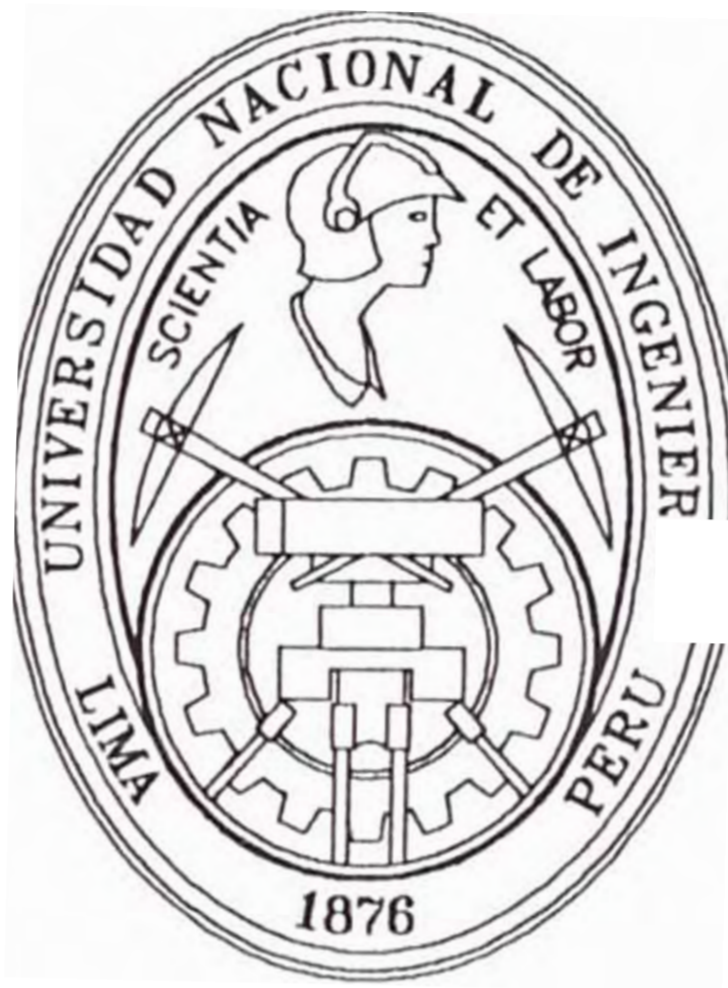


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADA EN
QUÍMICA**

**“ESTUDIO ELECTROCRÓMICO, ESTRUCTURAL Y
MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE
ÓXIDO DE NÍQUEL PREPARADAS POR LA TÉCNICA DEL
ROCIADO PIROLÍTICO”**

PRESENTADA POR:

MÓNICA MARCELA GÓMEZ LEÓN

LIMA - PERU

1995

PREFACE

El presente trabajo viene a formar parte de las investigaciones que se realizan en la línea de Ciencia de los Materiales con el objeto de obtener materiales que desarrollen las denominadas fuentes de energías no convencionales, que en la actualidad son de especial importancia debido a que se presentan como importantes opciones ante los problemas de obtención de energía, que en algunos países es de primordial importancia; en otros, como el nuestro, comienza a despertar gran interés.

Los materiales electrocrómicos pueden ser empleados en dispositivos para ventanas de edificios o casas en los cuales se puede realizar un control del flujo de la radiación al interior de las habitaciones; evitando con ello los costosos sistemas de aire acondicionado y de calefacción.

Esta tesis fue desarrollada en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, donde se realizó la obtención y caracterización espectral y electroquímica de las películas delgadas. En los laboratorios de los Institutos de Investigación en Materiales y de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México se realizaron las caracterizaciones estructurales del material.

En el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería se viene desarrollando desde hace 2 años esta línea de investigación, esto se ve reflejado en algunas tesis de licenciatura como las realizadas por Cintarra Abel, (1990) en la obtención de SnO_2 , Reyes R. en la obtención de WO_3 (1994), Calhote P. en la obtención de V_2O_5 (1995), empleando la misma técnica utilizada en esta tesis; así también como en el trabajo realizado por Arakaki J. (1988) en el mismo material (NiO).

ÍNDICE

RESUMEN

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
	1.1 Superficies selectivas a la radiación solar.....	1
	1.2 Materiales cromogénicos.....	4
	1.3 Electrochromismo.....	7
	1.4 Estudios recientes del electrochromismo del óxido de níquel.....	10
	1.5 Objetivos de la tesis.....	15
2.	TÉCNICA EXPERIMENTALES.....	17
	2.1 Análisis termogravimétrico.....	17
	2.2 Preparación de las películas delgadas.....	19
	2.2.1 Técnica del rociado pirolítico.....	20
	2.2.2 Sistema de rociado pirolítico utilizado en este trabajo.....	22
	2.3 Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS) para la determinación de espesores de las películas.....	24
	2.4 Espectroscopía visible	27
	2.5 Caracterización estructural y morfológica.....	29
	2.5.1 Microscopía óptica	29
	2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión	29
	2.5.3 Difracción de rayos X.....	32
	2.6 Caracterización electroquímica.....	34

3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	37
3.1	Preparación y caracterización de las películas delgadas de óxido de níquel por la técnica del rociado pirolítico.....	37
3.1.1	Depósito pirolítico	37
3.1.2	Análisis termogravimétrico.....	41
3.1.3	Películas preparadas de soluciones acuosas.....	43
3.1.3.1	Caracterización morfológica.....	43
3.1.3.2	Espectroscopía visible de las películas.....	49
3.1.4	Influencia del solvente en el depósito pirolítico.....	52
3.1.4.1	Espectroscopía visible de las soluciones	52
3.1.4.2	Espectroscopía visible de las películas preparadas de diferentes soluciones.....	54
3.1.4.3	Caracterización estructural de las películas.	54
3.1.5	Películas preparadas de soluciones alcohólicas.....	55
3.1.5.1	Determinación del espesor de las películas delgadas.....	56
3.1.5.2	Caracterización estructural.....	56
3.1.5.3	Espectroscopía visible de las películas delgadas.....	61
3.2	Caracterización de las películas delgadas de óxido de níquel sometidas a procesos electrocrómicos.....	64
3.2.1	Caracterización electroquímica.....	65
3.2.2	Espectroscopía visible.....	73
3.2.3	Caracterización morfológica y estructural.....	77
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	86
4.1	Estructura del óxido de níquel y los procesos electrocrómicos.....	86
4.2	Degradación de las películas delgadas.....	92
5.	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....	94
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	96

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla la obtención y caracterización, estructural y electrocrómica, de las películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico, para lo cual se emplea el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en solución. La concentración, la temperatura y el tiempo de depósito dependen del tipo de solvente que se utilice. Las películas que presentan mejores propiedades electrocrómicas son las preparadas de soluciones de concentración 0,25 M, depositadas a 360 °C durante 3 horas. Partiendo de soluciones acuosas se obtienen películas con superficies poco homogéneas; las que presentan mayor rugosidad cuando se trabaja a temperaturas bajas y concentraciones altas. Trabajando con soluciones amoniacaes y alcohólicas, las películas presentan muy buena uniformidad superficial.

El $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se analizó termogravimétricamente, y los resultados indican que se forma un óxido de níquel no estequiométrico, que posee exceso de oxígeno; esta especie se forma a partir de los 290° C.

Las películas han sido analizadas por Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y de Barrido (SEM), Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Visible. Las películas son policristalinas y poseen estructura cúbica (tipo NaCl). El tamaño de grano aumenta con la temperatura desde ~ 10 nm hasta ~ 30 nm.

El carácter electrocrómico de las películas se estudió en una celda electroquímica de tres electrodos en un electrolito de KOH 1M. Las medidas de voltametría cíclica indican el progreso de reacciones irreversibles hasta la formación de oxihidróxidos de níquel que después se transforman entre sí mediante reacciones reversibles. La medida de la variación de la transmitancia in-situ a 632,8 nm es de 60%, las películas muestran una durabilidad de 2500 ciclos sin presentar deterioro aparente. Los datos por MET de las películas sometidas a procesos electrocrómicos prolongados muestran que el tamaño de grano disminuye, y la difracción de rayos X muestra el desarrollo preferencial de la dirección (200).

