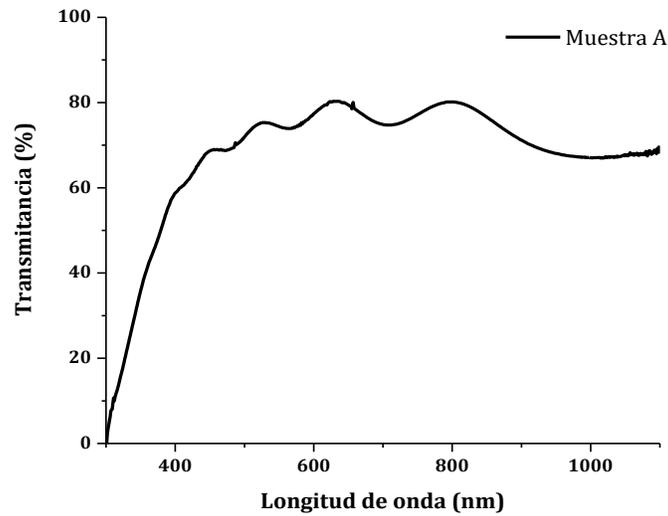


Fig. 50 Espectro de transmisión de la muestra A

El ancho de banda prohibida se determinó tanto para transición directa utilizando la ecuación de Tauc.

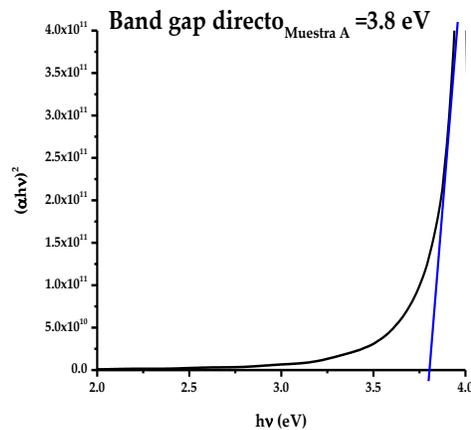


Fig. 51 Brecha energética óptica obtenida por medio de la ecuación de Tauc para la muestra A

El ancho de banda prohibida directa se encontró en un valor de 3.8 eV, lo cual corresponde a valores publicados en la literatura^[138] y además indica una alta transparencia de las películas lo cual se encuentra de acuerdo con el valor de 78.38% obtenido por UV-Vis, además como se comentó en la sección 4.2.6.3 y 4.2.4.6 esta película no presentaba manchas a simple vista.

4.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido

El comportamiento electrocrómico se relaciona directamente con la microestructura de la película, por lo que los detalles estructurales y morfológicos de la superficie son de gran importancia.

En este caso se analizaron las micrográficas de microscopía electrónica de barrido para la película recién depositada (Fig. 52a y 52c) y para la película después de 15000 ciclos de inserción y extracción (Fig. 52b y 52d).

Las imágenes muestran la formación de “nanotubos”, los cuales parecen encontrarse en gran proporción alineados verticalmente, permitiendo alta superficie de contacto con el electrolito, lo que ayuda a la aceleración de la intercalación y desintercalación de los iones H⁺, resultando en altos coeficientes de difusión, un mejor comportamiento electroquímico y alta estabilidad de la película frente a numerosos ciclos electroquímicos.^[171]

Este resultado (obtención de nanotubos) no, concordaba con aquellos obtenidos anteriormente en los que se veían cristalitas definidos, este cambio en la morfología sin embargo no afectó a la estructura cristalina del material e incluso como se podrá observar más adelante resultó benéfico en los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.

Dado que todas las condiciones de depósito estaban bien delimitadas, la única razón a la cual se le puede atribuir este cambio es al aire de arrastre, ya que, aunque la

presión estaba a un valor fijo, si podíamos notar ligeros cambios ya que el flujo provenía de las líneas generales del Instituto de Física.

Las películas recién depositadas muestran una estructura más densa, regular y compacta que después de 15000 ciclos.

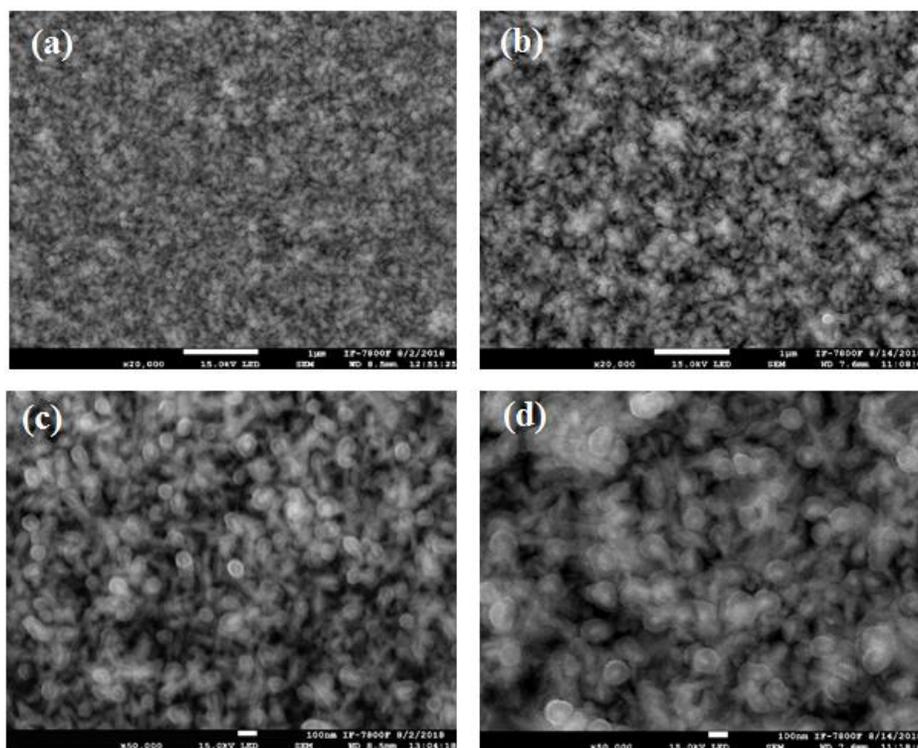


Fig. 52 Microscopía SEM de la muestra A a) recién depositada baja magnificación b) después de 15000 ciclos baja magnificación c) recién depositada alta magnificación d) después de 15000 ciclos alta magnificación

La erosión y pérdida de material que se observa después de inducir el efecto electrocrómico de manera prolongada se debe al transporte de iones durante el proceso, además esta erosión se ve realzada debido al voltaje, por lo que la degradación también puede causarse por reacciones secundarias irreversibles que ocurren en la doble capa de Helmholtz durante el tratamiento electroquímico.^[172] La principal diferencia que podemos notar en las películas después del tratamiento electroquímico es el tamaño de partícula, que aumenta de 75 nm a ~120 nm después de los 15000 ciclos de inserción y extracción.

En adición al estudio de la morfología de las películas delgadas a partir de SEM se definió el espesor de las películas, la Fig 53 muestra la película observada de manera transversal, en esta imagen se pueden observar las películas de FTO y WO_3 .

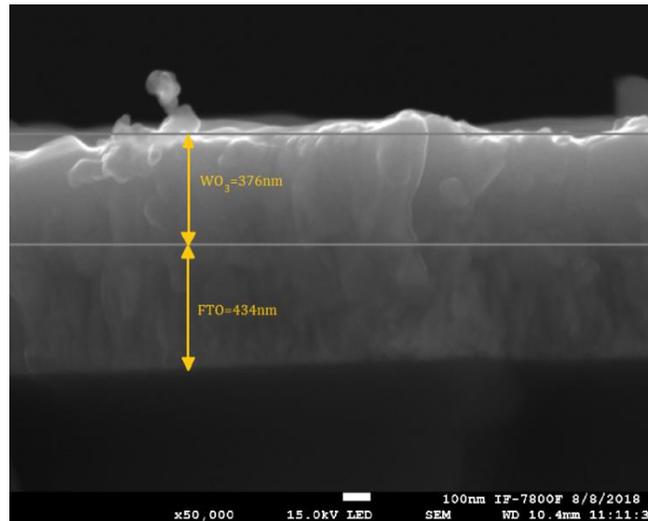


Fig. 53 Sección transversal de la "Muestra A"

Se puede observar que la película de FTO tiene un espesor de 434 nm y la película de WO_3 cuenta con un espesor de 376 nm.

4.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión

Con el fin de complementar el análisis estructural de la muestra recién depositada se obtuvieron imágenes HRTEM en las que se puede comprobar la presencia de nanotubos de WO_3 los cuales alcanzan los 100 nm a lo largo por 10 nm a lo ancho (Fig 54).

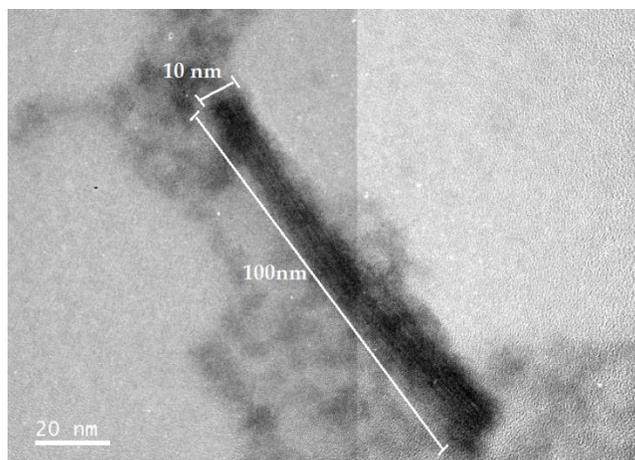


Fig. 54 Imagen TEM de un nanotubo de WO₃ presente en la muestra A

A mayores magnificaciones es posible observar claramente las franjas de la red en la cual podemos ver un espaciado de 0.384 nm que corresponde al plano [002] y que correlaciona perfectamente con los resultados obtenidos a partir de difracción de RX. (Fig. 55).

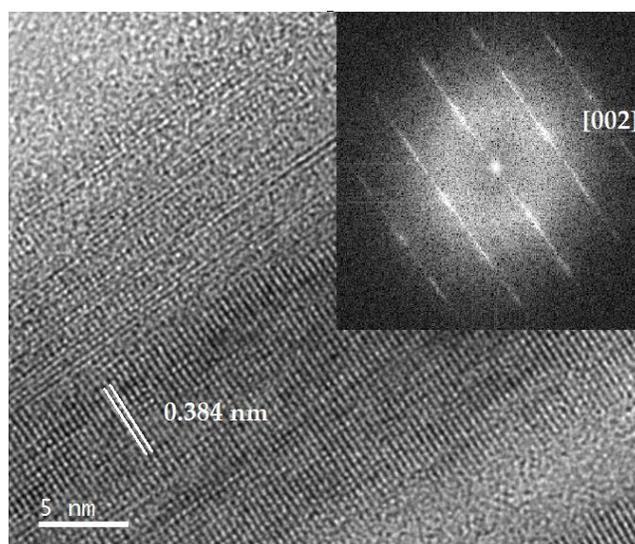


Fig. 55 Imagen HRTEM de la muestra A recién depositada

Una de las mayores preocupaciones en el análisis de las películas de WO₃ era la interferencia del FTO por lo que se realizaron análisis EDS sobre el nanotubo para comprobar la presencia de tungsteno. (Fig. 56)

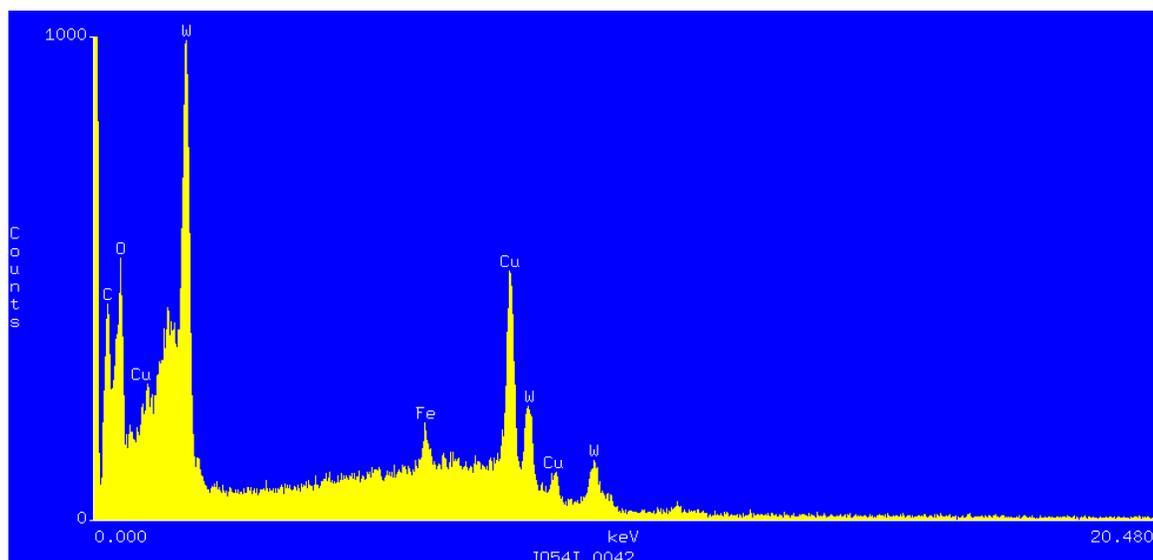


Fig. 56 Análisis EDS de un nanotubo de WO_3 presente en la muestra A

En el análisis EDS se puede observar claramente la presencia de tungsteno en la muestra, y no se percibe ninguna señal del Sn perteneciente al FTO por lo que podemos concluir que los nanotubos presentes en la muestra son únicamente de WO_3 .

4.3.3. Propiedades electrocrómicas

Para analizar el comportamiento electroquímico y la durabilidad de las películas de WO_3 se realizó voltamperometría cíclica con una ventana de potencial de 1500 mV a -1500 mV a una velocidad de barrido de 66 mV/s; el experimento se llevó a cabo en un sistema de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo la película de WO_3 y como electrodo de referencia y contra electrodo se utilizaron electrodos de platino.

Los voltamperogramas para diferentes números de ciclos se presentan en la Fig. 57, cuando el potencial avanza en dirección catódica, el electrodo de WO_3 presenta un incremento progresivo de coloración azul proveniente del cambio de estados W^{6+} a estados W^{5+} asociado a la inserción de electrones y de iones H^+ en la red de WO_3 , alrededor de 1500 mV a 250 mV la densidad de corriente se mantiene prácticamente

constante hasta que el potencial se va acercando a valores negativos, en este punto la densidad de corriente disminuye hasta alcanzar un máximo negativo a -1500 mV, y es en este valor de potencial donde se observa el estado coloreado de mayor intensidad.

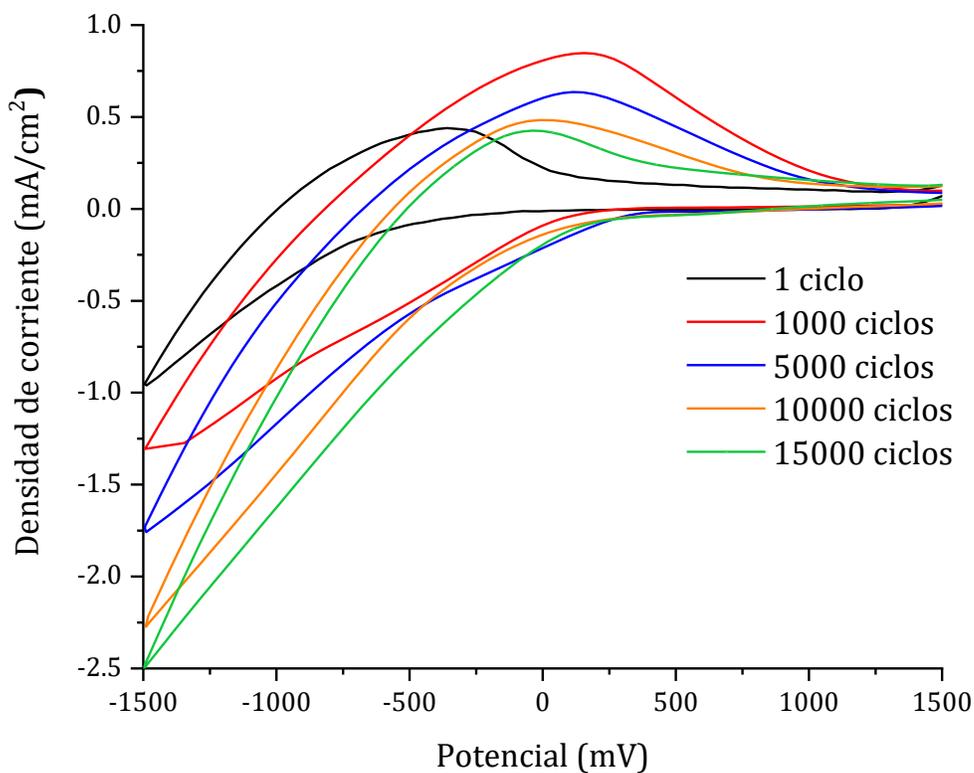


Fig. 57 Voltamperometría cíclica de la muestra A, a lo largo de 15000 ciclos

En los voltamperogramas podemos observar la ausencia de un pico catódico definido, en vez de esto se observa un pico a un valor de potencial de -1500 mV, esto se puede atribuir a una fuerza electromotriz de reversa que se forma dentro del bronce de tungsteno durante la inserción.^[13]

Cuando el potencial regresa hacia valores positivos con el incremento de potencial, la densidad de corriente alcanza un máximo positivo y después disminuye para dar la formación de un pico anódico, mientras el potencial avanza en dirección

anódica la película va perdiendo la coloración hasta regresar a un estado transparente como resultado de la extracción de las cargas intercaladas lo que lleva a la oxidación de W^{5+} a W^{6+} .

Conforme el número de ciclos aplicados a la muestra avanzan se puede observar que la densidad de corriente en el pico anódico incrementa hasta alcanzar un valor máximo alrededor de los 1000 ciclos de inserción y extracción, esto corresponde a un periodo de activación de la película.^[173]

El incremento en la densidad de corriente del pico anódico indica un aumento en la capacidad de inserción de carga en la estructura de la película. Entre los ciclos 900-1000 se tiene un periodo de estado estacionario, después del cual comenzará un periodo de “degradación” de las películas durante el cual con el paso de los ciclos la película irá perdiendo su capacidad de inserción y extracción.

Durante este periodo de degradación el área bajo la curva de los voltamogramas disminuye y también disminuye la densidad de corriente en el pico anódico el cual además se recorrerá a potenciales menores, lo cual es un indicativo de la disminución de la capacidad de intercalación de la película.^[174]

Como se habló en el Capítulo 1 hay ciertos parámetros en los materiales electrocrómicos que nos indican su efectividad dependiendo de la aplicación esperada para el material.

4.3.3.1. Eficiencia de coloración:

Para calcular la eficiencia de coloración se midió la transmitancia de la **muestra A** recién depositada y posteriormente se le aplicó un potencial constante de -2V para inducir el cambio de coloración. La **muestra A** mostró una transmitancia de 74.38% en su estado transparente y de 33.10% en su estado coloreado.

$$\Delta OD(550) = \log_{10} \left(\frac{74.38}{33.10} \right)$$

$$\Delta DO = 0.3516$$

Por lo tanto, el cambio de densidad óptica obtenido a 550nm es de 0.3516

La carga insertada se calculó integrando el área del voltamograma (Fig. 58) obteniendo un valor de 0.07251 C/cm²

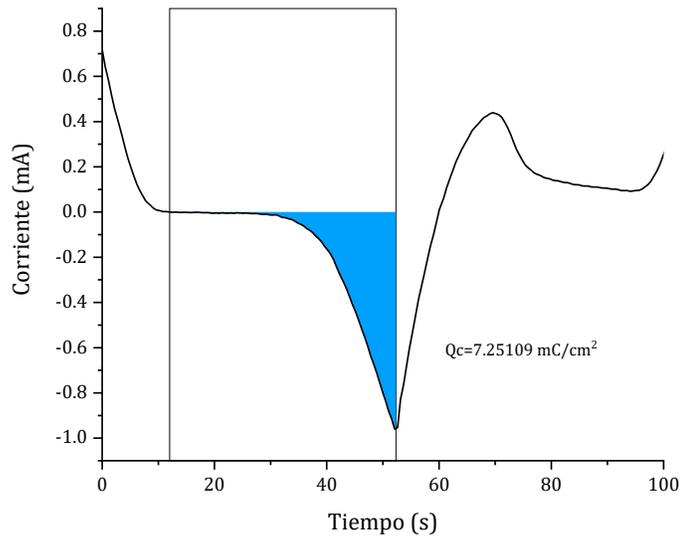


Fig. 58 Carga insertada durante la primera mitad del ciclo de voltamperometría.

Por lo tanto, la eficiencia de coloración da un valor aproximado de

$$EC = \frac{0.3516}{0.07251} = 48.4965 \text{ cm}^2/\text{C}$$

Si bien este es un valor bajo en comparación a los reportados en últimas fechas^{[175], [73], [176]} no es un resultado que nos sorprenda debido a que a lo largo de la historia se ha demostrado que normalmente la eficiencia de coloración de óxidos metálicos es baja, en especial en óxidos metálicos policristalinos^[13] (Tabla 18), además de que los valores más altos publicados a la fecha son utilizando películas dopadas.^[177]

Óxido	Morfología	Método de preparación	EC cm ² /C	Ref
FeO	Policristalino	CVD	6	[178]
NiO	Policristalino	Rocío pirolítico	37	[179]
Nb ₂ O ₅	Policristalino	RF Sputering	12	[180]
TiO ₂	Policristalino	RF Sputering	8	[181]
WO ₃	Policristalino	RF Sputering	21	[182]
WO ₃	Amorfo	Dip Coating	52	[183]
WO ₃	Policristalino	CVD	38	[175]

Tabla 18 Eficiencia de coloración de películas electrocrómicas de óxidos metálicos

4.3.3.2. Modulación óptica ($\Delta\%T$):

Como se mencionó anteriormente la muestra A mostró una transmitancia de 74.38 % en su estado transparente y de 33.10 % en su estado coloreado a 550nm.

$$\Delta\%T=74.38 \%-33.10 \%$$

$$\Delta\%T= 41.48 \%$$

Este valor podría considerarse “moderado” si tomamos en cuenta que en la actualidad se han estudiado materiales que cuentan con una modulación óptica mayor al 70 %.[184],[185]

4.3.3.3. Tiempo de respuesta:

Retomando los resultados de la sección 4.2.4.6 (Tabla 16), en la Tabla 19 podemos observar los valores de tiempo de respuesta específicos para la **muestra A**.

Muestra	Tiempo	Transmitancia inicial (estado transparente)	Transmitancia final (estado coloreado)
A	14 min	71.70	35.12

Tabla 19 Transmitancia de la muestra A recién depositada y después de 1000 ciclos de inserción y extracción

Hay que recordar que estos resultados se obtuvieron después de que la película cumpliera con 1000 ciclos de inserción/extracción y por eso los valores de transmitancia del estado incoloro y el estado coloreado difieren ligeramente a los reportados en los cálculos de modulación óptica.

4.3.3.4. Durabilidad:

Como se pudo ver anteriormente la muestra A logró soportar 15000 ciclos de inserción y extracción, lo cual nos da una durabilidad bastante buena en comparación con otros trabajos ya publicados en la literatura^[186]

En la Fig. 59 se puede observar cómo con el paso de los ciclos la película va perdiendo intensidad en la coloración.

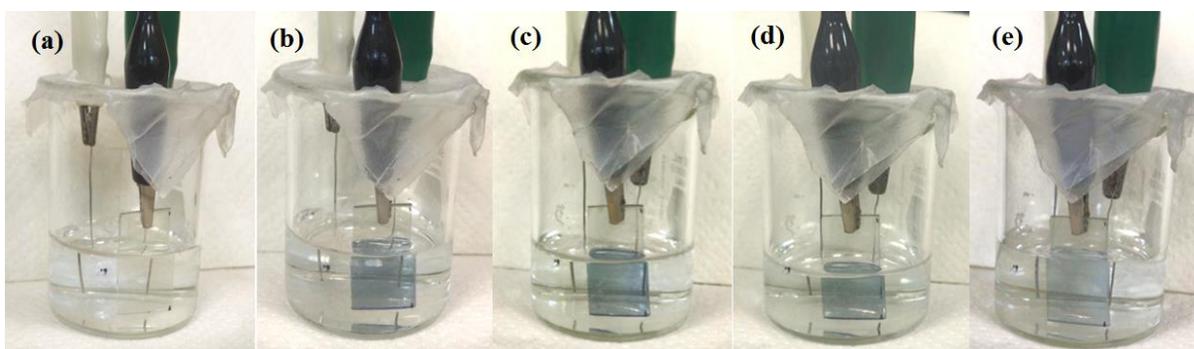


Fig. 59 Fotografía de la muestra A, a) recién depositada, b) después de 1000 ciclos, c) después de 5000 ciclos, d) después de 10000 ciclos, e) después de 15000 ciclos

Para estudiar la inserción y extracción de los iones H^+ en la red de la película de WO_3 en la Tabla 20 se puede observar el cálculo del coeficiente de difusión de inserción

y el coeficiente de difusión de extracción a diferente número de ciclo utilizando la ecuación de Randles-Sevcik.

Se puede observar que en efecto el valor de la difusión de extracción alcanza un máximo en el ciclo número 1000, mientras que el valor de la difusión de inserción sigue aumentando hasta el final del experimento, esto puede ser un fuerte indicativo de la existencia de sitios “profundos” en la película que terminan por atrapar los iones y que son causantes de la pérdida del efecto electrocrómico en el material.

Ciclo	i_{pc} (mA/cm²)	D_{inser} (cm²/s)	V_a (mV)	i_{pa} (mA/cm²)	D_{extrac} (cm²/s)
1	-0.9528	1.8869*10 ⁻⁷	-358.846	0.4394	4.0129*10 ⁻⁸
100	-0.9685	1.9496*10 ⁻⁷	-160.368	0.6377	8.4523*10 ⁻⁸
500	-0.9756	1.9784*10 ⁻⁷	-80.2808	0.7388	1.1344*10 ⁻⁷
1000	-1.3056	3.5429*10 ⁻⁷	155.076	0.8473	1.4921*10 ⁻⁷
2000	-1.4370	4.292*10 ⁻⁷	132.3201	0.7016	1.0231*10 ⁻⁷
5000	-1.7323	6.2372*10 ⁻⁷	113.4179	0.6355	8.3941*10 ⁻⁸
10000	-2.2727	1.0735*10 ⁻⁶	-10.9233	0.4833	4.8549*10 ⁻⁸
15000	-2.505	1.3042*10 ⁻⁶	-37.1986	0.4257	3.7666*10 ⁻⁸

Tabla 20 Difusión de iones insertados y extraídos en la muestra A, a lo largo de 15000 ciclos electroquímicos

4.3.4. Análisis de propiedades electrocrómicas de películas electrocrómicas de alta durabilidad de WO₃ sintetizadas por rocío pirolítico neumático

Cuando se habla de materiales electrocrómicos, las propiedades más importantes a tomar en cuenta son:

*Alta eficiencia de coloración

- *Alto contraste óptico
- *Estabilidad redox
- *Cinética de cambio rápido
- *Durabilidad

Estas propiedades pueden tomar mayor o menor importancia entre ellas dependiendo de la aplicación de las películas electrocrómicas, por ejemplo, en espejos retrovisores se desea que el efecto electrocrómico muestre opacidad moderada para así seguir permitiendo la reflexión de la luz, o en las ventanas inteligentes el tiempo de cambio es preferible que sea prolongado para así permitir al ojo la adaptación paulatina y comfortable a la luz.^[187]

El comportamiento electrocrómico en el WO_3 depende fuertemente de la morfología, el tamaño de partícula y la estructura.

La eficiencia de coloración obtenida se puede relacionar ampliamente con la morfología de las películas, ya que se ha demostrado que las películas conformadas por nanocristales o nanotubos como es nuestro caso mejora las propiedades electrocrómicas del material, que como se dijo anteriormente si bien no es el valor más alto obtenido a la fecha, si se toma en cuenta que el material no está dopado, se puede decir que tiene un valor aceptable.

A la par de la eficiencia de coloración podemos observar como de igual manera la modulación óptica es moderada, lo cual sigue en congruencia con que tenemos un material basado en un óxido metálico sin dopar y que como habíamos observado en secciones anteriores era un material poco poroso, que, si bien esto es beneficioso para prevenir el atrapamiento de iones en la red, de igual manera limita en cierto grado su movilidad y por lo tanto disminuye ligeramente el efecto electrocrómico.

Esto lo podemos ver más marcado aun en el tiempo de respuesta, el cual podemos decir que de todos nuestros parámetros electrocrómicos medidos este es el que presenta un rendimiento menor comparado con otros trabajos publicados anteriormente^[188]

Sin embargo, a pesar de que el tiempo de respuesta sea muy lento en nuestro caso, podemos decir que para la aplicación deseada de ventanas inteligentes es un valor

útil ya que permitiría un cambio progresivo de las propiedades ópticas del material, permitiendo así que el ojo se adapte paulatinamente junto con el cambio de coloración.

Por último, podemos decir que uno de los parámetros más importantes en los que estamos concentrando este estudio nos ha dado resultados satisfactorios, las películas muestran alta durabilidad en comparación a otros trabajos publicados, esto se lo podemos deber de igual manera a la morfología y en especial a las propiedades eléctricas del material (las cuales se revisaron en secciones anteriores).

Estos resultados en conjunto nos permiten pensar que al añadir algún dopante o modificar de alguna manera la estructura del WO_3 , podemos mejorar aún más sus propiedades electrocrómicas, y esta parte es precisamente la que vamos a explorar en el capítulo siguiente.

4.4. Rejuvenecimiento de películas electrocrómicas.

Como pudimos ver en capítulos anteriores las películas tanto puras como dopadas no son reversibles, lo que indica que pueden quedar cargas atrapadas en el interior de las películas, por esta razón se propuso realizar un rejuvenecimiento de las películas aplicando un potencial constante durante tiempos prolongados y ver si de esta manera se puede promover la liberación de las cargas dentro del material.

Las películas electrocrómicas se someten a 5000 ciclos de inserción y extracción de iones, posteriormente se someten a un potencial constante de 3000 mV durante 20 h y pasado este tiempo se deja descansar la película para nuevamente inducirle ciclos de inserción y extracción, en la siguiente gráfica (Fig. 60) se representan el primer ciclo de la película de WO_3 nueva, después de 5000 ciclos de inserción y extracción y el voltamperograma obtenido después del tratamiento de rejuvenecimiento.

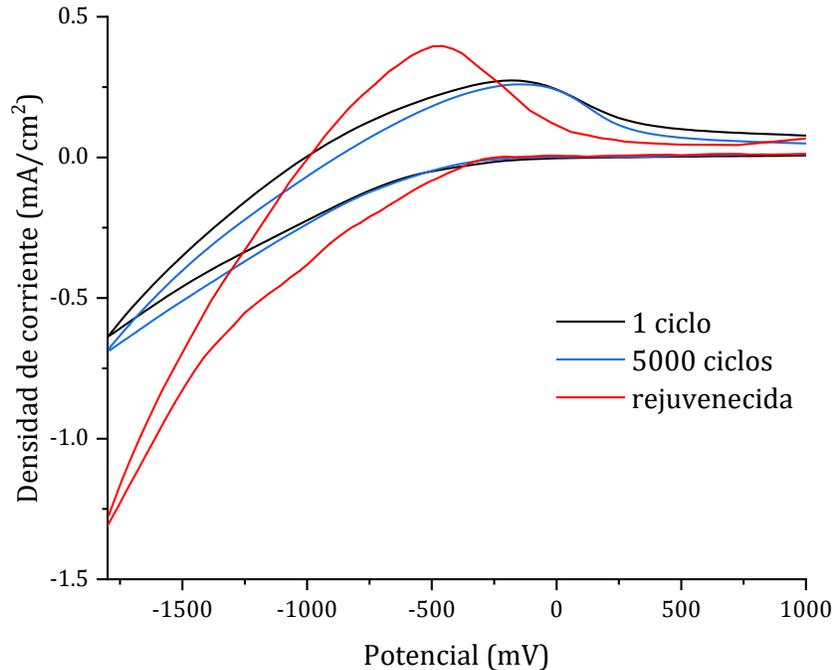


Fig. 60 Voltamogramas de películas delgadas de WO_3 recién depositada, después de 5000 ciclos y después de tratamiento potencioestático (3000 mV y 20 h)

Como se puede observar el pico anódico se muestra a valores ligeramente mayores para la película “rejuvenecida”, y en el caso del pico catódico este se va a valores más negativos para la película “rejuvenecida”, dando un indicio que la difusión de iones es mejor en la película después del tratamiento potencioestático a pesar de ya haber sufrido 5000 ciclos de inserción y extracción, esto nos lleva a pensar que pueden existir iones atrapados en la red inclusive antes de iniciar el primer tratamiento electrocrómico, estos iones pueden provenir de agua que se haya absorbido en la película después de su síntesis.

Por esta razón se consideró realizar un pre-tratamiento a las películas induciéndoles 3000 mV durante 5 h para estudiar sus propiedades y la posibilidad de aumentar la durabilidad de las mismas^[189], sin embargo, podemos ver (Fig.61) que los voltamperogramas antes y después del pre-tratamiento no presentan cambios, tampoco se ven cambios importantes en la transmitancia de las películas (Fig 62).

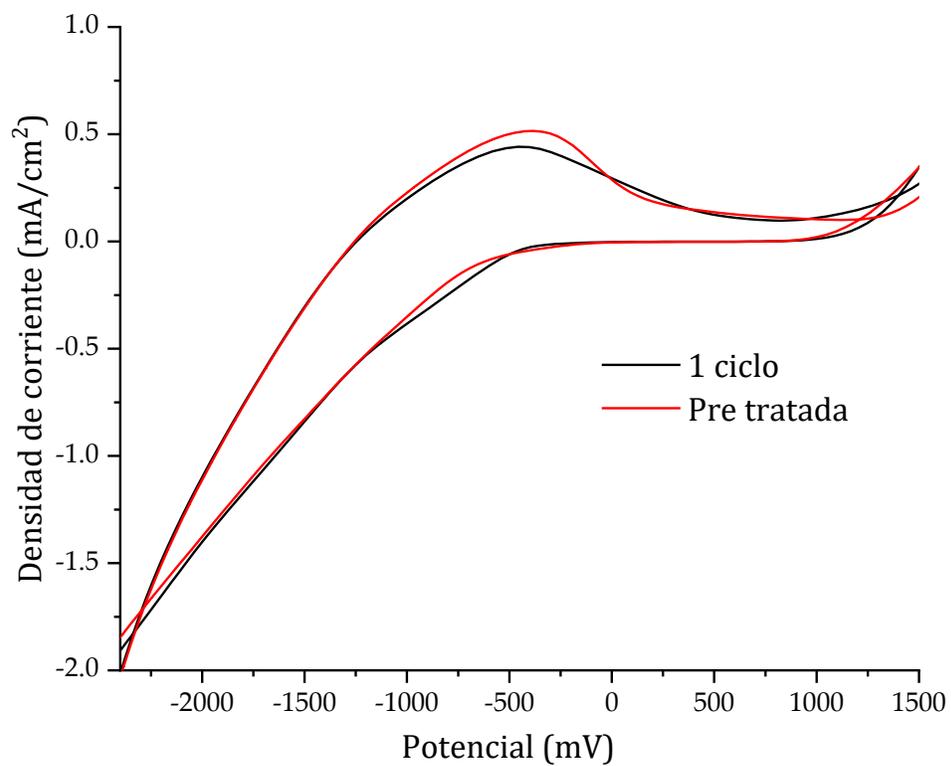


Fig. 61 Voltamperogramas de los primeros ciclos electrocrómicos (película recién depositada, y después de pre-tratamiento potencioestático) con tratamiento a 3000 mV- 5 h.

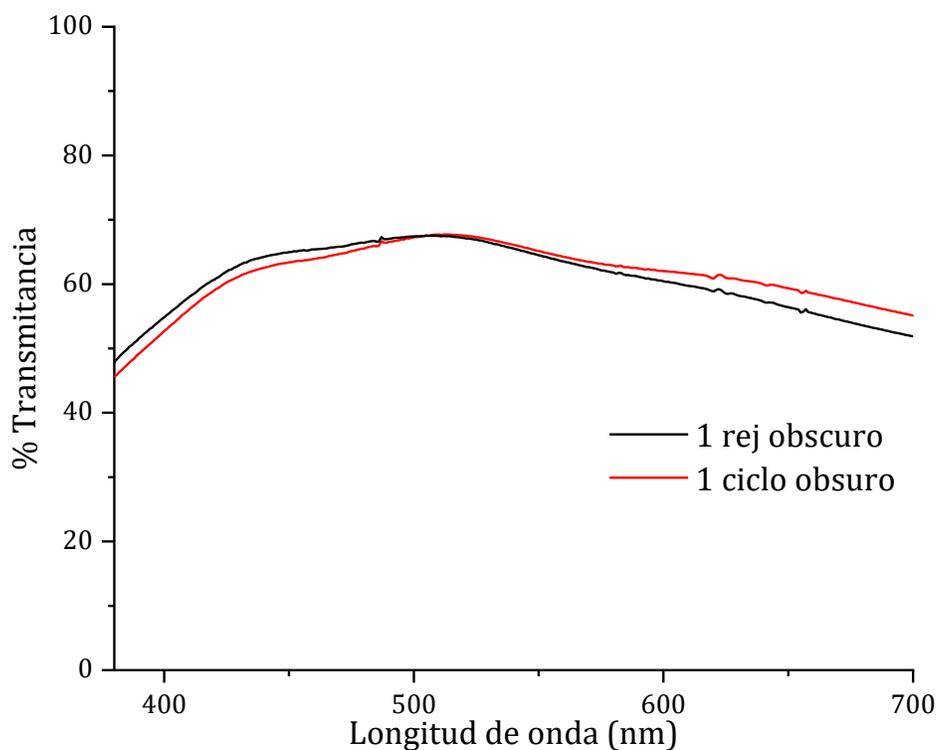


Fig. 62 Transmittancia en el estado obscuro de los primeros ciclos electrocrómicos (película recién depositada, y después de pre-tratamiento potencioestático) con tratamiento a 3000 mV- 5 h.

Esta película “pre-tratada” se sometió a ciclos de inserción- extracción y notamos que las películas no soportan la misma cantidad de ciclos, ya que la película muestra obscurecimiento en los primeros 5000 ciclos, esto puede deberse a que la película sufrió un desgaste importante a causa de la aplicación de 3000 mV durante un tiempo prolongado sin que existiera algún propósito intrínseco (como el de extraer iones atrapados dentro de la red), y por esta razón la película ya no fue capaz de soportar la inserción y extracción de iones consecutivas posterior a este “pre-tratamiento” (Fig. 63).



Fig. 63 Película de WO_3 pre-tratada después de 5000 ciclos de inserción-extracción

Después de obtener estos resultados se dejó de lado el estudio de un posible pre-tratamiento y nos enfocamos en optimizar el tratamiento después de los primeros ciclos de inserción y extracción.

Por esta razón se consideró disminuir el tiempo de rejuvenecimiento, de 20 h^[126] a 5 h de tratamiento potencioestático, observando que de igual manera se tiene el rejuvenecimiento de la película (Fig.64), optimizando así uno de los parámetros del proceso de rejuvenecimiento.

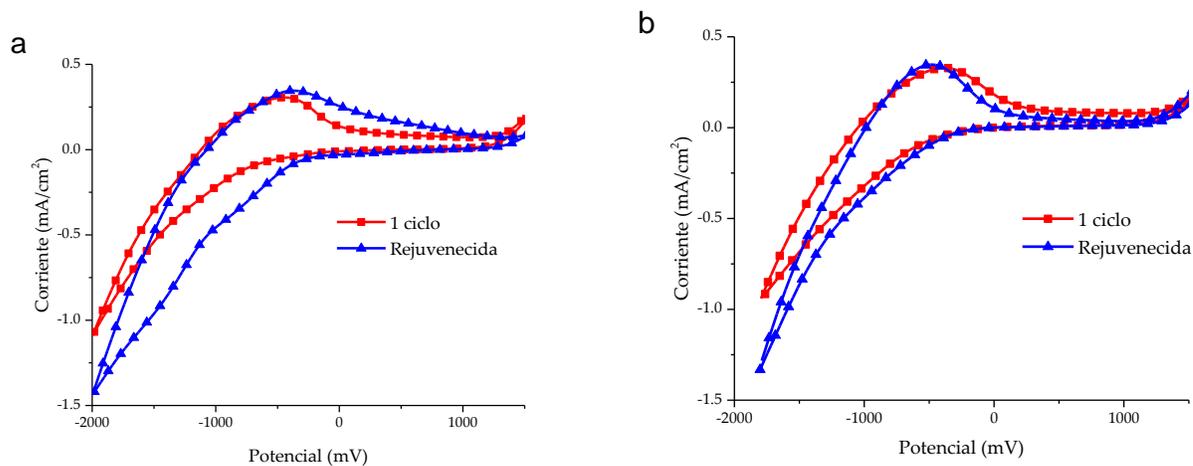


Fig. 64 Voltamogramas de los primeros ciclos electrocrómicos (película recién depositada, y después de tratamiento potencioestático) con tratamiento: a) 3000 mV-20 h, b) 3000 mV- 5 h

4.5 Película electrocrómica WO₃:Re

4.5.1. Síntesis de películas delgadas de WO₃ dopadas con Re

Como vimos en la sección 4.2.9. la película sintetizada con 150 mL de volumen de precursor también exhibió buenas características electrocrómicas, pero no se utilizó debido a que bajo examinación visual se notaban algunas “manchas”, sin embargo, para el caso de las películas dopadas utilizaremos este volumen para aumentar las cantidades necesarias del dopante y así facilitar las mediciones.