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo forma parte de los estudios hechos sobre materiales que se presentan como importantes opciones para el desarrollo de las llamadas *fuentes de energías no convencionales*, por ello en este capítulo presentaremos las principales características de algunos dispositivos compuestos por materiales que muestran variaciones en sus propiedades cuando interaccionan con la radiación. Además comentaremos sobre algunos conceptos generales que se emplean en el estudio de los materiales electrocrómicos. Así también como algunos de los resultados obtenidos para el material que se trabaja en esta tesis.

1.1. Superficies Selectivas a la Radiación Solar

Todos los materiales interaccionan con cualquier radiación que incida sobre ellos. Cuando se conoce el tipo de radiación incidente, la respuesta del material es una propiedad que lo caracteriza. En general en una interacción se pueden dar los procesos de absorción, transmisión y reflexión. Así, existen materiales que, debido a sus propiedades, se les puede dar una aplicación específica para determinados rangos del espectro electromagnético.

El estudio de las denominadas superficies selectivas de la radiación solar comprenden los procesos de fabricación, caracterización y la comprensión de los mecanismos de la interacción *radiación - superficie*, de aquellos materiales que permiten mejorar la eficiencia energética mediante el empleo de diversos sistemas.

En muchos lugares del mundo el clima es un “factor” que constantemente se tiene que enfrentar para obtener “confort” tanto en viviendas como en oficinas. Tenemos casos críticos de lugares en los cuales durante un sólo día se dan cambios de temperatura mayores de 30°C. Para obtener una buena eficiencia en el uso de la energía se emplean “ventanas”, mediante las cuales se trata de

obtener una buena iluminación durante el día y un control de la temperatura tanto en el día como en la noche. La figura 1.1 muestra las propiedades de las ventanas que deben ser usadas para diferentes condiciones climáticas.

Como se puede observar en la figura 1.1, en un clima cálido, las ventanas ordinarias permiten el ingreso de toda la energía solar, lo cual podría producir incómodos sobrecalentamientos de la habitación. Para evitar este sobrecalentamiento dentro de las habitaciones usualmente se emplean costosos sistemas de aire acondicionado. Pero si se empleara un recubrimiento superficial selectivo que permita sólo el paso de la luz visible y refleje la radiación solar infrarroja, el flujo de calor disminuiría en un 50%, lo cual por lo menos permitiría un alivio en el consumo eléctrico de los sistemas acondicionadores de aire.

En el caso de un clima frío, las ventanas ordinarias permiten el flujo de calor fuera del recinto, provocando que el ambiente se sobreenfríe dentro de la habitación. Para estos climas si se emplearan superficies selectivas con baja emisividad térmica y buena transmitancia en el rango visible de la radiación solar, permitirían mantener la temperatura adecuada en la habitación y un ahorro en el consumo eléctrico de los calentadores.

Los tipos de superficies selectivas en las ventanas antes mencionados serían de gran valor, pero poseen el gran inconveniente de tener propiedades estáticas, es decir están limitadas a un sólo tipo de clima. Así en los lugares donde las características climáticas son diferentes para diferentes estaciones, los tipos de ventanas antes mencionados no serían de gran utilidad. Por ello se requieren ventanas que respondan a los diferentes requerimientos climatológicos. Esto motivó que se iniciara el estudio de otro tipo de “superficies selectivas” en las ventanas, constituyendo sistemas dinámicos denominados “*ventanas inteligentes*” (Baucke, 1991). Estas ventanas están constituidas de elementos activos denominados *compuestos cromogénicos*, los cuales ofrecen la posibilidad de variar sus propiedades ópticas en intervalos de horas, aún de

minutos, de acuerdo a las demandas climáticas. A continuación comentaremos las principales características de estos materiales.

1.2. Materiales Cromogénicos

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

La palabra “cromogénico” deriva del Griego *cromos=color* y *génesis=creación*. Este término se emplea comúnmente para referirse a los materiales que poseen propiedades *fotocrómicas*, *termocrómicas* y *electrocrómicas*, así como también para ciertos materiales constituidos en forma de *cristales líquidos* (Granqvist, 1992).

Materiales Fotocrómicos: cambian sus propiedades ópticas cuando son expuestos a la luz, y regresan a sus propiedades originales cuando están en ausencia de ella. Por lo general estos materiales absorben energía en el rango visible, con algunas excepciones que muestran absorción en el rango infrarrojo, pero en su mayoría responden a las longitudes de onda cercanas al ultravioleta. Los mecanismos de las transformaciones fotocrómicas dependen del material. Los materiales fotocrómicos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Este fenómeno es ampliamente aplicado en la fabricación de vidrios oftálmicos.

Materiales Termocrómicos: cambian sus propiedades ópticas, cuando se alcanza cierta temperatura crítica T_c , y regresan a sus propiedades originales cuando son enfriados a la temperatura inicial. Estos materiales pueden controlar de manera pasiva el paso de la radiación a través de una ventana. El termocromismo es conocido ampliamente en materiales inorgánicos y

orgánicos, tales como los recubrimientos constituidos por óxidos de vanadio y polivinilo respectivamente.

Materiales Electrocrómicos: cambian sus propiedades ópticas debido a la acción de un campo eléctrico, y pueden recobrase sus condiciones iniciales invirtiendo el sentido del campo aplicado. Este proceso, se basa en la inserción o extracción de iones pequeños (H^+ , Li^+ , Na^+ , F^- , OH^- , etc.) en el material electrocrómico debido a la acción del campo eléctrico aplicado.

El electrocromismo es un fenómeno que se presenta en numerosos materiales orgánicos, tal como el polímero de polianilina, y en diversos compuestos inorgánicos, como los óxidos de los metales de transición. Los compuestos orgánicos presentan poca durabilidad por lo tanto no poseen mayor aplicación en los dispositivos denominados “smart windows” o ventanas inteligentes (Baucke, 1991). Por otro lado, óxidos como: WO_3 , MoO_3 , NiO_xH_y y V_2O_5 , son de gran interés debido a su durabilidad y a su buena eficiencia electrocrómica. Estos compuestos son los que se emplean en recubrimientos de multicapas que dan la posibilidad de obtener un control flexible del paso de la radiación en las ventanas inteligentes. Estas ventanas están conformadas por cinco capas delgadas, que pueden encontrarse sobre una, o entre dos, superficies de vidrio, como se muestra en la figura 1.2. Las capas más externas son conductores eléctricos transparentes tal como el $In_2O_3:Sn$ o el $SnO_2:F$. Una de estas capas está en contacto con otra que es electrocrómica, por lo tanto ópticamente activa. El otro conductor transparente está en contacto con un almacenador iónico el cual puede ser ópticamente pasivo, o ser también un material electrocrómico, y presentar sincronía con el proceso de *aclaramiento-oscurecimiento* de la capa electrocrómica. Finalmente, la capa intermedia es de un material sólido conductor, que puede ser una capa delgada inorgánica o una capa polimérica.

La propiedad electrocrómica se presenta no sólo de manera reversible, como ya se mencionó, sino también mostrando memoria, es decir, después de suspender

el campo eléctrico, el material conserva por algún tiempo, el cambio en sus propiedades ópticas.