Se depositan las películas delgadas de WO₃ puro y dopado sobre los substratos previamente preparados y limpios de FTO por medio de rocío pirolítico neumático a las siguientes condiciones Tabla 21.

Parámetro de depósito	Especificaciones
Precursor y disolvente	WCl ₆ /DMF
Volumen	150 mL
Concentración de precursor	0.01 M
Presión de aire de arrastre	5 kg/cm ²
Tiempo de accionamiento	300 ms
Tiempo entre accionamientos	1200ms
Dopajes con Re	2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 %, 30 %

Tabla 21 Condiciones de depósito de películas delgadas de WO₃:Re

4.5.2 Caracterización de películas delgadas de WO₃:Re

4.5.2.1. Difracción de R-X

La identificación de la estructura cristalina presente en las películas de WO₃ se llevó a cabo por difracción de rayos X, se identificó el SnO₂ del FTO cuyo patrón de difracción coincide con la tarjeta JCPDS 041-1445, para las películas de WO₃:Re en todas las proporciones de dopaje con Re se identificó la fase del WO₃ que coincide con la tarjeta JCPDS 01-083-0950, sin ver ningún pico de difracción que no corresponda al

WO₃ o al FTO, lo que es un buen indicativo de que el Re se incorporó en la red del WO₃. (Fig. 65).

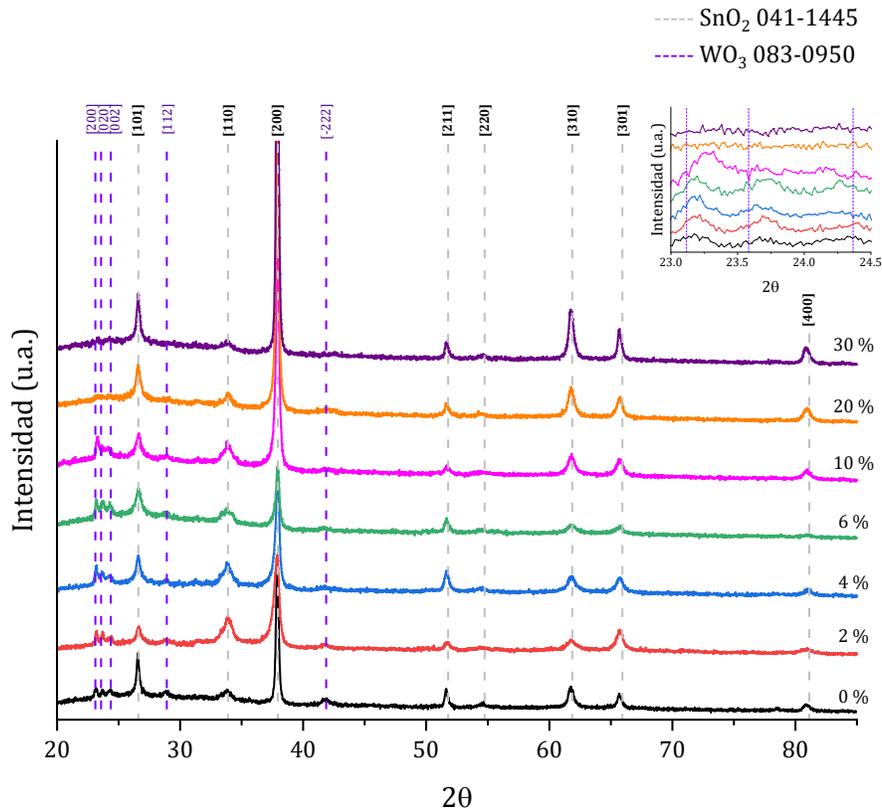


Fig. 65 Difractograma de rayos X para películas de WO₃:Re sobre FTO sintetizadas por rocío pirolítico

En la Fig. 65 también se puede observar que para los dopajes más altos se comienzan a perder las tres señales características de la fase monoclinica, aunque las demás señales se mantienen, como se verá más adelante esto puede deberse a que se está generando una mezcla de fases monoclinica-ortorrómbica, esta alteración la podemos atribuir al aumento de dopaje, esta hipótesis la comprobaremos más adelante en la sección referente al análisis por microscopía TEM.

4.5.2.2. Hall- Van der Pauw

Se realizaron mediciones Hall en configuración Van der Pauw a temperatura ambiente en todos los casos se obtuvo un coeficiente Hall de signo negativo indicando que los portadores de carga son electrones, en la Tabla 22 se pueden observar los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas de depósito.

Muestra	WO₃	WO₃:Re 2 %	WO₃:Re 4 %	WO₃:Re 6 %	WO₃:Re 10 %	WO₃:Re 20 %	WO₃:Re 30 %
Resistividad ($\Omega/\text{cm} \cdot 10^{-3}$)	1.285	1.812	1.909	1.912	0.8873	0.8224	0.6287
Movilidad (*10^2 cm^2 V/s)	44.8	7.826	7.255	4.895	1.2302	1.2185	1.1848
Densidad de portadores (*10^{18} cm^{-3})	10.81	4.4008	4.504	6.667	57.18	36.55	19.14

Tabla 22 Propiedades eléctricas de películas de WO₃:Re

Podemos observar ciertas tendencias que al llegar a cierto grado de dopaje se rompen, por ejemplo la resistividad parece ir aumentando incluso con la adición del dopante, sin embargo a dopajes altos a partir del 10% este valor va disminuyendo conforme aumenta el dopaje, por otro lado la movilidad de los portadores en todo momento va disminuyendo conforme aumentan los dopajes, y por último podemos ver un cambio completo en la densidad de los portadores que a 10% es donde hay mayor densidad de portadores y al final vuelve a disminuir este valor conforme aumenta el dopaje.

4.5.2.3. UV-Vis

Se tomaron las mediciones de transmitancia de las películas a 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 %, y 30% de dopaje con Re (Fig. 66) obteniendo los valores reportados de transmitancia a 550 nm en la Tabla 23.

Dopaje con Re	WO ₃	WO ₃ :Re 2 %	WO ₃ :Re 4 %	WO ₃ :Re 6 %	WO ₃ :Re 10 %	WO ₃ :Re 20 %	WO ₃ :Re 30 %
%T _{550nm} FTO	76.66	80.17	83.91	80.18	77.03	77.55	79.06
%T _{550nm} FTO/WO ₃	71.06	73.42	65.12	68.01	71.45	74.8	76.15

Tabla 23 Transmitancia de películas de WO₃:Re recién depositadas

Como se puede observar los valores de transmitancia no presentan una tendencia fija debido a la transmitancia inicial del sustrato, lo que si podemos notar es que en congruencia con los resultados obtenidos en secciones anteriores la transmitancia de las películas disminuye con la adición de la capa de WO₃ puro y dopado.

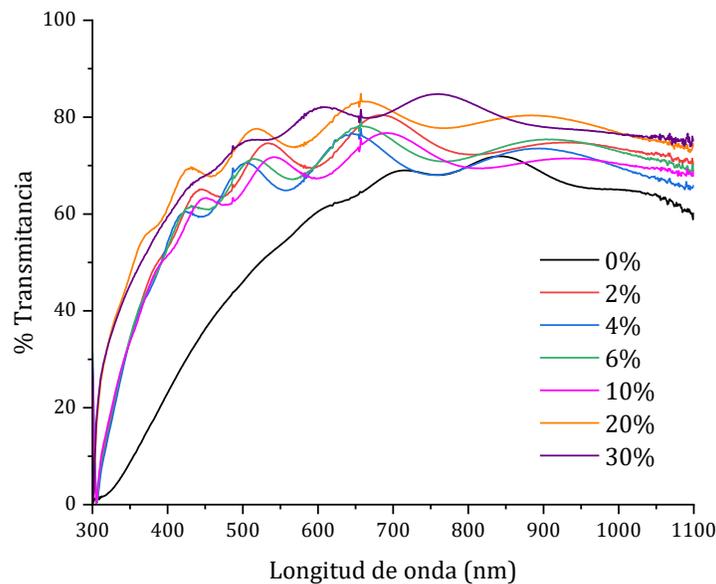


Fig. 656 Transmitancia de películas delgadas de WO₃:Re con diferentes concentraciones de dopaje

Los valores de brecha energética se obtuvieron gráficamente a partir de la gráfica de Tauc como se muestra en la Fig. 67

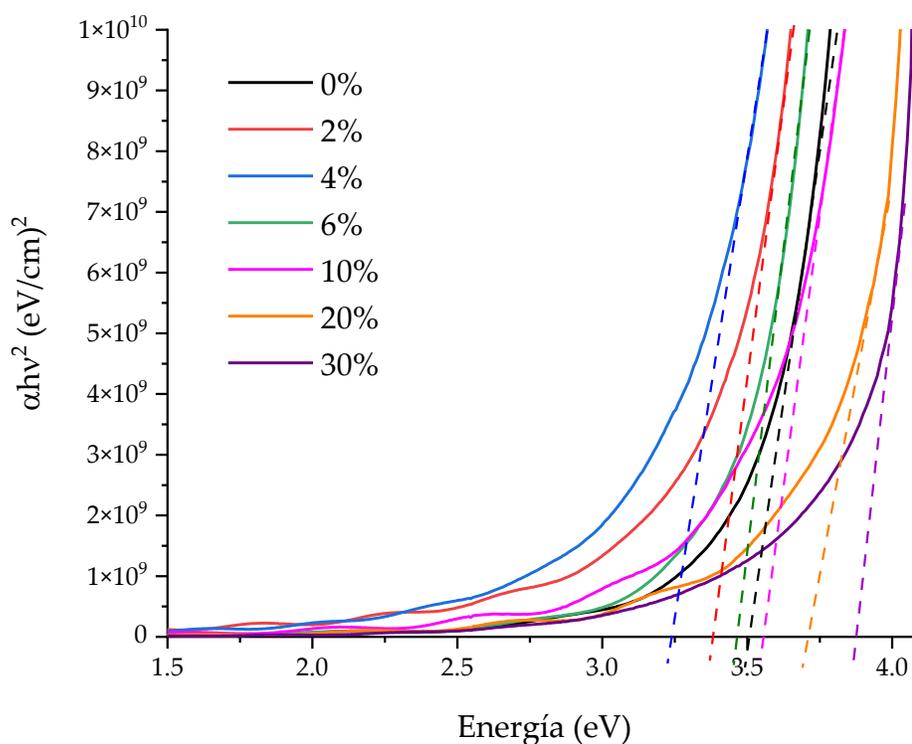


Fig. 67 Determinación de la brecha energética para muestras de WO_3 con 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 % y 30 % de dopaje con Re

En un estudio teórico Zhijie Li et. al.^[22] asegura que a mayor cantidad de Re en la estructura, el WO_3 semiconductor cambia a un comportamiento metálico, esto lo podríamos ver reflejado en la brecha energética de las muestras dopadas, en la Tabla 24 se puede observar que efectivamente conforme aumenta la cantidad de dopaje en la muestra el valor de brecha energética disminuye, sin embargo esto solo aplica a los dopajes más bajos, ya que a partir del dopaje al 6 % se comienza a ver un incremento de la brecha energética conforme los dopajes aumentan.

Muestra	Brecha energética directa (eV)
WO₃	3.50
WO₃:Re 2 %	3.38
WO₃:Re 4 %	3.24
WO₃:Re 6 %	3.46
WO₃:Re 10 %	3.55
WO₃:Re 20 %	3.71
WO₃:Re 30 %	3.87

Tabla 24 Brecha energética óptica de películas delgadas de WO₃:Re sintetizadas con diferente dopaje

4.5.2.4. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la superficie de las películas se visualizó por medio de imágenes SEM, mostrando en todos los casos se puede ver que la película es uniforme y que no presenta ningún espacio sin depósito, mostrando una morfología de granos bien definidos. (Fig. 68)

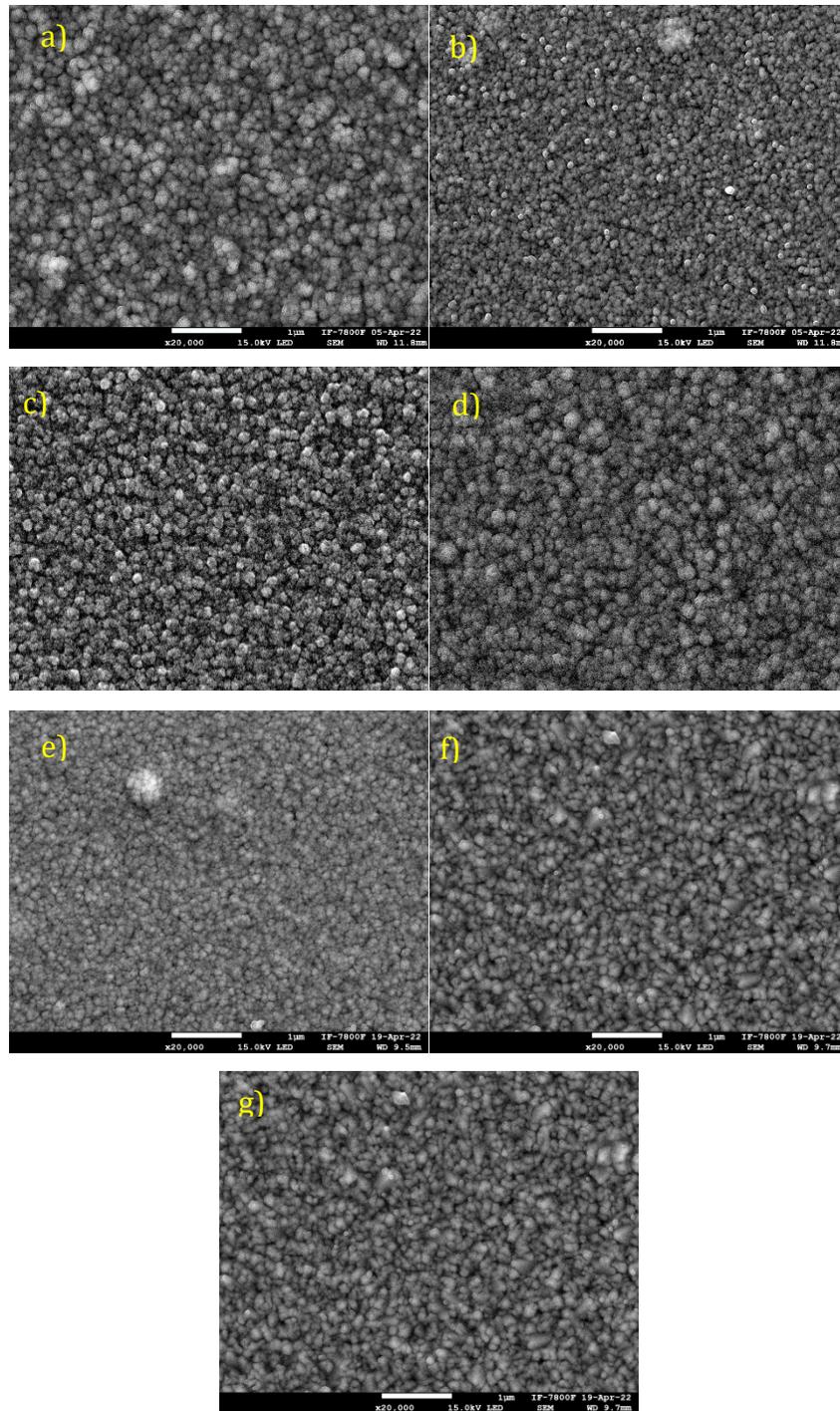


Fig. 68 Imágenes SEM $WO_3:Re$ a) 0 %, b) 2 %, c) 4 %, d) 6 %, e) 10 %, f) 20 % y g) 30 % sintetizadas por rocío pirolítico

Para el análisis composicional de las películas se realizó un mapeo EDS mostrando los elementos W, O, Re, este análisis se llevó a cabo en la muestra con 6 % de dopaje, se puede observar que el dopaje se encuentra distribuido de manera

uniforme (Fig. 69), el análisis se llevó a cabo por microscopía de transmisión en un equipo Hitachi 7700 en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, con el apoyo del Dr. Francisco Paraguay Delgado.

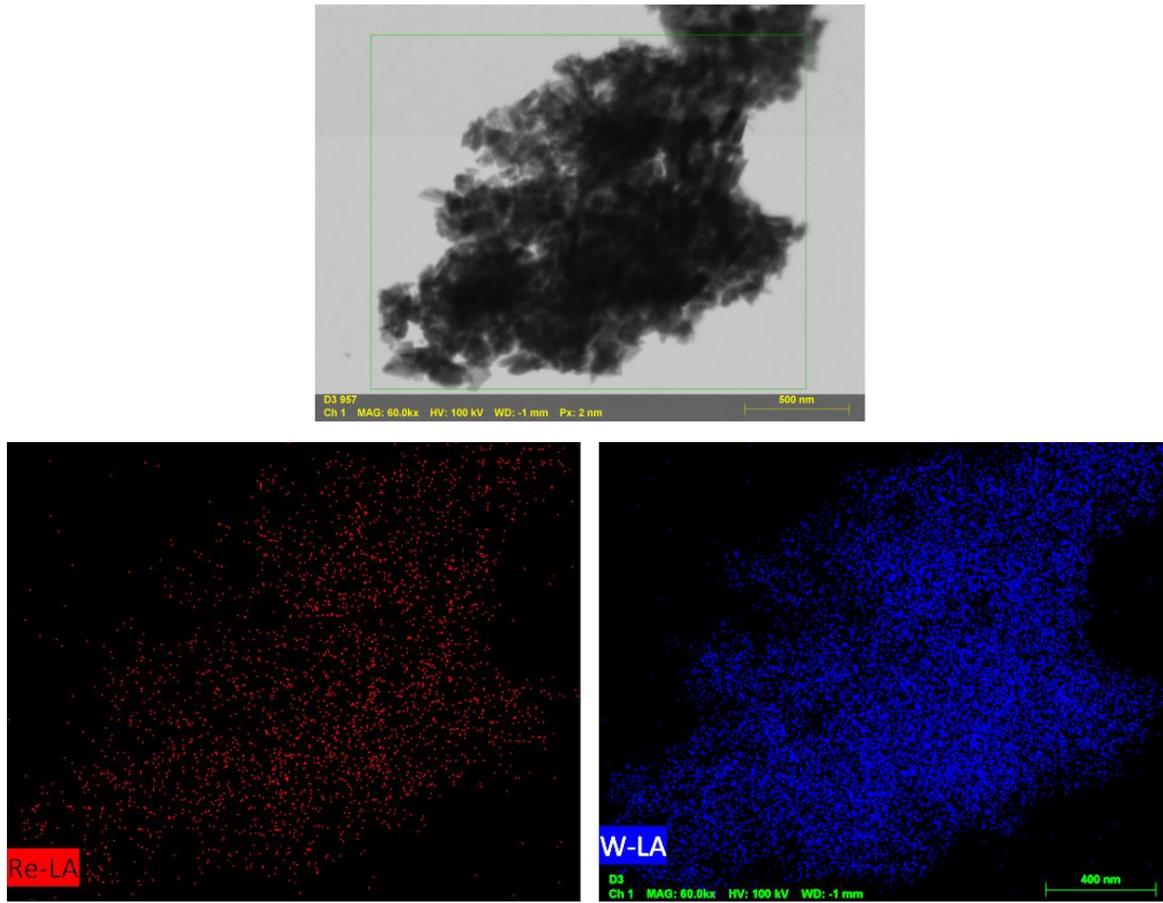


Fig. 669 Mapeo XPS para $WO_3:Re$ 6 %

4.5.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 70 podemos observar imágenes HRTEM que sugiere para todas las muestras una orientación a lo largo del plano [020] con una distancia entre planos de 0.374 nm. Como se puede ver no hay cambio en la distancia interplanar al insertar dopaje en la red del WO_3 . A pesar de esto, no se podría descartar la presencia del Re ya que los radios iónicos del W y Re (0.60 pm y 0.55 pm respectivamente)^[23] son tan similares que no se espera una distorsión importante en la red.