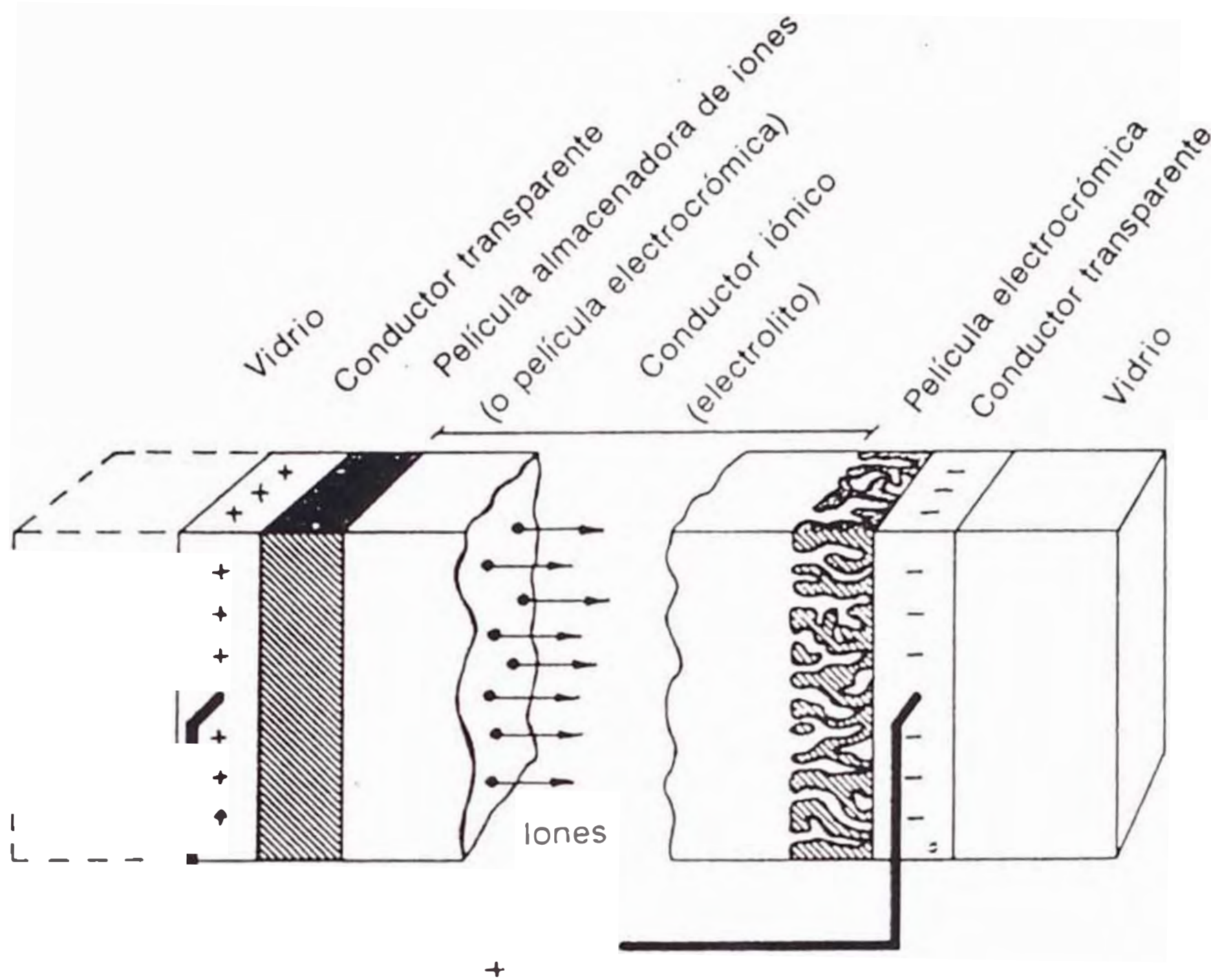


Figura 1.2. Esquema básico de un dispositivo electrocrómico. Las flecha indican el transporte de iones positivos debido a la acción de un campo eléctrico. (Tomado de Granqvist, 1993)

Materiales Cromogénicos Basados en Cristales Líquidos: son sistemas que también muestran cambios ópticos reversibles. El mecanismo cromogénico básico se desarrolla debido a un campo eléctrico aplicado entre dos electrodos transparentes los cuales orientan las moléculas del cristal líquido que se encuentra entre ellos, lo que produce la transparencia del material; cuando se desactiva el campo, el material se vuelve blanco translúcido. Las principales limitaciones de estos materiales son el costo, la escala limitada de control y la necesidad de una fuente de poder constante.

1.3. Electrochromismo

Aspectos Históricos

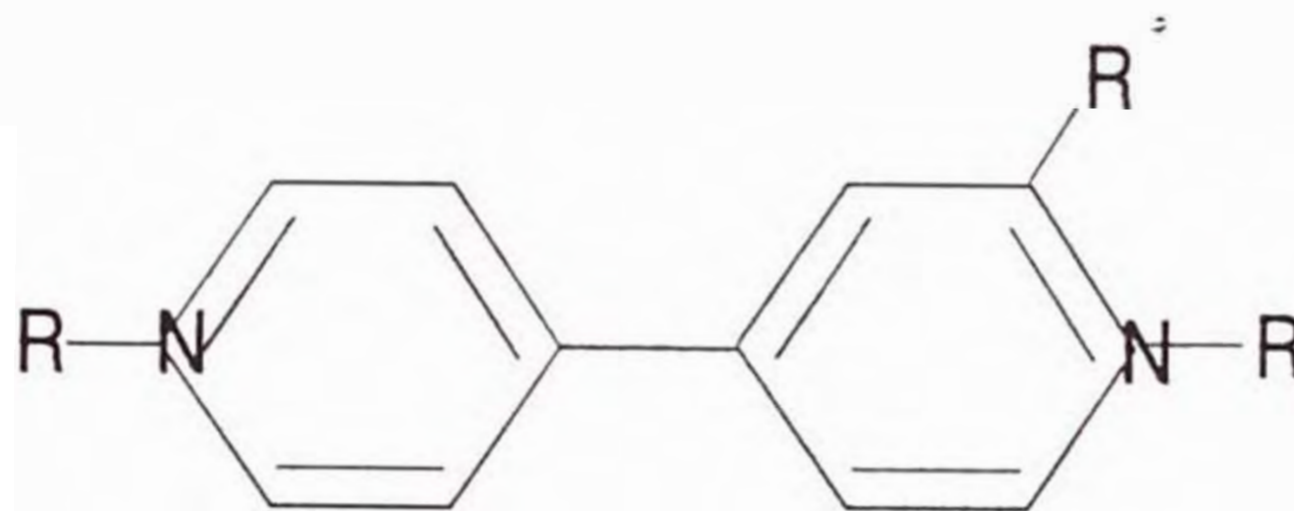
Hacia los años 70 se desarrolló un extenso trabajo en el fenómeno de biestabilidad óptica con el objeto de registrar información para pantallas de baja emisividad (Anderson, 1992). El campo estaba dominado por los materiales orgánicos, entre los cuales se puede mencionar los compuesto viológenos (sales de dipiridina y sales del tipo $M(C_{10}H_8N_2)$ donde M es un metal) (Schoot, 1973) y el polímero de polianilina (Yang, 1988).

La reacción electroquímica de un compuesto viológeno puede representarse por:



donde:

$A^{+2} =$



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



Los sistemas electrocrómicos viológenos poseen la ventaja de dar tiempos de respuesta rápidos y requieren un bajo voltaje de operación. El principal problema de los sistemas viológenos es el efecto de envejecimiento o cristalización que es lo que limita el número de ciclos reversibles que pueden realizarse. Otro problema de estos sistemas es la facilidad con que se degradan con la radiación solar.

El electrocromismo, aunque no muy extensamente, ya era conocido en varios materiales inorgánicos. Además se pensaba que eran relativamente más estables con respecto a los orgánicos. Los óxidos de los metales de transición mostraban características no estequiométricas, y también eran fácilmente evaporados para formar películas que poseían un alto grado de desorden en sus estructuras, lo que es característico en materiales que poseen propiedades electrocrómicas. A continuación se comentarán algunos aspectos generales de este tipo de materiales.

Materiales Electrocrómicos Inorgánicos

Entre ellos se encuentran principalmente los óxidos de metales de transición, como se muestra en la figura 1.3. En estos óxidos el electrocromismo es producido por un proceso intercalado de inserción y extracción de iones.

Se pueden distinguir tres tipos:

a) Materiales cuya coloración disminuye cuando son sometidos a potenciales altos, y colorean en potenciales bajos. Estos procesos pueden ser representados por la siguiente reacción química:

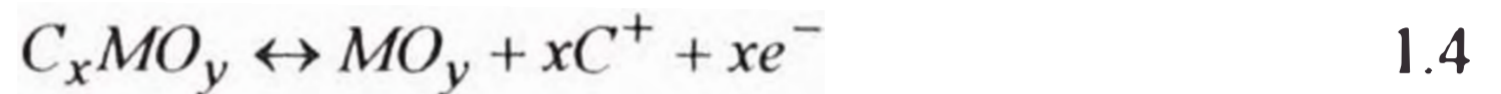


donde: $C^+ = H^+, Li^+, Na^+, etc$

M = ion de un metal de transición

este tipo de materiales son denominados *catódicos*. Este es el caso de los óxidos de tungsteno y molibdeno, entre otros como se puede observar en la figura 1.3.

b) Materiales que presentan coloración en estados de oxidación altos y decoloran cuando son sometidos a estados de oxidación bajos. La siguiente reacción química explica estos procesos:



donde: $C^+ = H^+, Li^+, Na^+, \text{etc.}$

M = ion de un metal de transición

este tipo de materiales son denominados *anódicos*, como el caso de los óxidos de níquel y de iridio, entre otros como se observa en la figura 1.3.

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

En las tablas 1.1 y 1.2 se muestran algunos materiales electrocromáticos con sus respectivas propiedades ópticas y químicas (Anderson, 1992).

1.4. Estudios Recientes del Electrochromismo del Óxido de Níquel

El óxido de níquel es un material que en los últimos años ha ganado especial importancia debido a sus propiedades electrocromáticas. Esto ha permitido su empleo en *ventanas inteligentes*, en *espejos retrovisores* (para evitar el deslumbramiento), y en *pantallas de información de baja emisividad*.

El óxido de níquel es estable en medios alcalinos, tales como las soluciones de KOH y NaOH (Weast, 1990).

Tabla 1.1. Materiales Electrocrómicos Catódicos

Material	Estado oscuro	Estado claro	Electrolito	Observaciones
WO₃	Azul	Transparente	No acuoso, acuoso, sólido, Li ⁺ , H ⁺ , Na ⁺ , Ag ⁺	El más estudiado
MoO₃	Púrpura azul	Amarillo	Acuoso	Aclara más que WO ₃
(WO₃/MoO₃)	Azul	Transparente	Acuoso	Sistema adecuado para la visión
WO₂	Azul	Rojo vino	Acuoso	Estabilidad no esta confirmada
V₂O₅	Marrón/verde/gris	Amarillo	Li ⁺ en medio no acuoso	Gran capacidad de inserción de carga. Presenta diferentes valencias a través de varios estados coloreados
Nb₂O₅	Azul oscuro	Azul claro	Acuoso, Li ⁺ en medio no acuoso	Evolución de H ₂
TiO₂	Azul	Transparente	Acuoso ácido	H ₂ evolución
W₉NbO₇	Azul	Transparente	Acuoso ácido	Mejor estabilidad que WO ₃
(WO₃/ReO₃)	Azul	Transparente	Igual que WO ₃	Baja la coloración electrocrómica del WO ₃

Tabla 1.2. Materiales Electrocrómicos Anódicos

Material	Estado oscuro	Estado claro	Electrolito	Observaciones
IrO₂	Azul	Transparente	H ₂ SO ₄ , Li ⁺ , OH	Muy costoso
RhO₂	Verde oscuro	Amarillo pálido	KOH 5M	Colorea a potenciales altos
NiO	Oscuro	Transparente	alcalino	
CoO	Gris	Rojo púrpura	alcalino	Poca memoria en circuito abierto
Ni/Co	Azul	Azul	alcalino	

El hidróxido de níquel ha sido ampliamente estudiado como parte de los sistemas que se originan cuando se tienen baterías níquel/cadmio (Briggs et al, 1962; Mac Arthur, 1970).

Dependiendo de la técnica que se utilice para la obtención de las películas delgadas, el material depositado puede ser hidróxido u óxido de níquel. En el primer caso se emplea predominantemente lo que se conocen como técnicas húmedas, tales como la *electrodeposición* (anódica o catódica) (Yu and Lampert, 1989; Chigane and Ishikama, 1994), la *oxidación anódica del níquel metálico* (Visscher, 1980) y la *inmersión alternada* (Esteves, 1992). El hidróxido de níquel también puede obtenerse por medio de *sputtering* que es una técnica que emplea sistemas de vacío (Estrada, 1990; Conell et al, 1992; Wruck and Rubin, 1993; Passerini and Scrosati, 1994; Kitao et al., 1994), por lo cual es muy costosa.

El óxido de níquel, así mismo puede obtenerse por *sputtering*, y además por otras técnicas, menos utilizadas, que dan resultados positivos y que sobre todo son de fácil implementación y de bajo costo, como la *descomposición termal* de diferentes sales en solución (Scarmio et al, 1992; Torresi, 1993; Varkey and Fort, 1993), el *depósito de vapor químico* (Maruyama and Arai, 1993) y el *rociado pirolítico* (Misho et al., 1988; Arakaki et al., 1995). El inconveniente de estas técnicas es la dificultad de controlar los parámetros de preparación de las películas. Como es de suponer, esto dificulta la explicación de los procesos que se producen durante el crecimiento de las películas.

Según la técnica, y las condiciones utilizadas en cada una de ellas, las películas delgadas presenta diferentes propiedades estructurales y morfológicas estas características son las que determinan sus propiedades electrocrómicas.

Las películas delgadas de óxido de níquel fueron inicialmente obtenidas por técnicas electroquímicas (Conway and Sattar, 1968). Pero estas películas, a pesar que presentaban una buena propiedad electrocrómica, no resistían más de 500 ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento*. Publicaciones recientes reportan

que electrodepositando simultáneamente pequeñas cantidades de Cobalto y Lantano, se obtienen mejores resultados de durabilidad (Corrigan, 1992).

Estudios recientes indican que las películas de óxido de níquel que presentan mejores propiedades electrocrómicas y además soportan mayor número de ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento*, son las preparadas por sputtering. Estas películas muestran una variación de transmitancia (ΔT) en sus estados completamente claro y completamente oscuro, de hasta 30% para una longitud de onda de 632,8 nm, con una durabilidad mayor de 10^4 ciclos de aclaramiento-oscorecimiento (Estrada, 1990; Conell et al. 1992; Kitao et al, 1994).

Las películas obtenidas por sputtering se caracterizan por ser oscuras de tonalidades grises, y sólo pierden esta coloración cuando se introducen grandes porcentajes de H_2 (40%) en el proceso de crecimiento de la película. Empleando pruebas de caracterización estructural, se propone como producto obtenido una forma del *oxi-hidróxido de níquel* (Estrada, 1990).

Por otro lado las películas preparadas por la técnica del rociado pirolítico que muestran un notable electrocromismo, se obtienen de soluciones acuosas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de concentración 0,1M, y son depositadas a $< 300^\circ C$. Estas películas antes de ser sometidas a cualquier proceso electrocrómico, muestran una coloración marrón oscura y no presentan picos de difracción para el análisis de rayos X, lo cual indica que poseen una estructura amorfa o nanocrystalina (Arakaki et al., 1995).

La respuesta voltamétrica y el análisis de la transmitancia in-situ de una película obtenida por esta técnica se muestra en la figura 1.4. Como se puede observar la variación de la transmitancia en los estados completamente claro y completamente oscuro, alcanza hasta 35%, lo cual corresponde a una eficiencia electrocrómica de $30 \text{ cm}^2/C$. Con este resultado se comprueba que estas películas muestran un buen comportamiento electrocrómico. Pero el principal problema que presentan estas películas es la poca durabilidad al número de ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento*, ya que se observa deterioro superficial

y, disminución de su eficiencia electrocrómica después de 100 ciclos, lo cual impide que estas películas sean consideradas como un material alternativo ha ser utilizado en dispositivos electrocrómicos.