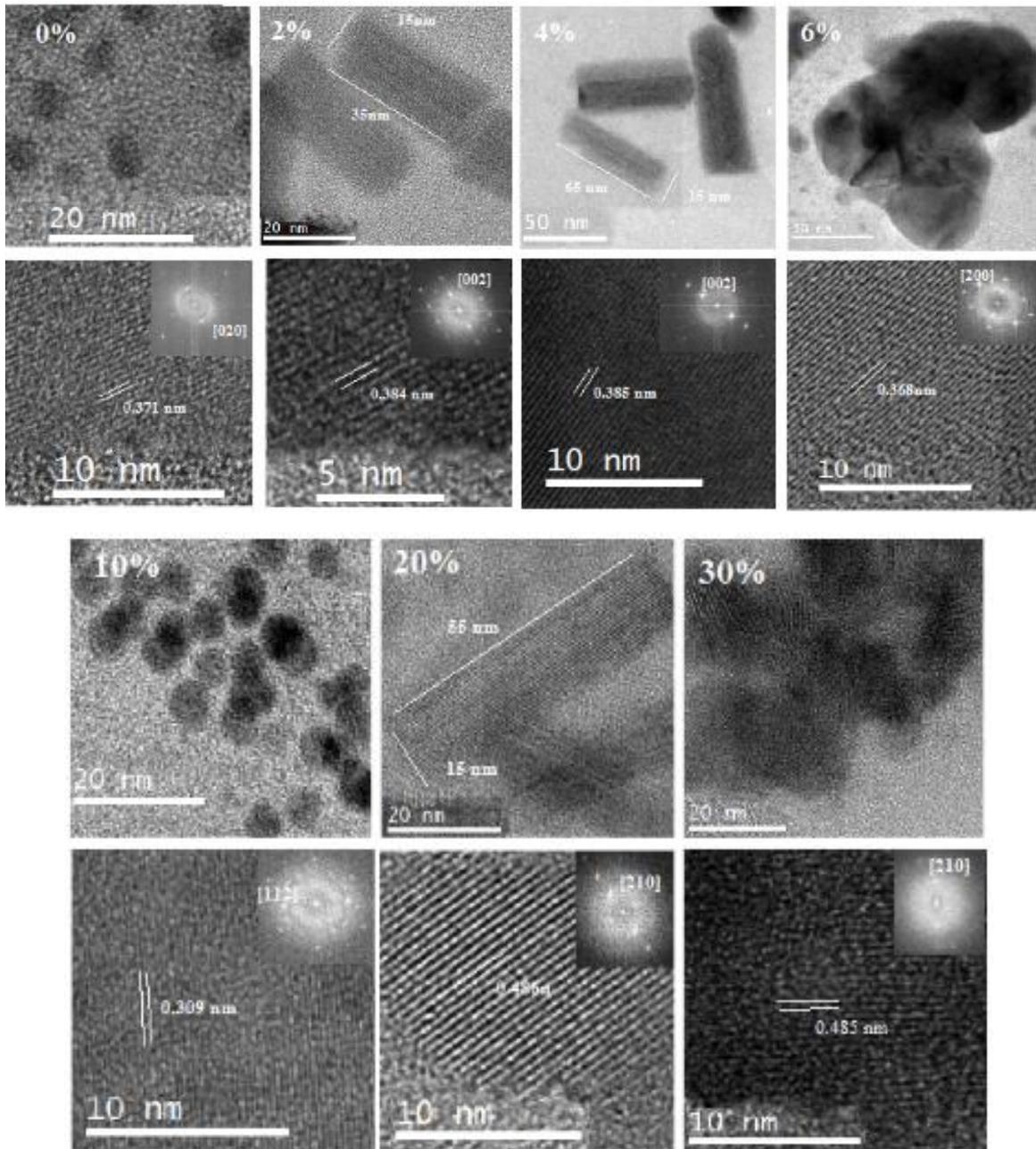


Fig. 67 HRTEM de muestras de WO_3 puro y $WO_3:Re$ 2%, 4%, 6%, 10%, 20% y 30%

Para el caso de los dopajes más bajos (Fig. 70) se lograron identificar los planos de las 3 difracciones principales, en el caso de las películas sin dopaje y al 6% de dopaje se encontraron partículas de alrededor de 5 nm para la muestra sin dopaje y alrededor de 7 nm para la muestra dopada con patrón de difracción definido

En el caso de las muestras con mayor concentración de dopante en la muestra dopada al 10% se logró identificar el plano de difracción [112], que también se observa

por medio de difracción de rayos X y si recordamos para las concentraciones de 20 y 30 % los picos característicos se perdían en el patrón de difracción, sin embargo en HRTEM en algunas imágenes si fue posible identificar algunos planos que correspondían a la fase monoclinica, pero un dato más interesante es que se comenzó a observar en las imágenes correspondientes a los dopajes más altos planos que corresponden a una fase ortorrómbica, ya que al menos el plano que aparece a 0.485 nm en las muestras dopadas al 20 % y 30 %, únicamente se puede identificar en tarjetas de difracción correspondientes a la fase ortorrómbica, no coincidiendo con ningún otro tipo de estructura cristalina.

En este caso el WO_3 es muy complicado asignarle como tal una tarjeta en específico por la cantidad de morfologías que puede presentar, y que muchos de los planos se repiten en la mayoría de las morfologías, sin embargo, este plano de difracción en específico solo se puede encontrar reportado en tarjetas que corresponden a una morfología ortorrómbica, lo que sugiere que el dopante es el causante de este cambio.

4.5.2.6. Caracterización por XPS

Para el análisis de Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X, se utilizó un sistema de ultra alto vacío y una fuente de rayos X monocromática de Al K_{α} ($h\nu=1486.6\text{eV}$) con 100 μm de diámetro. Las muestras se midieron con erosión durante 30 s con 0.5 kV 500 nA en 9 mm^2 . Estos análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM con el apoyo del Fis. Lázaro Huerta Arcos.

A continuación, se muestra un espectro representativo XPS de barrido completo de una de las muestras (Fig.71). Se puede observar que los componentes principales de

las películas son W y O, también se puede apreciar una señal de C 1s el cual se debe a contaminación por depósito atmosférico en la superficie de la muestra.

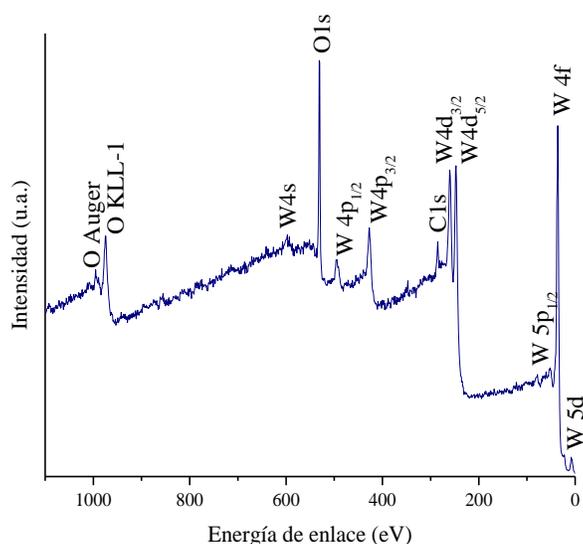


Fig. 71 Espectro XPS de la muestra de $WO_3:Re$ 4%

La Fig. 72 muestra el espectro XPS del orbital W 4f de alta resolución, los estados químicos determinados para tungsteno en el análisis de deconvolución del orbital W 4f, se ajustan hasta con 8 contribuciones, que se atribuyen a 4 estados diferentes del tungsteno, cada estado consta de dos curvas que son resultado del acoplamiento espín-órbita del orbital 4f, y son $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, la suma del área de estas dos contribuciones corresponde a cada estado de oxidación.^[118]

La contribución principal en WO_3 con energías de enlace (BE) para W $4f_{5/2}$ de 37.84 eV y W $4f_{7/2}$ de 35.70 eV, se asocia con los átomos de W en un estado de oxidación W^{6+} .

La segunda contribución con energías de enlace del orbital W $4f_{5/2}$ es 36.74 eV y W $4f_{7/2}$ en 34.60 eV, corresponde a un estado de oxidación W^{5+} .

Se obtuvo una contribución más para la cual no se encontró un estado de oxidación conocido, por lo cual le ha asignado una condición no estequiométrica, por lo se le denominó WO_x ^[190] y tiene energías de enlace para los orbitales W $4f_{5/2}$ en 35.70 eV y W $4f_{7/2}$ en 33.56 eV.

Por otra parte, se puede observar que con la adición del Re como dopante, en la muestra dopada al 2 % aparece una contribución extra que corresponde a un estado de oxidación W^{4+} , cuyas energías de enlace se encuentran en $W 4f_{5/2}$ a 34.31 eV y $W 4f_{7/2}$ a 32.37 eV.

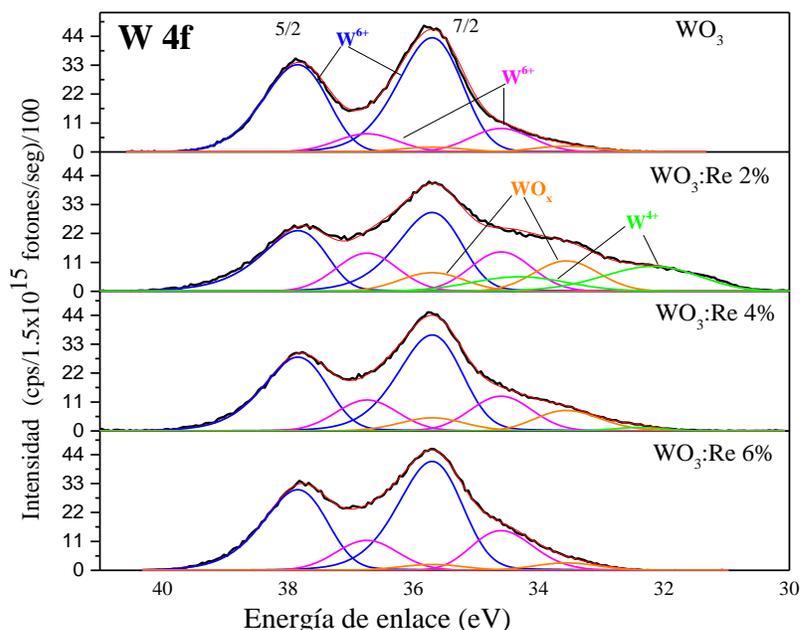


Fig. 72 Escaneo XPS de alta resolución de la señal 4Wf, para las muestras de WO_3 al 0%, 2%, 4% y 6% de dopaje con Re.

La energía de enlace de los picos W4f concuerdan con lo reportado en la literatura, sin embargo, la señal de Re que se esperaba encontrar entre 40-44 eV^[191] no se encuentra para ninguna de las muestras, esto podría deberse a que la cantidad de dopaje se encuentra por debajo del límite de detección del equipo, se asume esto debido a que se realizó erosión en la muestra (1 min 0.5 kV 500 nA 1x1 mm) y aun así no fue posible identificar las señales correspondientes al Re.

Energía de enlace (eV)	Especies de Tungsteno	Concentración relativa de los estados químicos de Tungsteno (%)			
		WO ₃	WO ₃ :Re 2 %	WO ₃ :Re 4 %	WO ₃ :Re 6 %
[37.84]	W ⁶⁺	80.2	45.1	64.3	69
[35.70]					
[36.74]	W ⁵⁺	15.6	22.3	22.5	23.1
[34.60]					
[35.70]	WO _x	4.2	14.8	13.4	4.7
[33.56]					
[34.31]	W ⁴⁺		17.8		
[32.37]					

Tabla 25 Concentración relativa de los estados químicos de Tungsteno en muestras de WO₃ con 0%, 2%, 4% y 6% en dopaje de Re

En cuanto a la concentración relativa de los estados químicos presentes para el tungsteno, en la Tabla 25, podemos notar que, sí existe una influencia del Re al insertarse en la estructura, en el que a mayor dopaje la muestra presenta una disminución del estado de oxidación W⁶⁺ y un aumento en la concentración del estado de oxidación W⁵⁺, esto a causa de la inserción de carga por parte del Re.

4.5.2.6 Propiedades electrocrómicas

Para la caracterización electroquímica de las muestras sin dopaje de WO₃ y dopadas al 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 % y 30 % con Re las películas se sometieron a 1000 ciclos de inserción y extracción de iones bajo las condiciones explicadas en apartados anteriores, los resultados se muestran en la Fig. 73.

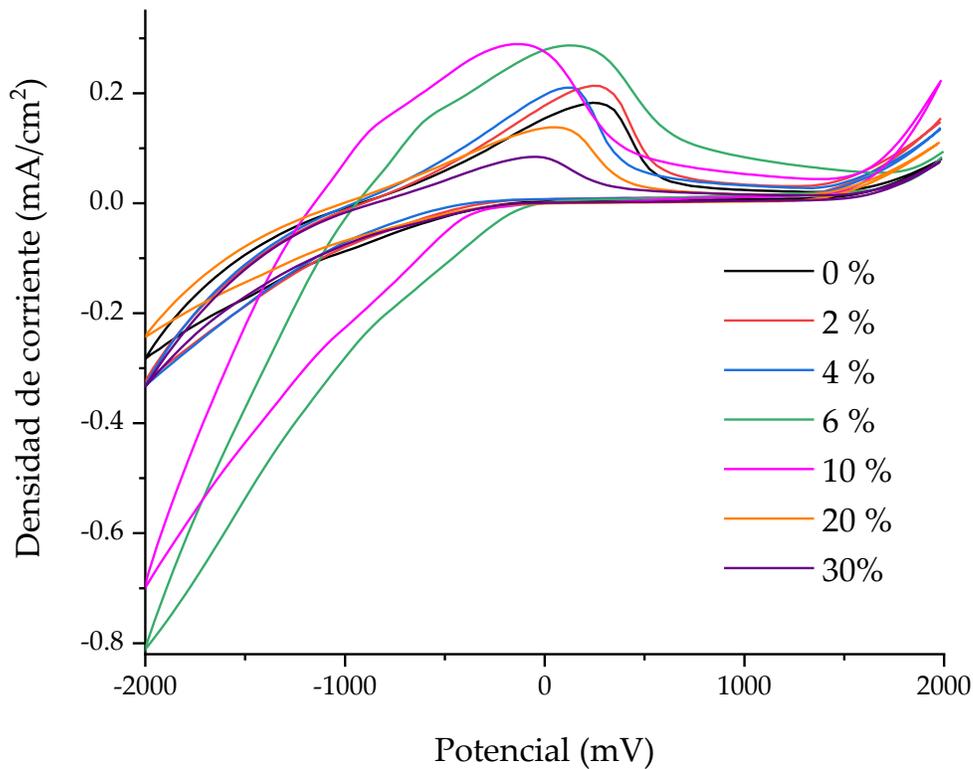


Fig. 73 Voltamogramas del ciclo 1000 para películas de WO_3 sin dopaje y dopadas al 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 % y 30% de Re

Como se puede observar en la gráfica la capacidad de inserción y extracción aumenta para las películas dopadas, y de igual manera como sucedió en la brecha energética para los dopajes más altos se rompe esta tendencia y comienza a disminuir la capacidad de inserción de iones conforme aumenta el dopaje.

Podemos notar que, aunque el pico anódico de las películas al 6 % y 10 % se encuentran a valores similares de corriente el pico de la película al 6 % se encuentra ligeramente más cargado a potenciales positivos, lo cual es indicativo de una mejor difusión dentro de la película.

El aumento en el área de los voltamperogramas y el cambio del pico anódico hacia el potencial positivo sugieren que la baja cristalización y la estructura porosa ofrecen una manera fácil de difundir y transferir los procesos de iones en la película.

El aumento en las densidades de corriente pico anódicas indica una capacidad de aumento de la inserción de carga en la estructura de la película.

Con el fin de mejorar la visualización de esta afirmación se realizaron cálculos Randles Sevcik con el fin de obtener de manera más precisa la medida de la difusión de iones insertados y extraídos en la película, estos resultados se muestran en la Tabla 26.

Muestra	i_{pc}	D_{inser}	V_a	i_{pa}	$D_{extract}$
WO₃	-0.2841	1.677*10 ⁻⁸	241 mV	0.1827	6.937*10 ⁻⁹
WO₃:Re 2 %	-0.3249	2.194*10 ⁻⁸	239 mV	0.2134	9.465*10 ⁻⁹
WO₃:Re 4 %	-0.3328	2.302*10 ⁻⁸	138 mV	0.2104	9.201*10 ⁻⁹
WO₃:Re 6 %	-0.8134	1.375*10 ⁻⁷	115 mV	0.2869	1.710*10 ⁻⁸
WO₃:Re 10 %	-0.7037	1.029*10 ⁻⁷	-119 mV	0.2895	1.741*10 ⁻⁸
WO₃:Re 20 %	-0.2427	1.224*10 ⁻⁸	62 mV	0.1382	3.969*10 ⁻⁹
WO₃:Re 30 %	-0.3328	2.302*10 ⁻⁸	-42 mV	0.0844	1.480*10 ⁻⁹

Tabla 26 Valores obtenidos de cálculos Randles-Sevcik para películas de WO₃ sin dopaje y dopadas

De igual manera se calculó la carga insertada y extraída de la película, (Tabla 27) confirmando que para películas dopadas la carga insertada es mucho mayor que en películas sin dopaje, sin embargo, podemos observar de igual manera que el porcentaje de iones atrapados en películas dopadas es superior a las películas sin dopaje.

Muestra	Q_{insert} (mC/cm²)	Q_{extract} (mC/cm²)
WO₃	3.082	1.8163
WO₃:Re 2 %	3.2141	2.2276
WO₃:Re 4 %	3.4093	2.3081
WO₃:Re 6 %	9.8339	5.9261
WO₃:Re 10 %	7.6189	4.2218
WO₃:Re 20 %	2.5156	1.4731
WO₃:Re 30 %	3.1067	2.1395

Tabla 27 Carga insertada y extraída en películas de WO₃ sin dopaje y dopadas al 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 %, 30 % de

Re

Consistente a lo que observamos en voltamperometría cíclica se puede ver que las películas dopadas al 6 % y al 10 % son las que presentan una mejor inserción de iones, sin embargo como podemos ver en todos los casos la extracción de cargas se encuentra muy por debajo de las insertadas, por lo que podemos decir que estas muestras no presentan un comportamiento reversible y que hay una gran cantidad de cargas que quedan atrapadas en el material, esto también puede deberse principalmente a la velocidad a la que se llevan a cabo las corridas electroquímicas.

Eficiencia de coloración:

Para calcular la eficiencia de coloración se midió la transmitancia de las muestras dopadas. Se les aplicó un potencial constante de -2000 mV para inducir el cambio de coloración, obteniendo los resultados descritos en la Tabla 28

Muestra	Transmitancia del estado incoloro (%)	Transmitancia del estado obscuro (%)	Cambio de densidad óptica (ΔOD)	Carga insertada (C/cm²)	Eficiencia de coloración (cm²/C)
WO₃:Re 0 %	75.58	23.29	0.51123	0.00308	165.98
WO₃:Re 2 %	76.01	49.96	0.1822	0.00321	56.76
WO₃:Re 4 %	73.74	60.06	0.0825	0.00340	24.26
WO₃:Re 6 %	76.05	35.05	0.3364	0.00983	34.22
WO₃:Re 10 %	77.07	42.72	0.2562	0.00761	33.66
WO₃:Re 20 %	83.67	66.24	0.1014	0.00251	40.39
WO₃:Re 30 %	84.47	77.51	0.0373	0.00301	12.39

Tabla 28 Valores de eficiencia de coloración para películas delgadas de WO₃:Re

Modulación óptica ($\Delta\%T$):

En la Tabla 29 se presentan los valores obtenidos de modulación óptica para las diferentes muestras dopadas.

Muestra	Transmitancia del estado incoloro (%)	Transmitancia del estado obscuro (%)	Modulación óptica ($\Delta\%T$)
WO₃:Re 0 %	75.58	23.29	52.29
WO₃:Re 2 %	76.01	49.96	26.05
WO₃:Re 4 %	73.74	60.06	13.68
WO₃:Re 6 %	76.05	35.05	41
WO₃:Re 10 %	77.07	42.72	34.35
WO₃:Re 20 %	83.67	66.24	17.43
WO₃:Re 30 %	84.47	77.51	6.96

Tabla 29 Modulación óptica de películas delgadas de WO₃:Re

Tiempo de respuesta:

Se llevaron a cabo experimentos para determinar el tiempo de respuesta de las películas electrocrómicas de WO₃:Re, para esto se realizaron mediciones de transmitancia a la par que se realizaban corridas electroquímicas en dos pasos, en un primer paso se mantenía un potencial constante de -2000 mV y se calculó el tiempo en el que la película llegó a su estado más obscuro, en el cual ya no se observó variación de la transmitancia obteniendo los resultados descritos en la Tabla 30.