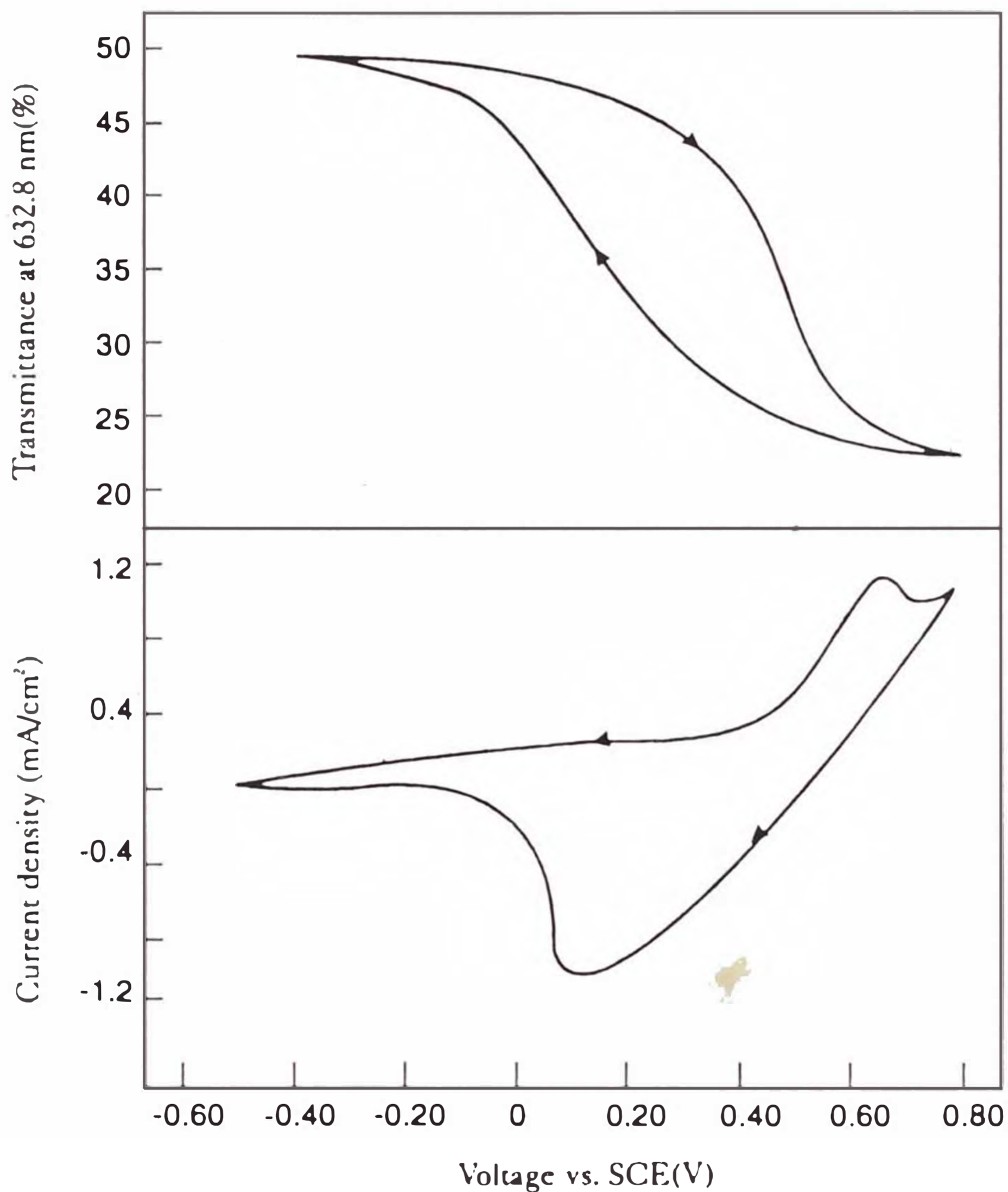
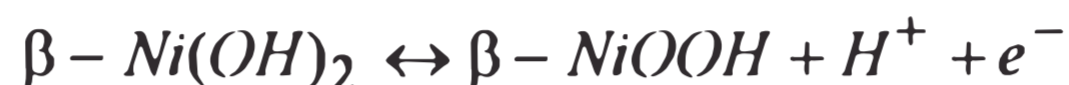


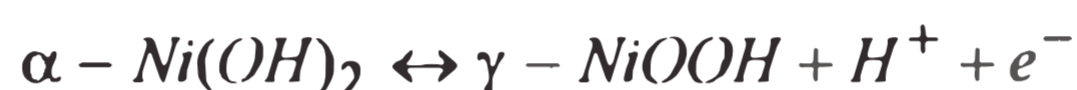
Figura 1.4. Curva voltamétrica y transmitancia asociada in-situ a 632,8 nm para una película delgada depositada por rociado pirolítico a 220 C. Electrolito: 0,1 M KOH. Velocidad de Barrido: 10mV/s. (Tomado de Arakaki, 1995).

Se piensa que la poca homogeneidad superficial de las películas delgadas obtenidas por rociado pirolítico, está asociada a su poca resistencia al gran número de ciclos electrocrómicos (Arakaki et al., 1995)

Las reacciones electroquímicas que se postulan para explicar los procesos electrocrómicos que ocurren en la película son las siguientes (Oliva et al., 1982):



1.5

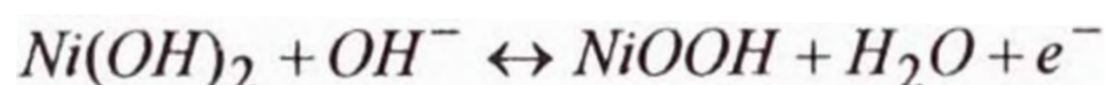


Como se puede observar según estas ecuaciones, la inserción del H^+ es la que ocasiona el proceso de reducción.

Sin embargo se han planteado otras posibilidades en las que está involucrada la difusión de la especie oxidrilo (Carpenter et al., 1987):



1.6



Pero se tiene mayor cantidad de pruebas experimentales que refuerzan la idea de que la reacción 1.5 es la que explicaría de manera más cercana los procesos electrocrómicos en las películas delgadas de óxido de níquel (Estrada, 1990).

1.5. Objetivos de la Tesis

Este trabajo está basado en la preparación de las películas delgadas de óxido de níquel por la técnica del rociado pirolítico. Esta técnica, como ya se ha mencionado, es de fácil implementación y la preparación de los recubrimientos

delgadas empleándola, demanda bajos costos, por lo cual se hace atractiva para los estudios de materiales de gran interés, como el caso del óxido de níquel.

Los objetivos de la tesis son:

1. Mejorar las propiedades superficiales de las películas delgadas de óxido de níquel, considerando que este factor podría ser determinante en sus propiedades electrocrómicas.
2. Estudiar los procesos que ocurren durante el crecimiento de las películas delgadas empleando la técnica del rociado pirolítico; con ello se podría ejercer un mejor control de los parámetros determinantes en este proceso.
3. Estudiar el proceso de envejecimiento de las películas durante el ciclaje electrocrómico, y su efecto en la durabilidad del mismo. Además postular la forma en que las películas se deterioran hasta perder sus propiedades electrocrómicas.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Este capítulo está dedicado a la descripción de las técnicas empleadas en este trabajo para la preparación y caracterización de las películas. La secuencia de presentación comprende las técnicas involucradas para:

- el análisis termogravimétrico de la sal,
- la preparación de las películas,
- la espectroscopía visible de las soluciones y de las películas,
- la caracterización morfológica y estructural de las películas
- la caracterización electroquímica de las películas

2.1. Análisis Termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico (TG), la masa m de la muestra se registra continuamente en función de la temperatura (T) o del tiempo (t); por lo general el incremento de la temperatura es muy lento, del orden de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El registro del valor de la primera derivada dm/dt (o dm/dT), puede ser ventajoso en determinadas circunstancias; el análisis de la dependencia de esta magnitud en función de la temperatura se denomina Termogravimetría Derivada (TGD) (González, 1981).

En la figura 2.1 se muestra el diagrama esquemático de una termobalanza. La muestra M , con una masa que puede variar desde menos de uno hasta varios cientos de miligramos, se calienta de forma que su temperatura aumente linealmente con el tiempo ($dT/dt = \text{constante}$). La medición de la temperatura se lleva a cabo mediante termopares. Es posible escoger entre diferentes velocidades de calentamiento o mantener constante la temperatura del horno; la variación de la masa se registra automáticamente de forma simultánea con la temperatura de la muestra.

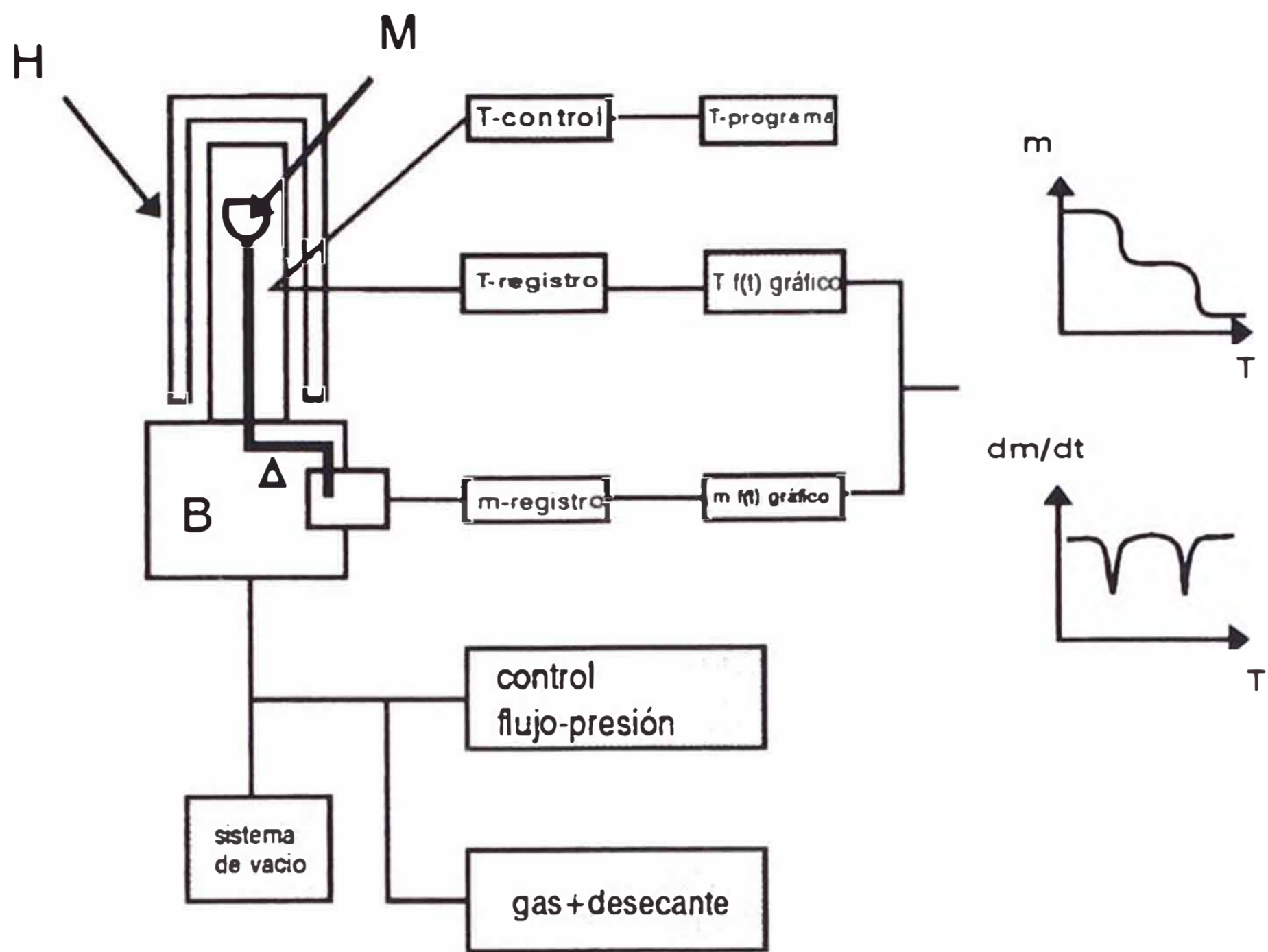


Figura 2.1. Diagrama esquemático de un equipo para análisis termogravimétrico. M = muestra, B = balanza, H = horno.

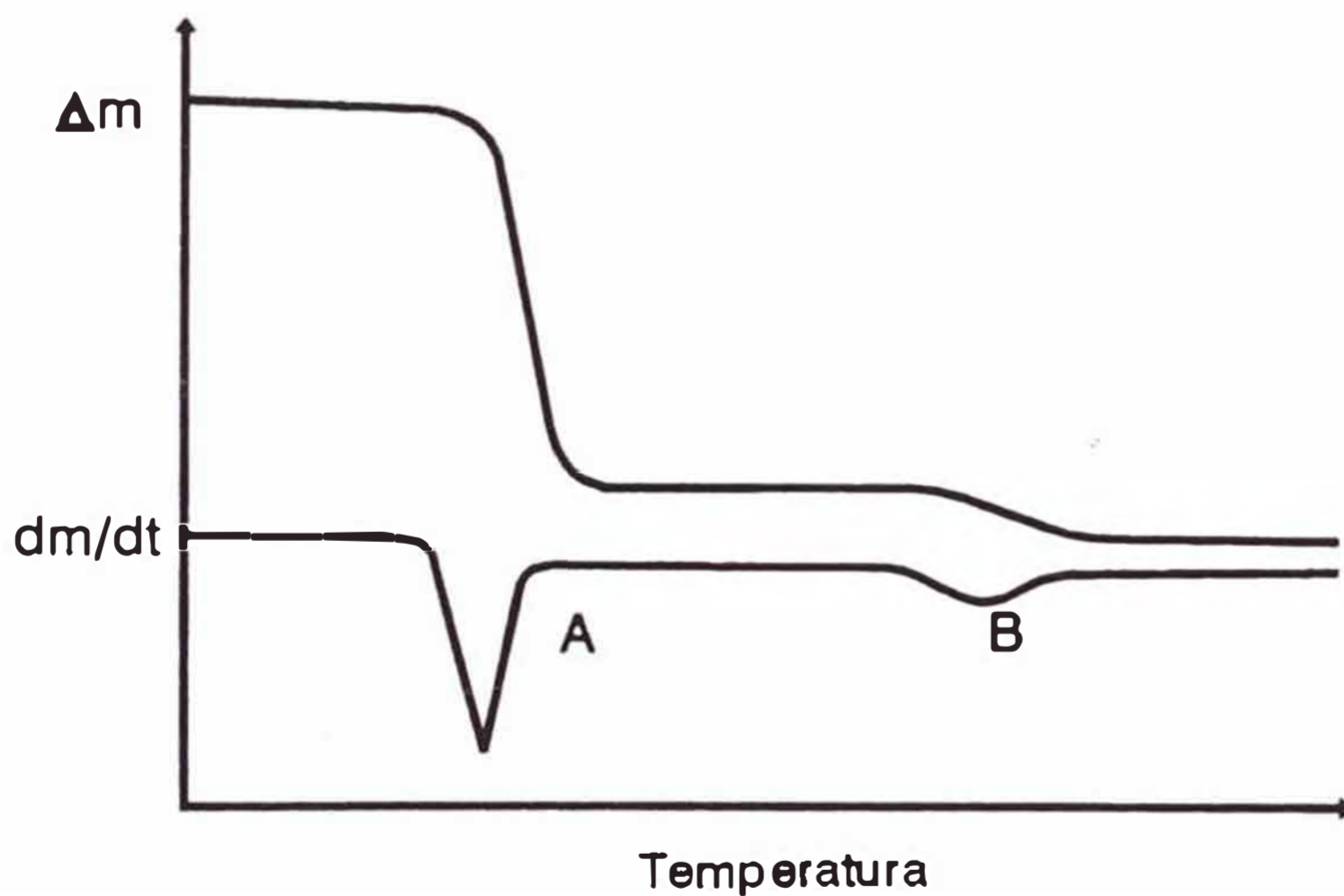


Figura 2.2. Gráficas típicas de curvas termogravimétrica y termogravimétrica derivada.

En el caso de la Termogravimetría Derivada la primera derivada dm/dt se obtiene electrónicamente a partir de la señal de variación de peso; ambas variables, m y dm/dt , se registran en un mismo gráfico en función del tiempo o de la temperatura.

En la figura 2.2 se muestra en forma esquemática un gráfico típico donde aparecen las curvas TG y TGD. Si la variación del peso de la muestra es brusca, dm/dt tomará un valor apreciable, como en A (figura 2.2). Si la variación del peso de la muestra es lenta, como en B, la desviación será pequeña. Si el peso no varía, $dm/dt = 0$, y en el gráfico se obtiene una recta paralela al eje de las abscisas.

No es correcto asignar el nombre de “temperatura de descomposición” a la temperatura de máxima deflexión de la curva TGD. El máximo de deflexión de esta curva corresponde con la velocidad máxima de variación de masa, que no tiene por qué coincidir con el inicio de la descomposición. En general es preferible hablar de la temperatura de inicio de descomposición, entendiéndose por ésta la temperatura donde la curva TG (o la TGD) inicia su deflexión (González, 1981).