Muestra	Tiempo	Transmitancia del estado incoloro (después de 1000 ciclos)	Transmitancia del estado coloreado (después de 1000 ciclos)
WO₃	16 min	75.58	23.29
WO₃:Re 2 %	19 min	76.01	49.96
WO₃:Re 4 %	25 min	73.74	60.06
WO₃:Re 6 %	31 min	76.05	35.05
WO₃:Re 10 %	18 min	77.07	42.72
WO₃:Re 20 %	13 min	83.67	66.24
WO₃:Re 30 %	8 min	84.47	77.51

Tabla 30 Transmitancia de películas electrocrómicas de WO₃:Re recién depositada y después de 1000 ciclos de inserción y extracción

En este caso podemos notar que de igual manera la película que muestra un mejor comportamiento es la dopada al 6 % ya que es la que alcanza un estado oscuro más intenso únicamente comparable con la muestra sin dopaje, sin embargo la película que no cuenta con dopaje inicia tiene un ΔT de 52 % aproximadamente mientras que la película al 6 % tiene un ΔT del 41 % esto a pesar de que la película dopada al 6% tarda casi el doble de tiempo que la película sin dopaje, este no es un dato tan relevante tomando en cuenta la aplicación a la que se quiere dirigir esta investigación que es específicamente a ventanas inteligentes, ya que en este caso un cambio lento es beneficioso para que así el ojo humano pueda irse adaptando al cambio de manera progresiva.

Si embargo podemos notar como en este caso la adición del dopante afecta de manera negativa a las propiedades electrocrómicas del material.

Durabilidad:

Tomando en cuenta los resultados anteriores podemos notar que la película dopada que ha arrojado mejores resultados es la que tiene un dopaje del 6 %, es por esto por lo que el estudio de durabilidad lo enfocamos a esta película.

Por cuestiones de tiempo no se realizaron todas las corridas hasta el desgaste total de las propiedades electrocrómicas, sin embargo, podemos observar como la mejor difusión de cargas en la película dopada al 6% en comparación con la muestra sin dopaje nos da el indicio de que la primera presentará una durabilidad mayor a lo largo de los ciclos de inserción y extracción.

4.5.3. Influencia del dopaje con Re en películas electrocrómicas de WO₃

A lo largo de los diversos estudios que se han realizado sobre la adición de dopantes en la red de WO₃ podemos notar que este dopaje puede afectar de diversas maneras, ya sea modificando su estructura cristalina, sus propiedades ópticas y también afectar uno y otro parámetro electrocrómico.

Hasta la fecha no se ha investigado la manera en la que el Re como dopante puede afectar al WO₃, y de inicio podemos observar como a valores de dopaje bajos no afecta la estructura cristalina del mismo debido a su radio tan similar.

A partir de difracción de R-X podemos observar cómo tanto en los dopajes más bajos (2 %, 4 % y 6 %) como en la muestra sin dopaje se tiene un desplazamiento muy ligero a ángulos mayores a los publicados en la literatura lo cual como ya habíamos discutido en secciones anteriores es indicio de una película densa.

Este desplazamiento es más notorio en la película con el 10 % de dopaje, esta diferencia la podemos atribuir al radio iónico menor del Re en comparación con el W, por otra parte vemos que los dopajes más altos (20 % y 30 %) ya no muestran las 3 señales características de la fase monoclinica del WO₃ y por HRTEM logramos identificar el plano [210] con una distancia interplanar de 0.485 nm el cual solo se puede identificar en estructuras ortorrómbicas del WO₃, esto verificaría nuestra hipótesis de que con la adición de Re la estructura del WO₃ se podría modificar a una más “ordenada”.

Otra situación interesante que logramos observar fue el aumento de la banda prohibida cuando el dopaje era mayor, debemos tomar en cuenta que al dopar con Re estamos inyectando electrones en nuestro sistema, esto hace que el valor del nivel de Fermi aumente y por lo tanto la brecha óptica aumenta.

Aparte de esto, el aumento de la concentración de dopante de la película también introduce una densidad creciente de sitios de defectos; al hacerlo, el aumento de la conductividad nos muestra por lo tanto una disminución en la resistividad para los valores más altos de dopaje.

Sin embargo, el aumento de los defectos puede causar un efecto de dispersión de electrones por lo que la trayectoria libre media de los portadores de carga se reduce, lo que hace que disminuya la movilidad de los portadores de carga.

Donde logramos ver con mayor claridad el efecto del dopaje en las películas fue en sus propiedades electroquímicas y electrocrómicas, en las cuales la adición del dopante fue favorable para la durabilidad de la película, ya que al aceptar una mayor cantidad de carga podemos notar que la película que podría mostrar mayor durabilidad a largo plazo es la dopada al 6 % con Re, como se había discutido anteriormente, esto se debe al aumento de difusión dentro de la película, sin embargo las propiedades electrocrómicas que se refieren al color se vieron perjudicadas por el dopaje, ya que disminuyó la eficiencia de coloración, así como la modulación óptica y se vio un incremento importante del tiempo de respuesta.

Estos resultados los podemos atribuir a la inserción de Re en la red, si hacemos una comparativa del WO_3 contra el ReO_3 podemos ver que, aunque comparten una estructura similar, este último no es electrocrómico, lo que nos puede dar la guía del por qué las propiedades electrocrómicas no mejoran con la adición de este dopante.

Capítulo 5 Conclusiones

Se realizó la síntesis de películas electrocromáticas de WO_3 puras y dopadas con renio de manera exitosa, y se fijaron las condiciones que permitieron obtener películas que pueden ser consideradas de alta durabilidad, en ambos casos se estudió el comportamiento electrocromático de las películas y se compararon las condiciones de síntesis con el comportamiento obtenido, en todos los casos se caracterizaron las películas obtenidas mediante diversos métodos para así definir sus características ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales, y realizando comparativas entre las diferentes muestras para así poder establecer una metodología que nos permitiera aprovechar las películas que mostraban las mejores características.

Películas de WO_3

Se sintetizaron películas delgadas de WO_3 a partir de rocío pirolítico neumático, las películas cuentan con propiedades electrocromáticas, se optimizaron el volumen y concentración de precursor, así como la temperatura de depósito en las condiciones de síntesis.

A partir de estos cambios en las condiciones de síntesis se pudo establecer una relación entre la cantidad de material depositado y como afectaba las propiedades ópticas de las películas delgadas, encontrando que la mejor manera de aumentar la cantidad de material depositado era con volúmenes mayores de la solución precursora ya que aumentando la concentración de la misma, la transparencia de las películas recién depositadas disminuía en mayor proporción lo cual resultaba negativo para nuestra aplicación.

Encontrando que las películas sintetizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con 50 mL a 0.01 M de precursor son la mejor opción en este trabajo para lograr películas de alta durabilidad y con una mejor homogeneidad visual.

Al final se obtuvieron películas capaces de soportar hasta 15000 ciclos de inserción y extracción, los cambios electrocromáticos se siguieron por medio de

voltamperometría cíclica utilizando H_2SO_4 como electrolito y se puede observar que las películas muestran difusión excepcional de iones H^+ .

Las películas fueron caracterizadas a partir de técnicas de microscopía, difracción de rayos X, y espectroscopía UV-Vis encontrando que utilizando el rocío pirolítico como método de síntesis en todos los casos las películas mostraban estructura cristalina monoclinica, formando nanocristales y nanotubos de 10 nm de ancho y hasta 100 nm de largo.

La alta durabilidad de las películas en este trabajo se atribuye principalmente a la morfología de nanotubos que era la que permitía la alta difusión de iones H^+ a lo largo de la película.

De igual manera se logro llevar a cabo de manera exitosa el rejuvenecimiento de estas películas, mejorando además las condiciones experimentales propuestas en los últimos trabajos de investigación reportados hasta la fecha.

Los resultados obtenidos son un parteaguas importante para extender este rejuvenecimiento a las muestras que ya hayan alcanzado su máximo de 15000 ciclos y también para las muestras dopadas.

Películas de WO_3 dopadas con Re

Las películas de $\text{WO}_3:\text{Re}$ se sintetizaron a 6 diferentes dopajes: 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 % y 30 % at.

En difracción de rayos X se observó un cambio progresivo conforme aumentaba la cantidad de dopante sugiriendo que a cantidades mayores podía existir un cambio en la estructura cristalina del material, lo cual se confirmó más adelante por microscopía de transmisión, donde al realizar la indexación de los datos obtenidos se lograron observar planos que coincidían con estructuras ortorrómbicas y no monoclinicas como se había observado hasta ese momento, estos resultados reforzaron la hipótesis que teníamos y corrobora estudios teóricos^[22] encontrados en la literatura donde se esperaba que el dopaje “estabilizara” la estructura, pensando en la estructura cúbica del ReO_3 , encontrando a mayores cantidades de dopaje planos característicos de una

estructura ortorrómbica la cual es claramente una estructura con mayor simetría que la monoclinica.

De igual manera se confirmó lo esperado que con mayores concentraciones de Re el material cambiara a un comportamiento más “metálico” lo cual lo vimos reflejado en la disminución del valor de la resistividad, sin embargo, se asumió que este comportamiento se extendería a los valores de brecha prohibida, la cual se pensó que disminuiría con el aumento de dopaje, por el contrario, con el aumento de dopaje y por lo tanto de electrones, la brecha óptica aumento.

Se observó como el dopaje afecto las propiedades electrocrómicas del material, impactando negativamente en las propiedades referentes al cambio de color y al tiempo de respuesta del material.

Por otra parte, la durabilidad del material se mejoró significativamente al dopaje del 6%, encontrando una mayor difusión de iones dentro del material, así como una mejor capacidad de carga.

En resumen, este trabajo logró cumplir con el objetivo principal de analizar las propiedades de las películas electrocrómicas de WO_3 puras y dopadas con Re, encontrando una relación interesante entre la morfología y las propiedades ópticas, eléctricas y electrocrómicas del material y como se mencionó anteriormente abre un abanico de posibilidades para ahondar en los estudios respecto al rejuvenecimiento de las mismas e investigar los cambios estructurales que este tratamiento pudiera generar en las películas.

Referencias

- [1] C. G. Granqvist, *Mater Today Proc* **2016**, *3*, S2–S11.
- [2] R. T. Wen, M. A. Arvizu, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Surf Coat Technol* **2015**, *278*, 121–125.
- [3] D. I. G, *Eficiencia Energética En La Edificación y El Aire Acondicionado*, Conuee, **2018**.
- [4] R. O. de Buen, *Cuadernos de la Conuee* **2017**, *5*, 4.
- [5] Y. M. Hunge, M. A. Mahadik, V. S. Mohite, S. S. Kumbhar, N. G. Deshpande, K. Y. Rajpure, A. V Moholkar, P. S. Patil, C. H. Bhosale, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, *27*, 1629–1635.
- [6] S. C. Sekhar, K. Lim Cher Toon, *Energy Build* **1998**, *28*, 307–316.
- [7] Y. Wang, E. L. Runnerstrom, D. J. Milliron, *Annu Rev Chem Biomol Eng* **2016**, *7*, 283–304.
- [8] J. M. Wang, X. W. Sun, Z. Jiao, *Materials* **2010**, *3*, 5029.
- [9] W. Wu, M. Wang, J. Ma, Y. Cao, Y. Deng, *Adv Electron Mater* **2018**, *4*, 1800185.
- [10] C. G. Granqvist, E. science B. V, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Uppsala, Sweden, **1995**.
- [11] Q. Liu, G. Dong, Q. Chen, J. Guo, Y. Xiao, M.-P. Delplancke-Ogletree, F. Reniers, X. Diao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *174*, 545–553.
- [12] G. A. Niklasson, R.-T. Wen, H.-Y. Qu, M. A. Arvizu, C. G. Granqvist, *ECS Meeting* **2017**, *1843*, 1.
- [13] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [14] D. Zhou, D. Xie, X. Xia, X. Wang, C. Gu, J. Tu, *Sci China Chem* **2017**, *60*, 3–12.
- [15] K. Gesheva, A. Szekeres, T. Ivanova, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *76*, 563–576.
- [16] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 10639–10649.

- [17] J. M. O. R. de León, D. R. Acosta, U. Pal, L. Castañeda, *Electrochim Acta* **2011**, *56*, 2599–2605.
- [18] M. A. Arvizu, C. A. Triana, B. I. Stefanov, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *125*, 184–189.
- [19] M. Gerosa, C. Di Valentin, G. Onida, C. E. Bottani, G. Pacchioni, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 11716–11726.
- [20] S. Cong, F. Geng, Z. Zhao, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 10518–10528.
- [21] R. J. Mortimer, *Annu Rev Mater Res* **2011**, *41*, 241–268.
- [22] Z. Li, S. Wu, Z. Wang, Y. Q. Fu, *J Alloys Compd* **2016**, *672*, 155–160.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767.
- [24] J. Bisquert, *Electrochim Acta* **2002**, *47*, 2435–2449.
- [25] H.-Y. Qu, D. Primetzhofer, Z. Qiu, L. Österlund, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 3548–3556.
- [26] H.-Y. Qu, D. Primetzhofer, M. A. Arvizu, Z. Qiu, U. Cindemir, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9*, 42420–42424.
- [27] S. B. K. Moorthy, Springer, *Thin Film Structures in Energy Applications*, Springer International Publishing, Switzerland, **2015**.
- [28] L. M. Manceri, A. Rougier, A. Duta, *J Alloys Compd* **2015**, *630*, 133–145.
- [29] Y. Zhu, M. T. Otley, F. A. Alamer, A. Kumar, X. Zhang, D. M. D. Mamangun, M. Li, B. G. Arden, G. A. Sotzing, *Org Electron* **2014**, *15*, 1378–1386.
- [30] E. Vijayakumar, Y.-H. Yun, V. H. V. Quy, Y.-H. Lee, S.-H. Kang, K.-S. Ahn, S. W. Lee, *J Electrochem Soc* **2019**, *166*, D86–D92.
- [31] P. M. Kadam, N. L. Tarwal, P. S. Shinde, R. S. Patil, H. P. Deshmukh, P. S. Patil, *Applied Physics A* **2009**, *97*, 323–330.
- [32] N. Ozer, F. Tepehan, N. Bozkurt, *Thin Solid Films* **1992**, *219*, 193–198.
- [33] J. Padilla, T. F. Otero, in *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, Real Sociedad Española De Química, **2007**, pp. 28–34.
- [34] G. O. Giraldo Martínez, G. A. S. Gallego, *Síntesis y Caracterización Óptica de Materiales Cromogénicos Tipo Perovskita de La Forma AFeO₃ (A= La, Nd, Pr y Sm)*, **2013**.
- [35] F. Wöhler, *Ann Phys* **1824**, *78*, 345–358.

- [36] M. del C. Moreno Sáez, **2007**.
- [37] M. Fabbri, G. Fabbri, *Blueprint to Cyanotypes: Exploring a Historical Alternative Photographic Process*, Alternative Photography, Stockholm Sweden, **2006**.
- [38] A. Bain, *Electric Printing Telegraph*, **1843**.
- [39] F. H. Smith, *Apparatus for Use as Anti-Dazzle and Fog-Penetrating Device for Use in Conjunction with Motor Car Head Lamps*, **1929**.
- [40] N. Kobosew, N. I. Nekrassow, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1930**, 36, 529–544.
- [41] P. Talmey, *Electrolytic Recording Paper*, **1942**.
- [42] E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorenz, M. H. Jellinek, *J Am Chem Soc* **1951**, 73, 5427–5432.
- [43] R.-T. Wen, C.-G. Granqvist, *Electrochromism in Metal Oxide Thin Films : Towards Long-Term Durability and Materials Rejuvenation*, **2015**.
- [44] C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1994**, 32, 369–382.
- [45] J. R. Platt, *J Chem Phys* **1961**, 34, 862–863.
- [46] S. Zaromb, *J Electrochem Soc* **1962**, 109, 903.
- [47] S. Zaromb, *J Electrochem Soc* **1962**, 109, 912.
- [48] A. K. N. Reddy, M. G. B. Rao, J. O. Bockris, *J Chem Phys* **1965**, 42, 2246–2248.
- [49] S. K. Deb, *Appl Opt* **1969**, 8, 192–195.
- [50] S. K. Deb, *Philosophical Magazine* **1973**, 27, 801–822.
- [51] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, P. M. Heyman, *Rca Rev* **1975**, 36, 177–197.
- [52] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, M. A. Lampert, *Appl Phys Lett* **1975**, 27, 275–277.
- [53] R. S. Crandall, B. W. Faughnan, *Appl Phys Lett* **1976**, 28, 95–97.
- [54] S. K. Mohapatra, *J Electrochem Soc* **1978**, 125, 284.
- [55] J. J. P. C J Schoot, *Image Display Apparatus.*, **1971**.
- [56] C. J. Schoot, J. J. Ponjee, H. T. van Dam, R. A. van Doorn, P. T. Bolwijn, *Appl Phys Lett* **1973**, 23, 64–65.
- [57] I. C. I. Ltd, Ed. , *Disubstituted Bipyridylium Salts*, **1973**.
- [58] R. J. Jasinski, *J Electrochem Soc* **1978**, 125, 1619.
- [59] D. J. Barclay, C. L. Bird, D. K. Kirkman, D. H. Martin, E. T. Moth, in *Sid*, **1980**, pp. 124–125.

- [60] A. Ronlan, J. Coleman, O. Hammerich, V. D. Parker, *J Am Chem Soc* **1974**, *96*, 845–849.
- [61] F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, V. V Patel, *Appl Phys Lett* **1980**, *36*, 422–425.
- [62] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials* **1984**, *11*, 1–27.
- [63] J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials* **1984**, *11*, 29–34.
- [64] J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials* **1985**, *12*, 391–402.
- [65] “<http://viewglass.com/>,” **n.d.**
- [66] “<http://sageglass.com/>,” **n.d.**
- [67] “<http://www.chromogenics.com/>,” **n.d.**
- [68] “<http://www.econtrol-glas.de/>,” **n.d.**
- [69] “<http://www.gesimat.de/>,” **n.d.**
- [70] “<http://www.saint-gobain-glass.com/>,” **n.d.**
- [71] S. Darmawi, S. Burkhardt, T. Leichtweiss, D. A. Weber, S. Wenzel, J. Janek, M. T. Elm, P. J. Klar, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 15903–15911.
- [72] G. Atak, Ö. D. Coşkun, *Opt Mater (Amst)* **2018**, *82*, 160–167.
- [73] Y. Liu, J. Wang, X. Xiao, X. Cai, G. Sheng, G. Xu, *Ceram Int* **2021**, *47*, 7837–7844.
- [74] A. Cannavale, U. Ayr, F. Fiorito, F. Martellotta, *Energies (Basel)* **2020**, *13*, 1449.
- [75] H.-J. Ahn, H.-S. Shim, Y.-E. Sung, T.-Y. Seong, W. B. Kim, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2007**, *10*, E27–E30.
- [76] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem Soc Rev* **1981**, *10*, 49–82.
- [77] A. Yasuda, J. Seto, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1990**, *283*, 197–204.
- [78] P. Camurlu, *RSC Adv* **2014**, *4*, 55832–55845.
- [79] M. E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *82*, 105–118.
- [80] K. Zhou, H. Wang, J. Jiu, J. Liu, H. Yan, K. Suganuma, *Chemical Engineering Journal* **2018**, *345*, 290–299.
- [81] L. Niklaus, M. Schott, M. Mihelčič, I. Jerman, U. Posset, G. Sextl, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2019**, *200*, 110002.
- [82] S. Nagel, M. Lener, C. Keil, R. Gerdes, Ł. Łapok, S. M. Gorun, D. Schlettwein, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 8759–8767.

- [83] R. J. Mortimer, *Electrochim Acta* **1999**, *44*, 2971–2981.
- [84] C. M. Lampert, *Materials Today* **2004**, *7*, 28–35.
- [85] L. Liu, K. Du, Z. He, T. Wang, X. Zhong, T. Ma, J. Yang, Y. He, G. Dong, S. Wang, X. Diao, *Nano Energy* **2019**, *62*, 46–54.
- [86] R. J. Mortimer, *Am Sci* **2013**, *101*, 38–46.
- [87] R.-T. Wen, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 9319–9322.
- [88] G. Zhou, S. A. Wessel, K. Colbow, *J Phys D Appl Phys* **1988**, *21*, 1802.
- [89] G. Leftheriotis, M. Liveri, M. Galanopoulou, I. D. Manariotis, P. Yianoulis, *Thin Solid Films* **2014**, *573*, 6–13.
- [90] S. K. Deb, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 245–258.
- [91] E. Lassner, W. D. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Springer US, **2012**.
- [92] L. J. LeGore, R. J. Lad, S. C. Moulzolf, J. F. Vetelino, B. G. Frederick, E. A. Kenik, *Thin Solid Films* **2002**, *406*, 79–86.
- [93] A. Yan, C. Xie, F. Huang, S. Zhang, S. Zhang, *J Alloys Compd* **2014**, *610*, 132–137.
- [94] R. B. Suvarna, P. S. Patil, *J Phys D Appl Phys* **2007**, *40*, 7423.
- [95] S. Hashimoto, H. Matsuoka, *J Electrochem Soc* **1991**, *138*, 2403–2408.
- [96] Y. Minjia, L. Yidong, T. Bozhi, Y. Haifeng, T. Bo, K. Jilie, Z. Dongyuan, *Chem Lett* **2004**, *33*, 1396–1397.
- [97] P. S. Patil, S. H. Mujawar, A. I. Inamdar, S. B. Sadale, *Appl Surf Sci* **2005**, *250*, 117–123.
- [98] A. Kumar, C. S. Prajapati, P. P. Sahay, *J Solgel Sci Technol* **2019**, *90*, 281–295.
- [99] D. Zhou, F. Shi, D. Xie, D. H. Wang, X. H. Xia, X. L. Wang, C. D. Gu, J. P. Tu, *J Colloid Interface Sci* **2016**, *465*, 112–120.
- [100] N. Koichi, M. Noboru, M. Setsuko, N. Ryotaro, M. Hironaga, *Jpn J Appl Phys* **2008**, *47*, 7230.
- [101] Y.-S. Lin, H.-T. Chen, S.-S. Wu, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, *14*, 1885–1895.
- [102] P. M. S. Monk, S. L. Chester, *Electrochim Acta* **1993**, *38*, 1521–1526.

- [103] P. K. Shen, J. Syed-Bokhari, A. C. C. Tseung, *J Electrochem Soc* **1991**, *138*, 2778–2783.
- [104] D. Yang, L. Xue, *Thin Solid Films* **2004**, *469–470*, 54–58.
- [105] N. Naseri, R. Azimirad, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2250–2257.
- [106] K.-W. Park, H.-S. Shim, T.-Y. Seong, Y.-E. Sung, *Appl Phys Lett* **2006**, *88*, 211107.
- [107] C. O. Avellaneda, L. O. S. Bulhões, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 395–401.
- [108] P. V. ; B. Ashrit G.; Girouard Fernand E.; Vo Van Truong, *Proc. - Electrochem. Soc.* **1990**, *90–2*, 45–53.
- [109] K. M. Karuppasamy, A. Subrahmanyam, *J Phys D Appl Phys* **2008**, *41*, 35302.
- [110] B. Deepa, V. Rajendran, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2018**, *16*, 185–192.
- [111] J. W. Xu, M. H. Chua, K. W. Shah, *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*, Royal Society Of Chemistry, **2019**.
- [112] V. K. Laurinavichute, S. Y. Vassiliev, L. M. Plyasova, I. Y. Molina, A. A. Khokhlov, L. V Pugolovkin, M. I. Borzenko, G. A. Tsirlina, *Electrochim Acta* **2009**, *54*, 5439–5448.
- [113] H. Yuanrong, W. Lige, L. Guoqing, *Plasma Science and Technology* **2007**, *9*, 452–455.
- [114] D. R. Acosta, C. Magaña, F. Hernández, J. Ortega, *Thin Solid Films* **2015**, *594*, 207–214.
- [115] Y. Hu, L. Wang, G. Li, *Plasma Science and Technology* **2007**, *9*, 452.
- [116] R. Mukherjee, P. P. Sahay, *J Alloys Compd* **2016**, *660*, 336–341.
- [117] J. Zhou, Y. Wei, G. Luo, J. Zheng, C. Xu, *J Mater Chem C Mater* **2016**, *4*, 1613–1622.
- [118] T. Kunyapat, F. Xu, N. Neate, N. Wang, A. De Sanctis, S. Russo, S. Zhang, Y. Xia, Y. Zhu, *Nanoscale* **2018**, *10*, 4718–4726.
- [119] Y. Pang, Q. Chen, X. Shen, L. Tang, H. Qian, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 1920–1924.
- [120] M. A. Arvizu, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 2246–2253.
- [121] T. Kuroki, Y. Matsushima, H. Unuma, *Journal of Asian Ceramic Societies* **2016**, *4*, 367–370.

- [122] S. Hashimoto, H. Matsuoka, *Surface and Interface Analysis* **1992**, *19*, 464–468.
- [123] Z. Wang, X. Hu, *Electrochim Acta* **2001**, *46*, 1951–1956.
- [124] R. Kirchgeorg, S. Berger, P. Schmuki, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 1000–1002.
- [125] J. Kim, G. K. Ong, Y. Wang, G. LeBlanc, T. E. Williams, T. M. Mattox, B. A. Helms, D. J. Milliron, *Nano Lett* **2015**, *15*, 5574–5579.
- [126] R.-T. Wen, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *Nat Mater* **2015**, *14*, 996.
- [127] G. Garcia-Belmonte, P. R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *J Appl Phys* **2004**, *96*, 853–859.
- [128] R.-T. Wen, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 28100–28104.
- [129] R.-T. Wen, M. A. Arvizu, M. Morales-Luna, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4670–4676.
- [130] R.-T. Wen, S. Malmgren, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9*, 12872–12877.
- [131] M. A. Arvizu, R.-T. Wen, D. Primetzhofer, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 26387–26390.
- [132] D. Vernardou, H. Drosos, E. Spanakis, E. Koudoumas, N. Katsarakis, M. E. Pemble, *Electrochim Acta* **2012**, *65*, 185–189.
- [133] D. W. Leitzke, C. M. Cholant, D. M. Landarin, C. S. Lucio, L. U. Krüger, A. Gündel, W. H. Flores, M. P. Rodrigues, R. D. C. Balboni, A. Pawlicka, C. O. Avellaneda, *Thin Solid Films* **2019**, *683*, 8–15.
- [134] H. M. A. Soliman, A. B. Kashyout, M. S. El Nouby, A. M. Abosehly, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2010**, *21*, 1313–1321.
- [135] and J B Mooney, S. B. Radding, *Annual Review of Materials Science* **1982**, *12*, 81–101.
- [136] V. Madhavi, P. Kondaiah, O. M. Hussain, S. Uthanna, *Physica B Condens Matter* **2014**, *454*, 141–147.
- [137] J. Götsche, A. Hinsch, V. Wittwer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1993**, *31*, 415–428.

- [138] S. S. Kalagi, S. S. Mali, D. S. Dalavi, A. I. Inamdar, H. Im, P. S. Patil, *Electrochim Acta* **2012**, *85*, 501–508.
- [139] S. B. K. Moorthy, *Thin Film Structures in Energy Applications*, Springer, **2015**.
- [140] J. C. Vigié, J. Spitz, *J Electrochem Soc* **1975**, *122*, 585–588.
- [141] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J Chem Educ* **1983**, *60*, 702.
- [142] H. Miranda, A. Watson, Abrego Ildemán, E. Ching-Prado, *Revista I+D Tecnológico* **2016**, *12*, 36–39.
- [143] A. S. Manikandan, K. B. Renukadevi, *Mater Res Bull* **2017**, *94*, 85–91.
- [144] S. Baco, A. Chik, F. M. Yassin, *Journal of Science and Technology* **2012**, *4*.
- [145] R. Mukherjee, C. S. Prajapati, P. P. Sahay, *J Mater Eng Perform* **2014**, *23*, 3141–3151.
- [146] C. G. Granqvist, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1990**, *16*, 291–308.
- [147] M. Kovendhan, D. P. Joseph, E. S. Kumar, A. Sendilkumar, P. Manimuthu, S. Sambasivam, C. Venkateswaran, R. Mohan, *Appl Surf Sci* **2011**, *257*, 8127–8133.
- [148] H. Yang, F. Shang, L. Gao, H. Han, *Appl Surf Sci* **2007**, *253*, 5553–5557.
- [149] S. Kasap, P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, **2017**.
- [150] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep* **1958**, *13*, 1–9.
- [151] D. R. Baer, S. Thevuthasan, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)* (Ed.: P.M. Martin), William Andrew Publishing, Boston, **2010**, pp. 749–864.
- [152] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, **2014**.
- [153] A. Vilà, A. Comerma, J. Trenado, A. Arbat, D. Gascon, L. Garrido, A. Diéguez, *Procedia Eng* **2010**, *5*, 697–700.
- [154] M. Ohring, in *Materials Science of Thin Films (Second Edition)* (Ed.: M. Ohring), Academic Press, San Diego, **2002**, pp. 559–640.
- [155] S. A. D. Garnica Pérez, Y. Gochi-Ponce, F. Paraguay-Delgado, *Superficies y vacío* **2013**, *26*, 36–41.
- [156] R. H. Bari, S. B. Patil, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* **2014**, *17*.

- [157] J. Zhang, S. A. Wessel, K. Colbow, *Thin Solid Films* **1990**, *185*, 265–277.
- [158] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, *J Mater Chem C Mater* **2016**, *4*, 6946–6961.
- [159] R. G. Gordon, *MRS Bull* **2011**, *25*, 52–57.
- [160] A. Azam, J. Kim, J. Park, T. G. Novak, A. P. Tiwari, S. H. Song, B. Kim, S. Jeon, *Nano Lett* **2018**, *18*, 5646–5651.
- [161] C. G. Granqvist, in *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction (Second Edition)* (Eds.: F. Pacheco-Torgal, M.V. Diamanti, A. Nazari, C.G. Granqvist, A. Pruna, S. Amirkhanian), Woodhead Publishing, **2019**, pp. 467–501.
- [162] J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *PLoS One* **2014**, *9*, e107942.
- [163] G. Haacke, *J Appl Phys* **1976**, *47*, 4086–4089.
- [164] “<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/735167>,” **n.d.**
- [165] M. B. Babu, K. V. Madhuri, *Physica B Condens Matter* **2020**, *584*, 412068.
- [166] M. Da Rocha, Y. He, X. Diao, A. Rougier, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *177*, 57–65.
- [167] W. L. Kwong, N. Savvides, C. Sorrell, *Electrochim Acta* **2012**, *75*, 371–380.
- [168] W. Thongpan, N. Jumrus, P. Tipppo, T. Kumpika, N. Jhunta, A. Panthawan, S. Rucman, E. Kantarak, W. Sroila, P. Singjai, W. Thongsuwan, *Mater Sci Semicond Process* **2024**, *170*, 107970.
- [169] P. V. Ashrit, G. Bader, V. Van Truong, *Thin Solid Films* **1998**, *320*, 324–328.
- [170] J. Ortiz, D. Acosta, C. Magaña, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2022**, *26*, 1667–1676.
- [171] J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 14306–14312.
- [172] T. C. Arnoldussen, *J Electrochem Soc* **1981**, *128*, 117–123.
- [173] N. Penin, A. Rougier, L. Laffont, P. Poizot, J. M. Tarascon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 422–433.
- [174] K. Wang, P. Zeng, J. Zhai, Q. Liu, *Electrochem commun* **2013**, *26*, 5–9.
- [175] D. Davazoglou, A. Donnadiou, O. Bohnke, *Solar Energy Materials* **1987**, *16*, 55–65.
- [176] L. Zhou, P. Wei, H. Fang, W. Wu, L. Wu, H. Wang, *J Mater Chem C Mater* **2020**, *8*, 13999–14006.

- [177] M. Arslan, Y. E. Firat, S. R. Tokgöz, A. Peksoz, *Ceram Int* **2021**, *47*, 32570–32578.
- [178] T. Maruyama, T. Kanagawa, *J Electrochem Soc* **1996**, *143*, 1675–1677.
- [179] L. D. Kadam, P. S. Patil, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *69*, 361–369.
- [180] S. Cogan, E. Anderson, T. Plante, R. D. Rauh, *Materials And Devices In Electrochromic Window Development*, SPIE, **1985**.
- [181] C. K. Dyer, J. S. L. Leach, *J Electrochem Soc* **1978**, *125*, 23–29.
- [182] M. G. Hutchins, N. Kamel, K. Abdel-Hady, *Vacuum* **1998**, *51*, 433–439.
- [183] N. G. Park, B. W. Kim, A. Poquet, G. Campet, J. Portier, J. H. Choy, Y. I. Kim, *Active and Passive Electronic Components* **1998**, *20*, 43025.
- [184] S. Xie, Z. Bi, Y. Chen, X. He, X. Guo, X. Gao, X. Li, *Appl Surf Sci* **2018**, *459*, 774–781.
- [185] G. Cai, M. Cui, V. Kumar, P. Darmawan, J. Wang, X. Wang, A. Lee-Sie Eh, K. Qian, P. S. Lee, *Chem Sci* **2016**, *7*, 1373–1382.
- [186] C. M. Chang, Y. C. Chiang, M. H. Cheng, S. H. Lin, W. Bin Jian, J. T. Chen, Y. J. Cheng, Y. R. Ma, K. Tsukagoshi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2021**, *223*, 110960.
- [187] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Wiley, **1995**.
- [188] Y. Zhao, X. Zhang, X. Chen, W. Li, L. Wang, F. Ren, J. Zhao, F. Endres, Y. Li, *ACS Sustain Chem Eng* **2020**, *8*, 11658–11666.
- [189] M. A. Arvizu, H.-Y. Qu, U. Cindemir, Z. Qiu, E. A. Rojas-González, D. Primetzhofer, C. G. Granqvist, L. Österlund, G. A. Niklasson, *J Mater Chem A Mater* **2019**, *7*, 2908–2918.
- [190] A. Marin, C. P. Lungu, C. Porosnicu, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2017**, *35*, 21403.
- [191] J. F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, **1992**.

Artículo



Long-term cycling and stability of crystalline WO₃ electrochromic thin films prepared by spray pyrolysis

Jésica Ortiz¹ · Dwight Acosta¹ · Carlos Magaña¹

Received: 6 April 2022 / Revised: 13 May 2022 / Accepted: 31 May 2022 / Published online: 8 June 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

WO₃ thin films with improved electrochromic durability were deposited by pneumatic spray pyrolysis technique on top of FTO substrates; tungsten hexachloride dissolved in N,N-dimethylformamide was used as precursor. Synthesized WO₃ thin films present interesting electrochromic properties with switching stability of more than 15,000 cycles. The variations in the electrochemical parameters during the coloring and bleaching processes for different numbers of cycles were obtained from cyclic voltammetry experiments using H₂SO₄ as electrolyte, which shows exceptional level in the diffusion of H⁺ ions inside the film. Results were quantified by means of the Randles–Sevcik equation. The morphological and topological surface properties of fresh and aged WO₃ films were studied from scanning electron micrographs. From X-ray diffractograms, the monoclinic WO₃ crystallographic phase was detected for all the samples. The direct and non-direct transition band energies and transmittances in colored and bleached states were obtained from UV–Vis spectroscopy; observations show high coincidence with results previously reported in the literature. The bleached state of the film states at 55% transmittance whereas the colored state reaches 23% at 550 nm, and the charge capacity for the films reaches up to 59.93 mC/cm² for the insertion and 34.37 mC/cm² for the extraction demonstrating that the films are not reversible. However, this material would be a good low-cost option for WO₃ electrochromic devices with long useful life based on the electrochromic results obtained.

Keywords Electrochromism · Tungsten trioxide · Thin films · Durability · Cyclic voltammetry

Introduction

Electrochromic materials have gained considerable interest during the last decades [1–5] because of their interesting properties that make them capable of a reversible change evocation in the optical properties through an applied voltage pulse, due to the insertion and extraction of charges in the material [6].

This kind of materials is of great interest because of the relevant role it plays in energy-saving applications around the world. Some authors claimed that electrochromic materials can save up to 200 kWh/(m²·year) in various cities of the USA, Italy, and Spain [7–9]. Also, it can be used for several practical applications in devices such as large area information displays [10], rear-view mirrors for automobiles [11], and smart windows [12].

Smart windows are recognized as a promising technology for reducing energy consumption in buildings [13]; however, a major challenge in electrochromic materials with application directed to smart windows is to ensure their durability and stability for at least 20 years [14].

Different morphologies and crystallinity on WO₃ thin films have been reported, which depends on its synthesis methods, deposition conditions, and as in turn provide specific electrochromic behavior. Among the most common deposition techniques are sputtering [15–17], chemical vapor deposition [18], sol–gel [19], electrochemical [20], and spray pyrolysis [21].

Tungsten trioxide (WO₃) is the most widely used and studied cathodic coloring electrochromic transition metal oxide material [22–24] because of its superior behavior in comparison with other materials that present cathodic coloration [25].

As an electrochromic material, tungsten trioxide is commonly studied in the amorphous form [26] because it typically presents higher coloration efficiency than the crystalline form [27]. However, the durability of amorphous

✉ Dwight Acosta
dacosta@fisica.unam.mx

¹ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

WO₃ highly diminished as a result of dissolution in acid electrolytes [28]. Since the chemical diffusion coefficient of protons is an order of magnitude larger than that of lithium ions, electrochromic systems based on proton electrolytes are mandatory for display applications [29] and preferred for other applications that need a fast switching between colored and transparent states like optical shutters or antiglare rear-view mirrors [30].

The results in this work refer to the synthesis and study of the electrochromic properties of thin films of crystalline WO₃ deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates by the means of the pneumatic spray pyrolysis method. In order to control the WO₃ properties, the flux, air pressure, and temperature were constant at all times during the deposition period. The method applied has shown to be affordable for low-cost production of electrochromic material [31, 32]. This film exhibits high durability over 15,000 cycles under cyclic voltammetry experiments in presence of a low-concentration acid electrolyte.

Material and methods

Deposition of thin films

In order to have a high-quality support for WO₃ films, FTO substrates were prepared by spray pyrolysis from a 0.6 M solution of SnCl₄·5H₂O (Sigma-Aldrich 98%) and 0.1 M NH₄F (Sigma-Aldrich ≥ 98%) in methanol (J.T. Baker ≥ 99.8%); in addition, 5 ml of HCl (J.T. Baker 37.8%) was added to the solution. The temperature during deposition was kept at 500 °C throughout the experiment. Estimated sheet resistances of deposited FTO coatings run from 8 to 10 Ω/□, with transmittance of 60% at 550 nm; the thickness for the substrate was measured to be around 800 nm measured by FILMETRICS equipment and verified by SEM.

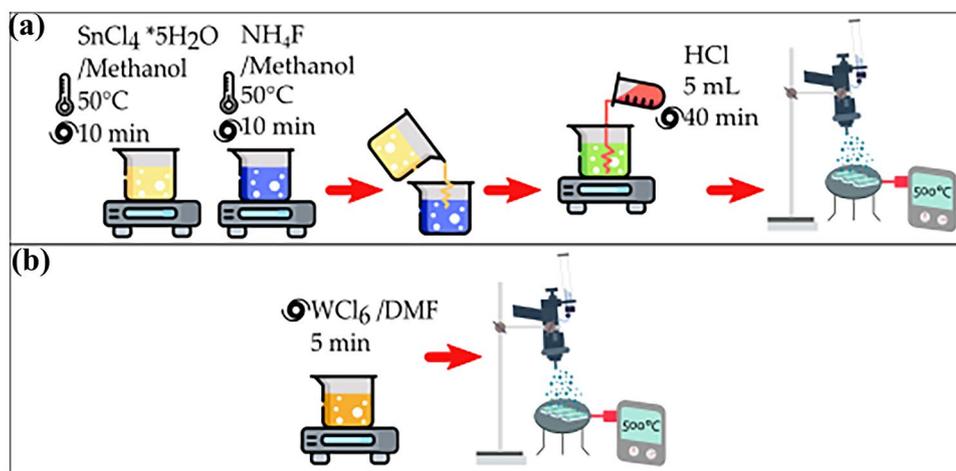
WO₃ films were systematically deposited on FTO substrates by pulsed pneumatic spray pyrolysis from a solution of 0.01 M of WCl₆ (Aldrich ≥ 99.9%) in 50 ml of N,N-dimethylformamide (DMF) (CONQUIMEX > 99.8%). Pulses of 300 ms of active deposition which is followed by 1200 ms of rest, this in order to prevent substrate cooling, and to maintain a constant temperature at 500 °C in which filtered air was used as the carrier gas (Fig. 1). The WO₃ thin films obtained presents around 200 nm thickness measured by FILMETRICS equipment and verified by SEM.