2.2. Preparación de las Películas Delgadas de Oxido de Níquel

Las películas han sido preparadas por la *técnica del rociado pirolítico* (denominado en inglés, *spray pyrolysis*); esta técnica consiste en hacer llegar un aerosol (nube) sobre un sustrato caliente. El aerosol que se origina de la pulverización de una solución que contiene una sal del metal de transición, al llegar al sustrato formará el óxido respectivo en la película delgada mediante una reacción química (Chopra, 1969).

2.2.1 Técnica del Rociado Pirolítico

Esta técnica permite que las gotas de la nube, formadas por medio de un pulverizador o de un atomizador (cuyo mecanismo se muestra en la figura 2.3), sean transportadas mediante un gas (llamado gas de arrastre), e impacten en un sustrato, que se encuentra a una temperatura adecuada para la formación de la película.

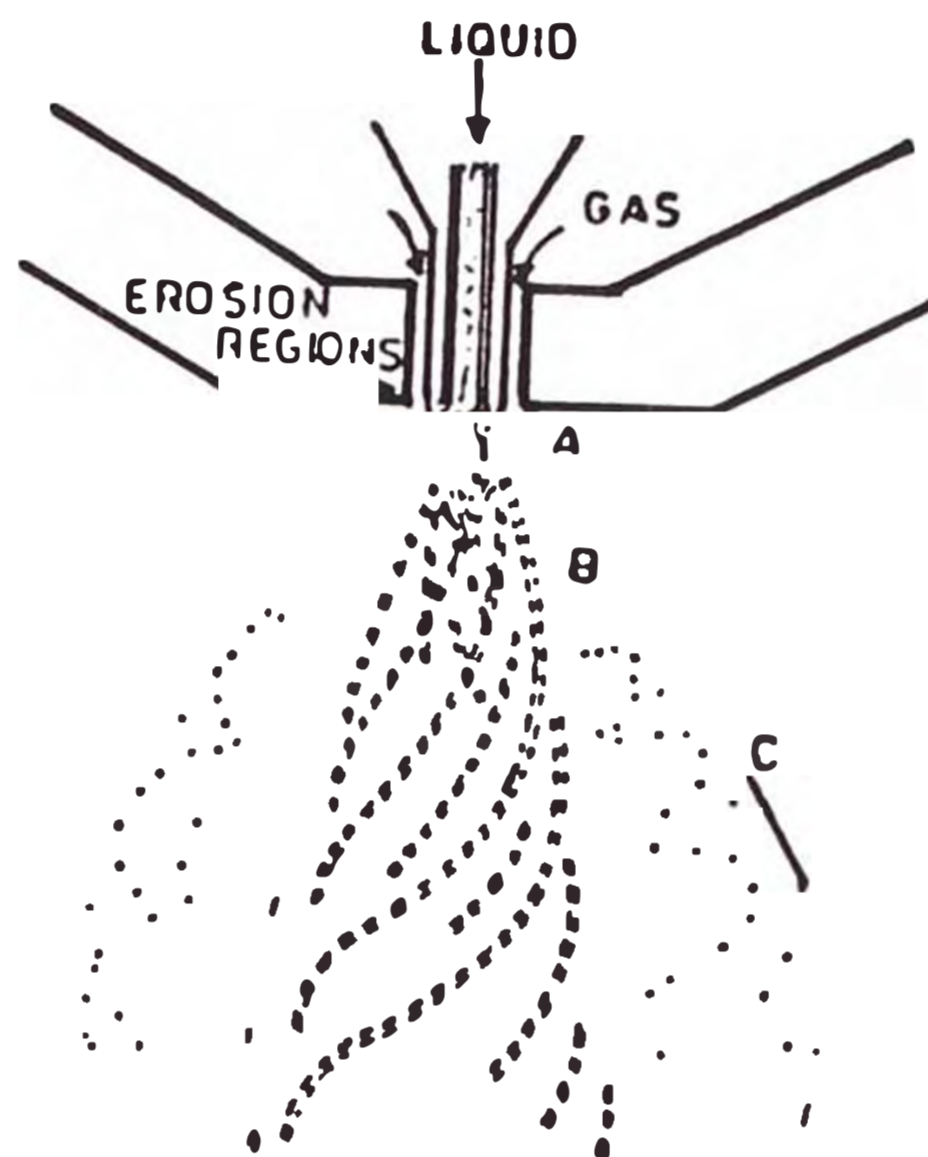


Figura 2.3. Mecanismo básico para la formación de las gotas en un pulverizador típico. Existen tres zonas en la nube. La zona **A** que está cerca a la boquilla del pulverizador, donde el líquido entra en contacto con el aire. En la zona **B**, las gotas son formadas por la turbulencia del aire. La zona **C** es la región externa al cono principal del aerosol y las gotas tienen menor velocidad. (Tomado de Chopra, 1969)

Existe una relación muy íntima entre los diferentes factores que intervienen en la formación de la película, tales como la geometría del sistema, el tamaño de gota que se produce, el flujo del gas de arrastre, la temperatura a la que se encuentra el sustrato, las propiedades físicas del solvente empleado, etc (Sears and Gee, 1988). Otro aspecto que presumiblemente podría determinar las condiciones de preparación de la película, es el tipo de interacción que se

establece entre el ion metálico y las moléculas del solvente en la solución pirolítica. Considerando estos aspectos, se puede plantear una correspondencia entre el tamaño de gota y el proceso por el que se forma la película (Oktik, 1988), como se muestra en la figura 2.4 en donde se explica los cambios que sufre una gota en el trayecto recorrido hasta llegar al sustrato. Se presume que el crecimiento de las películas empleando esta técnica se realiza mediante un mecanismo llamado crecimiento por islas (Granqvist and Niklasson, 1987). Pero aún no se conoce con certeza que es lo que sucede en las *interfaces película-sustrato* cuando la película esta en crecimiento.