The spray pyrolysis system used in this work is a homemade set-up described elsewhere [33]. Spray pyrolysis deposition was preferred as it does not require a controlled atmosphere or vacuum and is a relatively simple and easily scalable for industrial manufacturing [34].

Analysis and characterization

X-ray diffraction studies were performed with an AXS D8 Bruker advanced X-ray diffractometer operating in the Bragg–Brentano geometry with radiation of Cu K_{α1} (λ = 1.5406 Å). A scanning electron microscope (SEM) FEG JEOL-7800 equipped with an OXFORD EDS system was used for the morphological and chemical characterization of the thin films. Optical transmittance spectra of the films were recorded through an Agilent HP 8453 UV–Vis spectrophotometer. The electrochemical and electrochromic behaviors of crystalline WO₃ thin films were studied in a potentiostat/galvanostat (GILLAC system), using a three-electrode electrochemical cell in an aqueous solution of 0.001 M sulfuric acid (H₂SO₄) (J. T. Baker 98%) as electrolyte. Platinum wires were used as pseudo-reference and counter electrodes; the WO₃ working area was 1 cm².

Fig. 1 Schematic diagram for the sample preparation of (a) FTO thin film and (b) WO₃ thin film



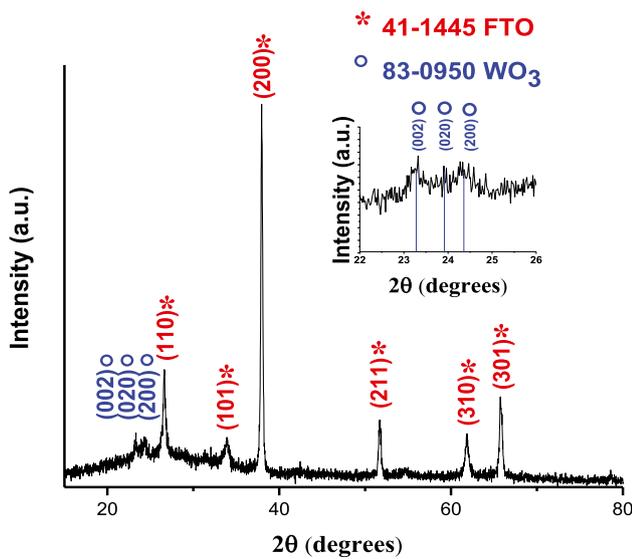


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of as-deposited WO_3 thin films at $500\text{ }^\circ\text{C}$

Results and discussion

The XRD spectra of as-deposited and pristine WO_3 thin films are displayed in Fig. 2. It can be observed from the diffraction peaks that triplet at $2\theta=23.24, 23.82,$ and 24.33 indicates a monoclinic crystal structure of WO_3 according to

JCPDS-ICDD card No. 83–0950. The peaks at $2\theta=26.64, 33.89, 37.93, 51.84, 61.79,$ and 65.77 correspond to tetragonal SnO_2 according to JCPDS-ICDD card No. 41–1445. The three principal diffraction peaks of WO_3 are indexed as planes (002), (020), and (200), and they form the distinctive triplet that WO_3 presents in some crystalline systems.

Optical transmission spectra of as-deposited WO_3 thin films (clear state) and after 100 electrochemical cycles in its colored state are shown in Fig. 3. The film exhibits transmittance of 55% at 550 nm in clear state and 23% in colored state in the visible spectrum.

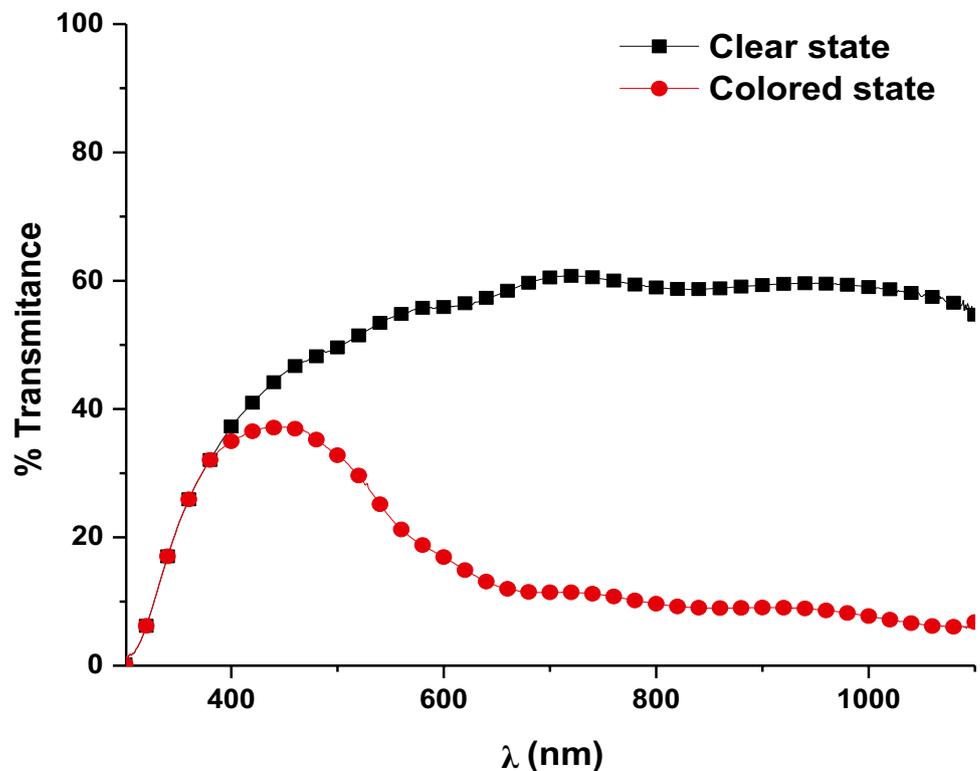
Semiconducting materials may present a direct or indirect band gap depending upon their crystalline structures. Several metallic oxides are wideband-gap semiconductors and present this property; this is the case of WO_3 [35].

The direct band gap energy values of WO_3 films can be found between 3.27 and 3.65 eV [26], and values below 3.3 eV have mostly been obtained assuming an indirect band gap [36]. The optical band gap has been determined for both direct and indirect transitions using the Tauc's equation [37]:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^p$$

where K is the materials constant, E_g is the band gap energy of the semiconductor, α is the optical absorption coefficient, and the values of exponent p depend upon the nature of band transition ($p=1/2$ for direct transition, and $p=2$ for indirect transition).

Fig. 3 Optical transmission spectra of WO_3 thin films in its clear and colored states



The optical absorption coefficient (α) of the films was calculated from the optical transmittance (T) data using the relation [38]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

where T is the transmittance and d the film thickness.

A Tauc plot was used to find the band gap energy of the films shown in extrapolating the linear portion of the $(\alpha h\nu)^2$ and $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ plots to the energy axis, for direct (Fig. 4a) and indirect (Fig. 4b) transitions, respectively.

The direct optical band gap was found to be 3.58 eV, which agrees well with the reported data [39] and indicates the highly transparent nature of the films.

The indirect band gap energy ($E_{g_{ind}}$) and the phonon energy (E_p) have been calculated by solving the plot into two distinct straight line portions according to the methodology reported in the literature [40].

Here we have two processes, the phonon absorption and the phonon emission; the first one occurs at lower photon energy ($E_{g_{ind}} - E_p$), whereas the straight line corresponding to phonon emission process takes place in a higher energy range ($E_{g_{ind}} + E_p$) [41]. The indirect band gap value for the WO_3 also agrees with previous reports [42].

To analyze the electrochemical behavior of the WO_3 thin films, cyclic voltammetry (CV) measurements were performed with a potential window running from $E_0 = 1500$ mV to $E_1 = -1500$ mV at scan rate of 66 mV/s, this value was chose in order to maintain the timing around 1:30 min per electrochemical cycle and complete all 15,000 cycles in

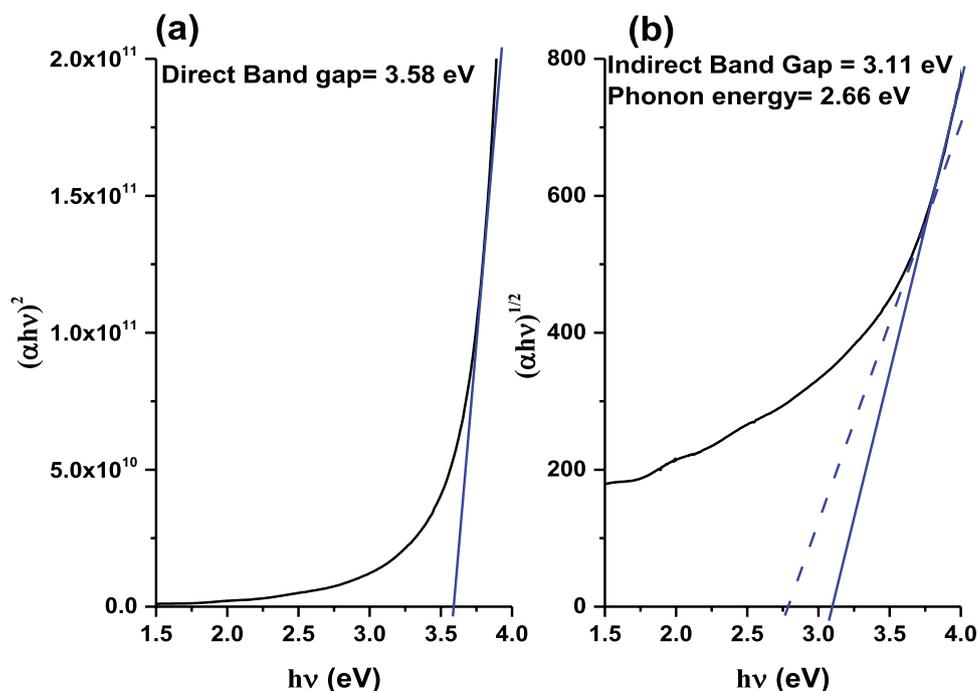
approximately 2 weeks also this value allows to see clearly the anodic peak and obtain approximate kinetic parameters as well, and the experiment was performed in 0.001 M H_2SO_4 aqueous electrolyte, using WO_3 film as a work electrode and platinum wires as pseudo-reference and counter electrode.

The cyclic voltammograms are displayed in Fig. 5a; when the potential is carried in the cathodic direction, WO_3 film electrodes shown a progressive increase in blue coloration, during the cathodic scan around 1500 mV to 250 mV the current density stays almost unchanged until the potential gets close to negatives values, then starts decreasing and attains a maximum negative value at the potential of $E_1 = -1500$ mV, and at this potential the most intense colored state is observed, as a result of the reduction of W^{6+} to W^{5+} associated with the insertion of electrons and H^+ ions into the WO_3 films [43].

After the cathodic scan finished, the absence of a well-defined cathodic peak is observed, whereas the voltammogram shows a “peak” in the return potential value of $E_1 = -1500$ mV; this is attributed to the back electromotive force formed within the tungsten bronze during ion insertion [44].

When potentials are reverse up to positive values, with the increase of potential, the current density goes from negative value to a maximum positive value and then decreases generating an anodic peak in the cyclic voltammograms curve; during this anodic scan, the film is bleached until it becomes colorless, as a result of the extraction of intercalated charges, leading to the oxidation of W^{5+} to W^{6+} [42].

Fig. 4 Tauc's plots for as-deposited WO_3 thin films (a) direct band gap and (b) indirect band gap and phonon energy



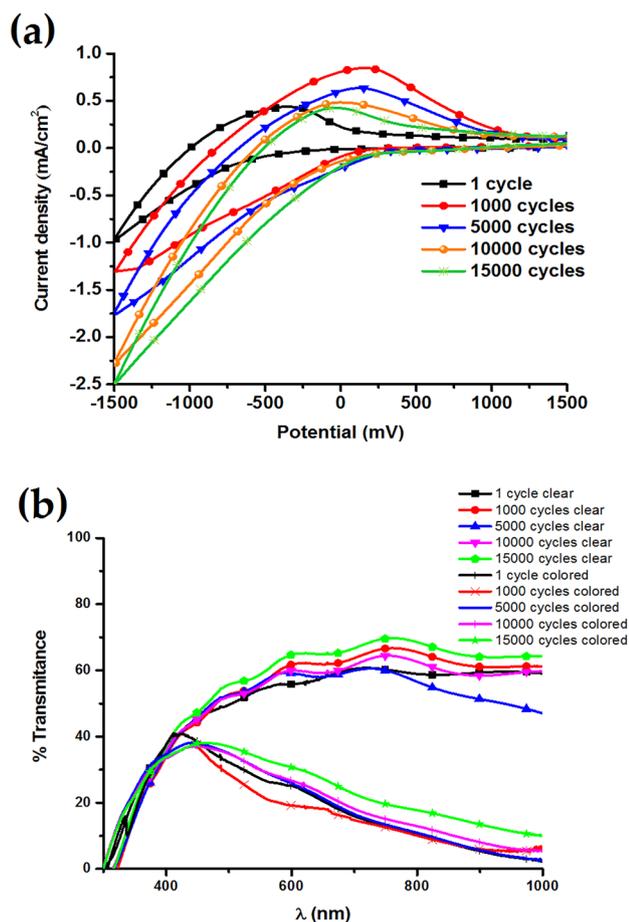


Fig. 5 (a) Cyclic voltammograms of WO₃ thin films at different cycle number, (b) UV-Vis spectra for WO₃ thin films in clear and colored states at 1, 1000, 5000, 10,000, and 15,000 cycles

As the number of cycles applied to the sample progresses, it is observed that the current density at the anodic peak increases until it reaches a maximum value around 1000 cycles; this corresponds to an “activation period” [45].

The increase in anodic peak current densities indicates uprising capability for charge insertion on the film structure. Around 900–1000th cycles, a steady-state period can be observed, after this, the “degradation” period starts.

When the degradation period begins, the area of the hysteresis curve shrinks with increasing the number of cycles, also the anodic peak shows a decrease in the current density values and shifts towards lower potentials, and considering that the scan rate is kept constant this implies a decrease in the ion intercalation capacity [46].

This decreased charge capacity demonstrates slowing diffusion kinetics of H⁺ ions in the electrochromic films, leading to a diminished switching ability and higher transparency for colored states (Fig. 6) which is described as an “upwards degradation trend” [47].

To study the extent of insertion and extraction of H⁺ ions into the WO₃ host lattice, the diffusion coefficient at different cycles was calculated using the Randles–Sevcik equation [48]:

$$D^{1/2} = \frac{i_p}{2.69 * 10^5 * n^{3/2} * A * C_0 * \nu^{1/2}}$$

where i_p is the peak current density in amperes (A), n is the number of electrons transferred in the redox reaction ($n = 1$ in this case), A is the surface area of the electrode film (cm²), C_0 is the concentration of the diffusion species H⁺ (mol/ml), and ν is the scan rate (V/s).

Table 1 gives the diffusion coefficient values for WO₃ thin film at different cycle number, reported diffusion coefficients for H⁺ range from 5.20×10^{-12} to 3.28×10^{-9} (cm²/s) for crystalline WO₃ [49], however the values obtained in this work are higher in at least one or more magnitude orders (Table 2), which indicates the great insertion–extraction capacity of the film, as observed the insertion diffusion coefficient increase at higher cycle number, however, the extraction coefficient reaches a maximum value at 1000

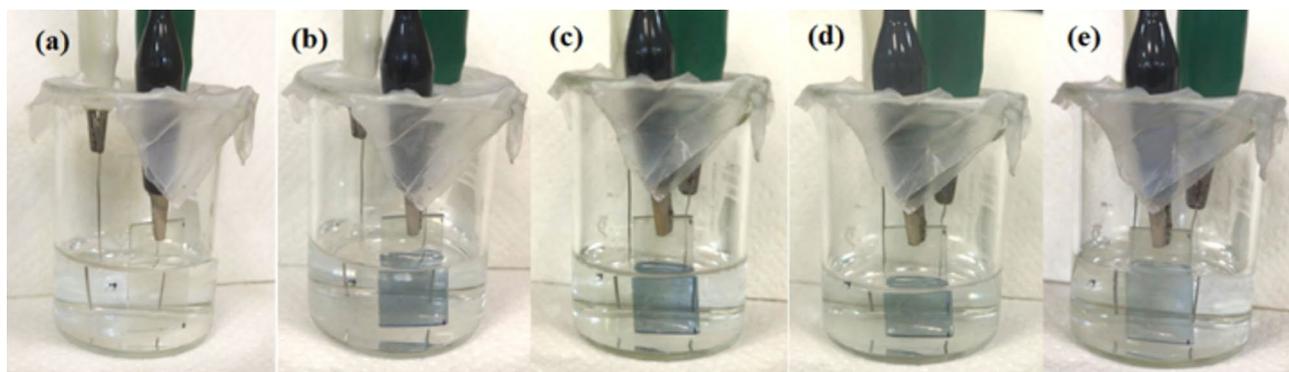


Fig. 6 WO₃ thin film (a) as-deposited bleached state, (b) 1st, (c) 5000th, (d) 10,000th, (e) 15,000th colored state cycles

Table 1 Electrochemical parameters and H⁺ ion diffusion in WO₃ thin films at different voltammetric cycles

Cycle	ip_c (mA/cm ²)	D_{inset} (cm ² /s)	V_a (mV)	ip_a (mA/cm ²)	$D_{extract}$ (cm ² /s)
1	-0.9528	1.8869*10 ⁻⁷	-358.846	0.4394	4.0129*10 ⁻⁸
100	-0.9685	1.9496*10 ⁻⁷	-160.368	0.6377	8.4523*10 ⁻⁸
500	-0.9756	1.9784*10 ⁻⁷	-80.2808	0.7388	1.1344*10 ⁻⁷
1000	-1.3056	3.5429*10 ⁻⁷	155.076	0.8473	1.4921*10 ⁻⁷
2000	-1.4370	4.292*10 ⁻⁷	132.3201	0.7016	1.0231*10 ⁻⁷
5000	-1.7323	6.2372*10 ⁻⁷	113.4179	0.6355	8.3941*10 ⁻⁸
10,000	-2.2727	1.0735*10 ⁻⁶	-10.9233	0.4833	4.8549*10 ⁻⁸
15,000	-2.505	1.3042*10 ⁻⁶	-37.1986	0.4257	3.7666*10 ⁻⁸

cycles which correspond to the steady-state period, and then as the degradation period begins the diffusion coefficient decreases, this could be an indicator of the existence of trap sites inside the film.

To further investigate the charge insertion and charge extraction, the charge capacity (Q) has been calculated with numerical integration of the voltammogram area [55].

$Q = \int (J dV)/s$, the integration was performed over half-cycles corresponding to charge insertion and charge extraction; here J is current density, V is voltage, and s is voltage scan rate [15].

Figure 7 shows that the charge capacity increases until reaches a maximum at the steady-state period, then in the next 1000 cycles decreases abruptly, and continues softly decreasing, during the 15,000 cycles recorded after which the electrochromic coloration of the films became negligible as seen in Fig. 6e.

Despite the fact that the charge capacity decreases over the 15,000 cycles, it never reaches a value below than the first cycle, and even after long-term cycling the charge capacity is higher than values reported in the literature [56, 57]. This behavior attains no precedents compared with other similar systems reported before [58, 59].

The loss of electrochromic behavior in thin films occurs through erosion enhanced by voltage; degradation can be carried out by impurities or irreversible side reactions that occur in the Helmholtz double layer [60].

In aging studies [61, 62], it is usual to employ accelerated aging to work within a reasonable time frame; however, it was decided to do not accelerate the process because although there is a faster degradation, it could also induce secondary reactions or behaviors that irreversibly affect the films, making this acceleration an unpredictable process [63].

The enhanced electrochromic behavior is directly related to its microstructure; the structural and morphological surface details for the as-deposited and after cycling experiments WO₃ thin films were examined from SEM secondary electron micrographs.

The as-deposited films look regular, dense, and compact; surface micrographs were systematically recorded. The SEM image suggests nanorod-type configurations with homogeneous cross section diameters.

In Fig. 8, surface details of samples, at low magnification (Fig. 8a, b) and a higher magnification (Fig. 8c, d) of films as-deposited and after 15,000 voltammetric cycles, are displayed. In both cases, variations in surface details can be appreciated.

The nanorod structure appears to be partially vertically aligned, allowing a greater surface area contact with the electrolyte [64], in behalf of this the intercalation/deintercalation of H⁺ ions accelerates, resulting in enhanced diffusion coefficients, furthermore is well known that the small particle size improves the electrochromic behavior [65], ensuing the long-term cyclic stability of the film [66].

Table 2 Overview of the diffusion coefficients in WO₃ films of different morphologies determined in this work and published in the literature

Products and structures	Synthesis method	Electrolyte	Insertion diffusion coefficient (cm ² /s)	Extraction diffusion coefficient (cm ² /s)	Cycling performance
Micro-fibrous-reticulated WO ₃ [50]	Spray pyrolysis	0.001 M H ₂ SO ₄	17.3*10 ⁻¹¹	9.63*10 ⁻¹¹	1200
Micro-fibrous-reticulated WO ₃ [51]	Spray pyrolysis	0.001 M H ₂ SO ₄	1.1*10 ⁻¹¹	–	1000
Island-like morphology [42]	Spray pyrolysis	0.1 H ₂ SO ₄	7.7*10 ⁻¹¹	3.23*10 ⁻¹¹	100
WO ₃ crystalline grain film [52]	Spray pyrolysis	0.001 M H ₂ SO ₄	1.82*10 ⁻¹¹	3.14*10 ⁻¹²	1000
WO ₃ nanosheets [53]	Solution-phase synthesis	1 M LiClO ₄	1.01*10 ⁻⁹	5.85*10 ⁻¹⁰	1000
W ₁₈ O ₄₉ nanowires [54]	Solvothermal	0.5 M LiClO ₄	6.1*10 ⁻¹⁰	5.8*10 ⁻¹⁰	1000
WO ₃ nanorods (this work)	Spray pyrolysis	0.001 M H ₂ SO ₄	3.5429*10 ⁻⁷	1.4921*10 ⁻⁷	15,000

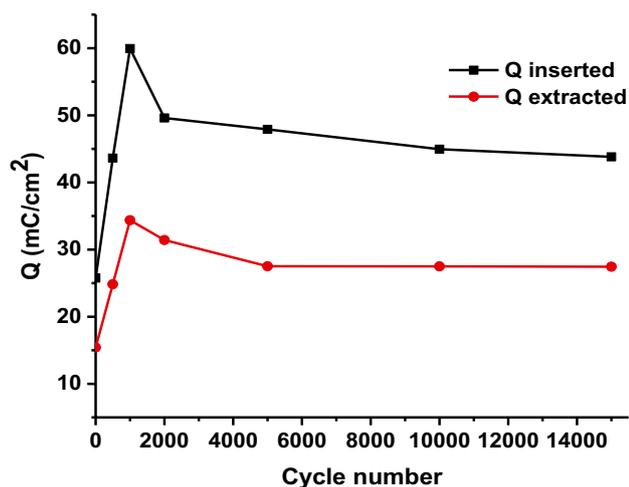


Fig. 7 Charge capacity inserted and extracted of WO₃ thin films regard to the cycle number

Compared with the as-deposited thin film (Fig. 8a, c), the image of the film after 15,000 voltammetric cycles (Fig. 8b, d) shown a less dense structure and bigger particle size that increase from ~75 to ~120 nm after the electrochemical treatment.

Eroded rods and loss of material were observed in the surface after induced prolonged electrochromical behavior due to ions and mass transport during the extraction and injection

processes, although after 15,000 CV cycles, the surface morphology looks much the same, which confirms that the structure of the species present on the thin film surface is stable.

Conclusions

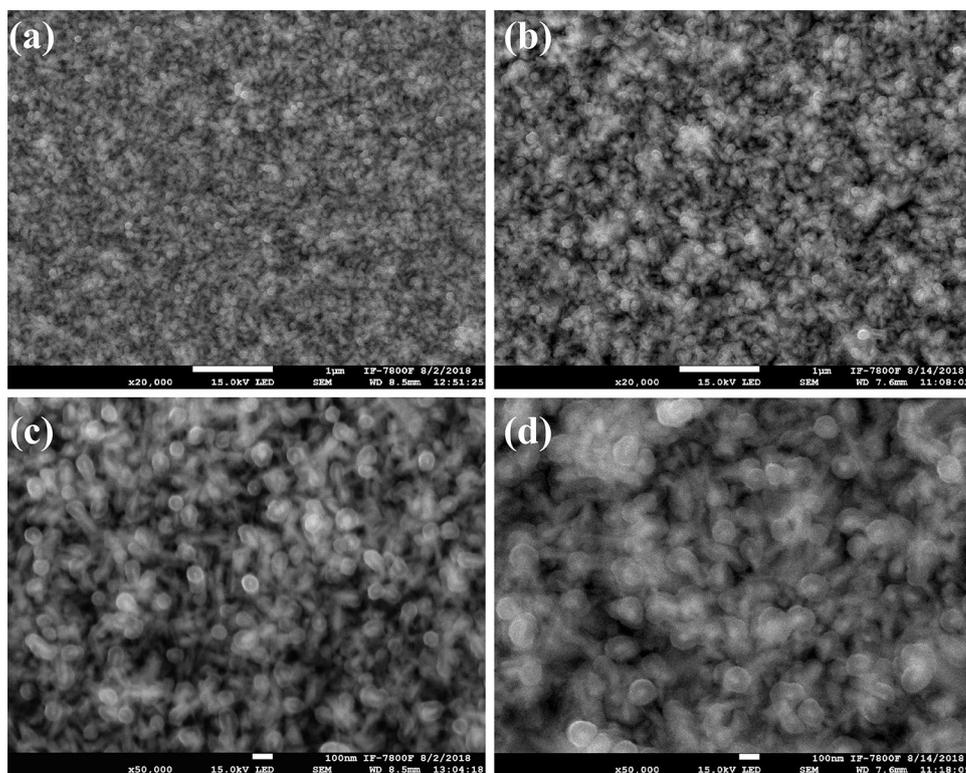
This work gives structural, optical, and electrical characterizations of spray pyrolyzed WO₃ thin films. Also the electrochemical analysis allows a general idea of the electrochromic degradation mechanism in thin films subjected to long-term cycling by conventional life-time extensive voltammetry.

In this study, the thin film of WO₃ exhibits an exceptional duration of up to 15,000 cycles, which can be associated with the fact that the tungsten oxide film presents crystallinity in addition to an extraordinary coefficient diffusion and stability of the charge capacity that is contributed to the device, extending the useful time of the electrochromic device.

As expected, at the end of the electrochemical treatment the films exhibit signs of erosion accompanied by an increase in grain size due to cycling; however, the morphology of the film remains the same.

The high durability of the WO₃ spray pyrolyzed thin film shows us its potential as an effective electrochromic material for smart window applications.

Fig. 8 SEM micrographs of (a) low-magnification as-deposited WO₃ thin films and (b) after 15,000 voltammetric insertion/extraction cycles, (c) high-magnification SEM micrographs of WO₃ thin films as-deposited and (d) after 15,000 voltammetric insertion/extraction cycles



Acknowledgements The authors are grateful for the facilities provided by the Thin Film Laboratories and the Electronic Microscopy Center of the Institute of Physics (Universidad Nacional Autónoma de México) to carry out our work. The financial support of the Project IN 102505 in the studies by electron microscopy is gratefully received. The technical assistance of A. Morales, D. Quiterio, M. Perez, and R. Gutierrez is here highly appreciated and recognized. One of the authors (JO) thanks CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) of México for the doctoral scholarship received throughout the development of the project.

Author contribution Jéscica Ortiz García: investigation, formal analysis, writing—original draft, visualization, project administration. Dwight Acosta Najjarro: term, conceptualization, resources, writing—review and editing, supervision, funding acquisition. Carlos Magaña Zavala: writing—review and editing.

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Wu W, Wang M, Ma J, Cao Y, Deng Y (2018) Electrochromic metal oxides: recent progress and prospect. *Adv Electron Mater*. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185>
- S. Zaromb (1962) Theory and design principles of the reversible electroplating light modulator. *J Electrochem Soc*. <https://doi.org/10.1149/1.2425204>
- Deb SK (1969) A novel electrophotographic system. *Appl Opt*. <https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>
- Randin J-P (1982) Proton diffusion in tungsten trioxide thin films. *J Electrochem Soc*. <https://doi.org/10.1149/1.2123510>
- Lampert CM (1984) Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Sol Energy Mater*. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(84\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90024-8)
- Li X, Perera K, He J, Gumyusenge A, Mei J (2019) Solution-processable electrochromic materials and devices: roadblocks and strategies towards large-scale applications. *J Mater Chem*. <https://doi.org/10.1039/C9TC02861G>
- Azens A, Granqvist C (2003) Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects. *J Solid State Electrochem*. <https://doi.org/10.1007/s10008-002-0313-4>
- Piccolo A, Marino C, Nucara A, Pietrafesa M (2018) Energy performance of an electrochromic switchable glazing: experimental and computational assessments. *Energy Build*. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.049>
- Tällberg R, Jelle BP, Loonen R, Gao T, Hamdy M (2019) Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: a state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies. *Sol Energy Mater Sol Cells*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.041>
- Cao X, Lau C, Liu Y, Wu F, Gui H, Liu Q, Ma Y, Wan H, Amer MR, Zhou C (2016) Fully screen-printed, large-area, and flexible active-matrix electrochromic displays using carbon nanotube thin-film transistors. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05368>
- Lampert CM (2004) Chromogenic smart materials. *Mater Today*. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00123-3)
- Ke Y, Chen J, Lin G, Wang S, Zhou Y, Yin J, Lee PS, Long Y (2019) Smart windows: electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond. *Adv Energy Mater*. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902066>
- Baetens R, Jelle BP, Gustavsen A (2010) Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: a state-of-the-art review. *Sol Energy Mater Sol Cells*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.08.021>
- Casini M (2018) Active dynamic windows for buildings: a review. *Renew Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.049>
- Wen R-T, Malmgren S, Granqvist CG, Niklasson GA (2017) Degradation dynamics for electrochromic WO₃ films under extended charge insertion and extraction: unveiling physicochemical mechanisms. *ACS Appl Mater Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01324>
- Arvizu MA, Wen R-T, Primetzhofer D, Klemberg-Sapieha JE, Martinu L, Niklasson GA, Granqvist CG (2015) Galvanostatic ion detrapping rejuvenates oxide thin films. *ACS Appl Mater Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09430>
- Arvizu MA, Qu H-Y, Niklasson GA, Granqvist CG (2018) Electrochemical pretreatment of electrochromic WO₃ films gives greatly improved cycling durability. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.02.032>
- Vernardou D, Drosos H, Spanakis E, Koudoumas E, Katsarakis N, Pemble ME (2012) Electrochemical properties of amorphous WO₃ coatings grown on polycarbonate by aerosol-assisted CVD. *Electrochim Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.035>
- Leitzke DW, Cholant CM, Landarin DM, Lucio CS, Krüger LU, Gündel A, Flores WH, Rodrigues MP, Balboni RDC, Pawlicka A, Avellaneda CO (2019) Electrochemical properties of WO₃ sol-gel thin films on indium tin oxide/poly(ethylene terephthalate) substrate. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.018>
- Upadhyay KK, Altomare M, Eugénio S, Schmuki P, Silva TM, Montemor MF (2017) On the supercapacitive behaviour of anodic porous WO₃-based negative electrodes. *Electrochim Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.131>
- Acosta DR, Magaña C, Hernández F, Ortega J (2015) Electrical, optical and electrochromic properties of Ti:WO₃ thin films deposited by the pulsed chemical spray technique. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.06.006>
- Zhang J, Wessel SA, Colbow K (1990) Spray pyrolysis electrochromic WO₃ films: electrical and X-ray diffraction measurements. *Thin Solid Films*. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90091-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90091-Q)
- He T, Ma Y, Cao Y, Yang W, Yao J (2001) Enhanced electrochromism of WO₃ thin film by gold nanoparticles. *J Electroanal Chem*. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00616-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00616-7)
- Deepa B, Rajendran V (2018) Pure and Cu metal doped WO₃ prepared via co-precipitation method and studies on their structural, morphological, electrochemical and optical properties. *Nano-Struct Nano-Objects*. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.06.005>
- Granqvist CG (1995) *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier science, Uppsala, Sweden
- Soliman HMA, Kashyout AB, El Nouby MS, Abosehly AM (2010) Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromic nanomaterials. *J Mater Sci Mater Electron*. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0068-0>
- Kadam PM, Tarwal NL, Shinde PS, Patil RS, Deshmukh HP, Patil PS (2009) From beads-to-wires-to-fibers of tungsten oxide: electrochromic response. *Appl Phys A*. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5334-8>
- Neto JDRM, Torreside Torresi RMSIC (2016) Electrochromic behavior of WO₃ nanoplate thin films in acid aqueous solution and a protic ionic liquid. *J Electroanal Chem*. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.032>
- Lee S-H, Deshpande R, Parilla PA, Jones KM, To B, Mahan AH, Dillon AC (2006) Crystalline WO₃ nanoparticles for highly

- improved electrochromic applications. *Adv Mater.* <https://doi.org/10.1002/adma.200501953>
30. Hassab S, Shen DE, Österholm AM, Da Rocha M, Song G, Alesanco Y, Viñuales A, Rougier A, Reynolds JR, Padilla J (2018) A new standard method to calculate electrochromic switching time. *Sol Energy Mater Sol Cells.* <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.031>
 31. Manceri LM, Rougier A, Duta A (2015) Comparative investigation of the Ti and Mo additives influence on the opto-electronic properties of the spray deposited WO₃ thin films. *J Alloy Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.240>
 32. Mukherjee R, Kushwaha A, Sahay PP (2014) Spray-deposited nanocrystalline WO₃ thin films prepared using tungsten hexachloride dissolved in N-N dimethylformamide and influence of in doping on their structural, optical and electrical properties. *Electron Mater Lett.* <https://doi.org/10.1007/s13391-013-3221-0>
 33. Mooney JB, Radding SB (1982) Spray pyrolysis processing. *Ann Rev Mater Sci.* <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.12.080182.000501>
 34. Moorthy SBK (2015) Thin film structures in energy applications. Springer, Switzerland
 35. Kovendhan M, Joseph DP, Kumar ES, Sendilkumar A, Manimuthu P, Sambasivam S, Venkateswaran C, Mohan R (2011) Structural transition and blue emission in textured and highly transparent spray deposited Li doped WO₃ thin films. *Appl Surf Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.122>
 36. Yang H, Shang F, Gao L, Han H (2007) Structure, electrochromic and optical properties of WO₃ film prepared by dip coating-pyrolysis. *Appl Surf Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.084>
 37. Madhavi V, Kondaiah P, Hussain OM, Uthanna S (2014) Structural, optical and electrochromic properties of RF magnetron sputtered WO₃ thin films. *Physica B.* <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.029>
 38. Vemuri RS, Engelhard MH, Ramana CV (2012) Correlation between surface chemistry, density, and band gap in nanocrystalline WO₃ thin films. *ACS Appl Mater Interfaces.* <https://doi.org/10.1021/am2016409>
 39. Kalagi SS, Mali SS, Dalavi DS, Inamdar AI, Im H, Patil PS (2012) Transmission attenuation and chromic contrast characterization of R.F. sputtered WO₃ thin films for electrochromic device applications. *Electrochimica Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.093>
 40. Mukherjee R, Prajapati CS, Sahay PP (2014) Tailoring the microstructural, optical, and electrical properties of nanocrystalline WO₃ thin films using Al doping. *J Mater Eng Perform.* <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1094-5>
 41. Paul Joseph D, Saravanan M, Muthuraaman B, Renugambal P, Sambasivam S, Philip Raja S, Maruthamuthu P, Venkateswaran C (2008) Spray deposition and characterization of nanostructured Li doped NiO thin films for application in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology.* <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/48/485707>
 42. Kumar A, Prajapati CS, Sahay PP (2019) Modification in the microstructural and electrochromic properties of spray-pyrolysed WO₃ thin films upon Mo doping. *J Sol-Gel Sci Technol.* <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04960-1>
 43. Mortimer RJ (2011) Electrochromic materials. *Annu Rev Mater Res.* <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
 44. Monk P, Mortimer R, Rosseinsky D (2007) Electrochromism and electrochromic devices. Cambridge University Press, Cambridge
 45. Penin N, Rougier A, Laffont L, Poizot P, Tarascon JM (2006) Improved cyclability by tungsten addition in electrochromic NiO thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells.* <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.01.018>
 46. Wang K, Zeng P, Zhai J, Liu Q (2013) Electrochromic films with a stacked structure of WO₃ nanosheets. *Electrochem Commun.* <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.09.037>
 47. Niklasson GA, Wen R-T, Qu H-Y, Arvizu MA, Granqvist CG (2017) Durability of electrochromic films: ageing kinetics and rejuvenation. ECS Meeting. <https://doi.org/10.1149/07711.1659ecst>
 48. Zhou L, Wei P, Fang H, Wu W, Wu L, Wang H (2020) Self-doped tungsten oxide films induced by in situ carbothermal reduction for high performance electrochromic devices. *J Mater Chem C.* <https://doi.org/10.1039/D0TC03103H>
 49. Burkhardt S, Elm MT, Lani-Wayda B, Klar PJ (2018) In situ monitoring of lateral hydrogen diffusion in amorphous and polycrystalline WO₃ thin films. *Adv Mater Interfaces.* <https://doi.org/10.1002/admi.201701587>
 50. Bathe SR, Patil P (2008) Electrochromic characteristics of pulsed spray pyrolyzed polycrystalline WO₃ thin films. *Smart Mater Struct.* <https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/2/025004>
 51. Suvarna RB, Patil PS (2007) Influence of Nb doping on the electrochromic properties of WO₃ films. *J Phys D Appl Phys.* <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/23/025>
 52. de León JMOR, Acosta DR, Pal U, Castañeda L (2011) Improving electrochromic behavior of spray pyrolysed WO₃ thin solid films by Mo doping. *Electrochim Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.038>
 53. Azam A, Kim J, Park J, Novak TG, Tiwari AP, Song SH, Kim B, Jeon S (2018) Two-dimensional WO₃ nanosheets chemically converted from layered WS₂ for high-performance electrochromic devices. *Nano Lett.* <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02150>
 54. Kunyapat T, Xu F, Neate N, Wang N, Sanctis AD, Russo S, Zhang S, Xia Y, Zhu Y (2018) Ce-doped bundled ultrafine diameter tungsten oxide nanowires with enhanced electrochromic performance. *Nanoscale.* <https://doi.org/10.1039/C7NR08385H>
 55. Leftheriotis G, Papaefthimiou S, Yianoulis P (2007) Dependence of the estimated diffusion coefficient of Li_xWO₃ films on the scan rate of cyclic voltammetry experiments. *Solid State Ionics.* <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.12.019>
 56. Cai GF, Tu JP, Zhou D, Wang XL, Gu CD (2014) Growth of vertically aligned hierarchical WO₃ nano-architecture arrays on transparent conducting substrates with outstanding electrochromic performance. *Sol Energy Mater Sol Cells.* <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.042>
 57. Ge C, Wang M, Hussain S, Xu Z, Liu G, Qiao G (2018) Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO₃ thin films: effect of crystallinity. *Thin Solid Films.* <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.011>
 58. Bertus L, Enesca A, Duta A (2012) Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films. *Thin Solid Films.* <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.052>
 59. Bertus L, Faure C, Danine A, Labrugère C, Campet G, Rougier A, Duta A (2013) Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications. *Mater Chem Phys.* <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.047>
 60. Arnoldussen TC (1981) A model for electrochromic tungstic oxide microstructure and degradation. *J Electrochem Soc.* <https://doi.org/10.1149/1.2127350>
 61. Wen R-T, Granqvist CG, Niklasson GA (2015) Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO₃ thin films. *Nat Mater.* <https://doi.org/10.1038/nmat4368>
 62. Arvizu MA, Qu H-Y, Cindemir U, Qiu Z, Rojas-González EA, Primetzhofer D, Granqvist CG, Österlund L, Niklasson GA (2019) Electrochromic WO₃ thin films attain unprecedented durability by potentiostatic pretreatment. *J Mater Chem A.* <https://doi.org/10.1039/C8TA09621J>

63. Dong D, Wang W, Rougier A, Barnabé A, Dong G, Zhang F, Diao X (2018) Lithium trapping as a degradation mechanism of the electrochromic properties of all-solid-state WO₃/NiO devices. *J Mater Chem C*. <https://doi.org/10.1039/C8TC01372A>
64. Zhou J, Wei Y, Luo G, Zheng J, Xu C (2016) Electrochromic properties of vertically aligned Ni-doped WO₃ nanostructure films and their application in complementary electrochromic devices. *J Mater Chem C*. <https://doi.org/10.1039/C5TC03750F>
65. Zhang W, Li H, Hopmann E, Elezabi AY (2021) Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications. *Nanophotonics*. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0474>
66. Wang J, Khoo E, Lee PS, Ma J (2008) Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods. *J Phys Chem C*. <https://doi.org/10.1021/jp804035r>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.