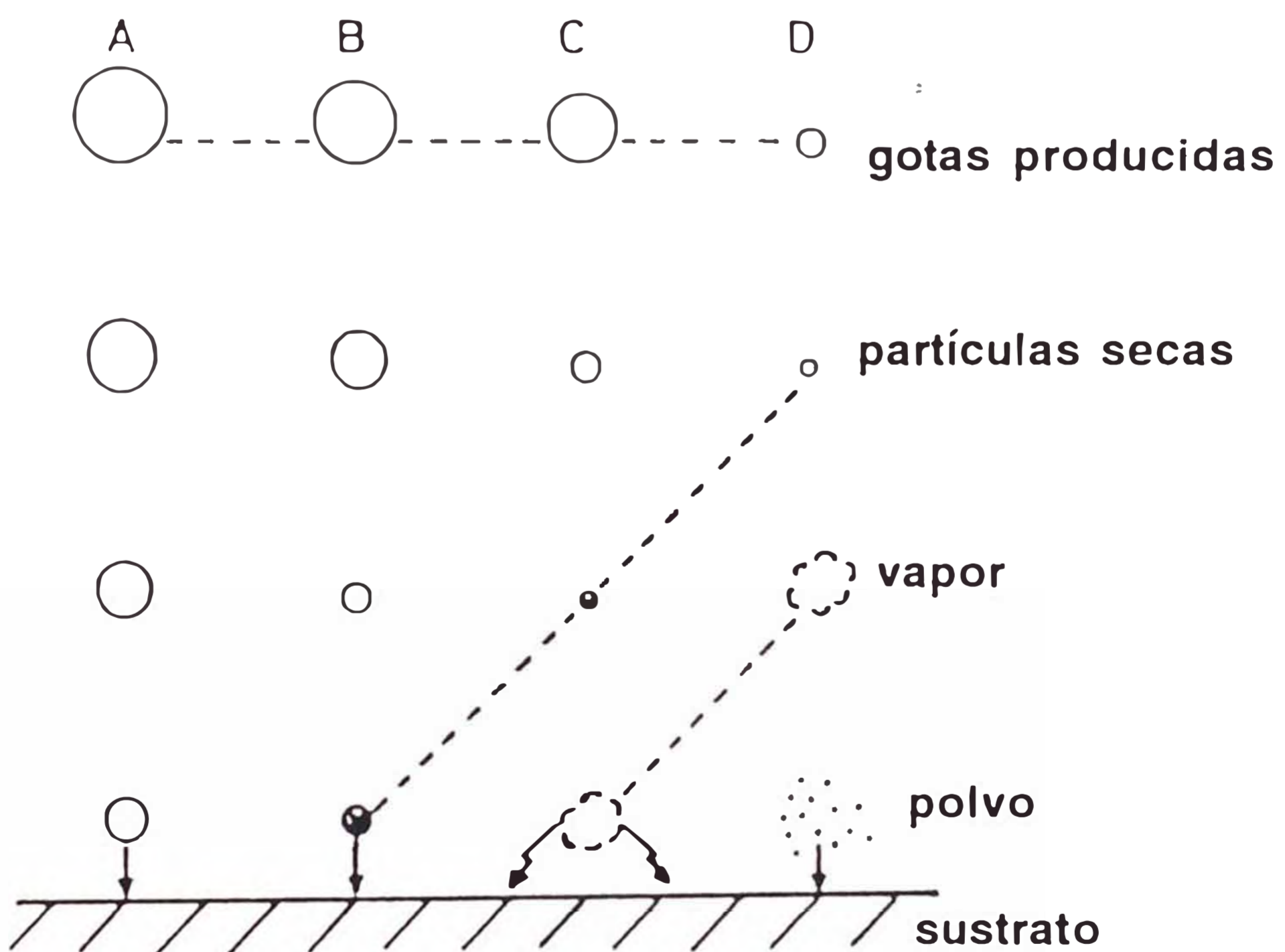


Figura 2.4. Correspondencia entre el tamaño de gota y el proceso de formación de la película. (Tomado de Oktik, 1988)

2.2.2. Sistema de Rociado Pirolítico utilizado en este Trabajo

El sistema de la cámara de pulverización empleado en este trabajo se muestra en la figura 2.5, el cual esta constituido por un erlenmeyer de un litro, con una adaptación inferior de geometría cilíndrica, que permite la salida de la solución para ser reciclada; una tobera de geometría cilíndrica con un extremo adelgazado que permite un flujo laminar de la nube (esta tobera se encuentra unida al erlenmeyer por medio de conexiones de teflón).

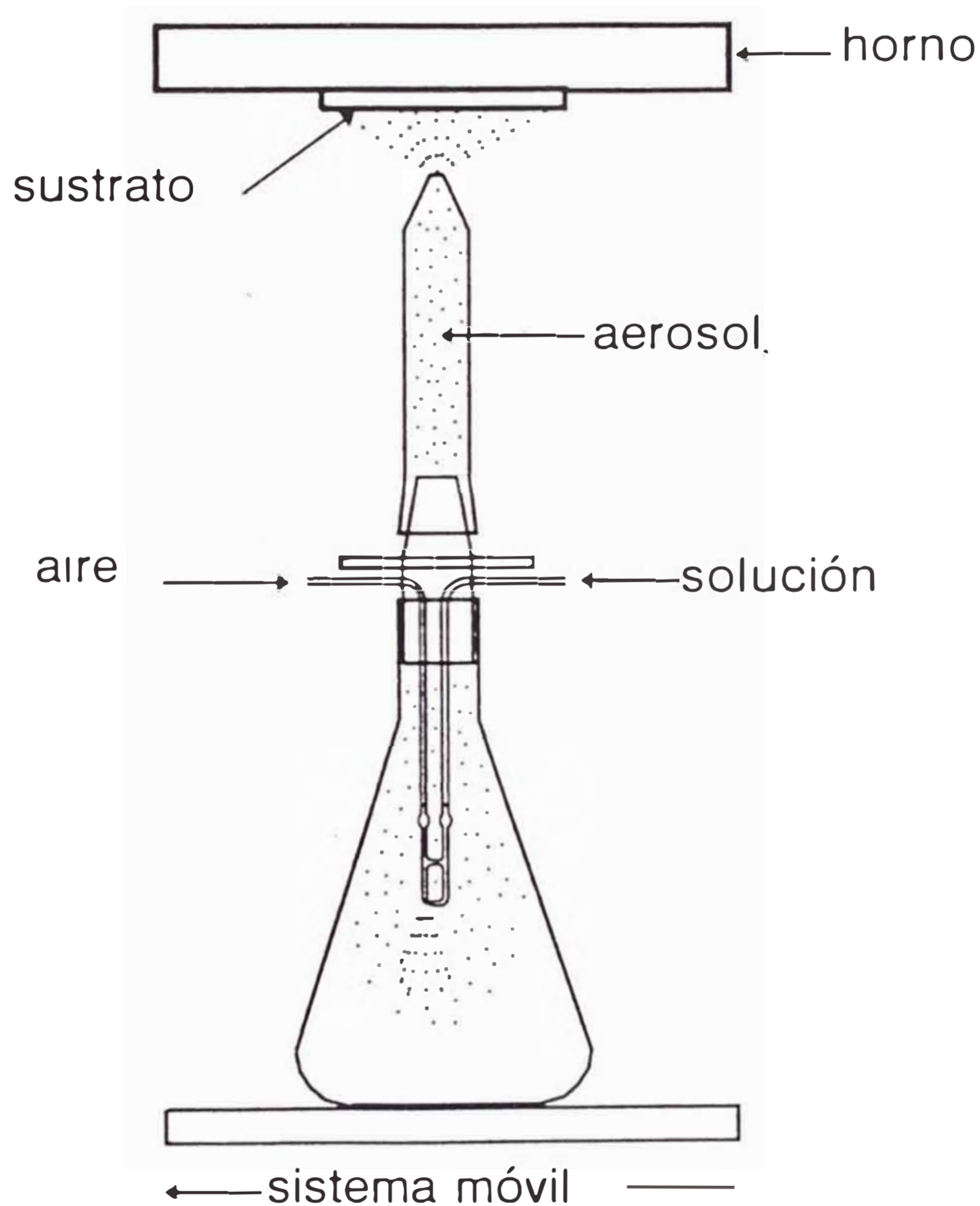


Figura 2.5. Cámara de pulverización empleada en este trabajo. Las gotas producidas en el pulverizador ascienden hasta el sustrato donde ocurre la formación de la película delgada.

Dentro del erlenmeyer está ubicado el pulverizador (figura 2.6), el cual está sujeto a dos mangueras de teflón, que permiten el paso de la solución y del gas de arrastre.

Este diseño facilita la selección del tamaño de las gotas que impactan en el sustrato. Mediante cálculos realizados, (Cañote, 1995), se estima que el valor del diámetro de las gotas está en el orden de micras.



Figura 2.6. Pulverizador empleado en este trabajo.

El sustrato se calienta mediante un horno conectado a un Variac y a un controlador de temperatura. Para obtener un mejor monitoreo del cambio de temperatura, se empleó una termocupla tipo K (cromel-alumel) y un voltímetro digital HC-3500T.

La solución llega a una de las ramas del pulverizador mediante una bomba peristáltica Masterflex, modelo 7754-50. Adicionalmente dependiendo de la dificultad que se presenta para obtener la nube, es a veces necesario calentar la solución; para este efecto se emplea un calentador Thermolyne tipo 1000 stir plate.

El gas utilizado fue aire previamente filtrado y secado; con un flujo controlado al ingresar al sistema.

Todo el sistema de rociado pirolítico se encuentra dentro de una campana de extracción, para evitar la contaminación con los productos secundarios de la reacción.

Las películas fueron preparadas en el Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI.

2.3. Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford para la Determinación de Espesores de las Películas Delgadas

Un haz de partículas cargadas (iones ^4He) generados por una fuente de iones puede ser acelerado varios megaelectrón voltios por un acelerador (como los aceleradores de van der Graaff). Así el haz es conducido a una cámara de dispersión e incide sobre un blanco (muestra a ser analizada). Se asume que la interacción entre la partícula que incide y un átomo de la muestra, es una colisión elástica de dos partículas aisladas (figura 2.7), por lo que se considera lo siguiente:

- La energía del proyectil E_0 debe ser mucho mayor que la energía de enlace de los átomos de la muestra o blanco.

- Deben estar ausentes las reacciones nucleares y resonantes.

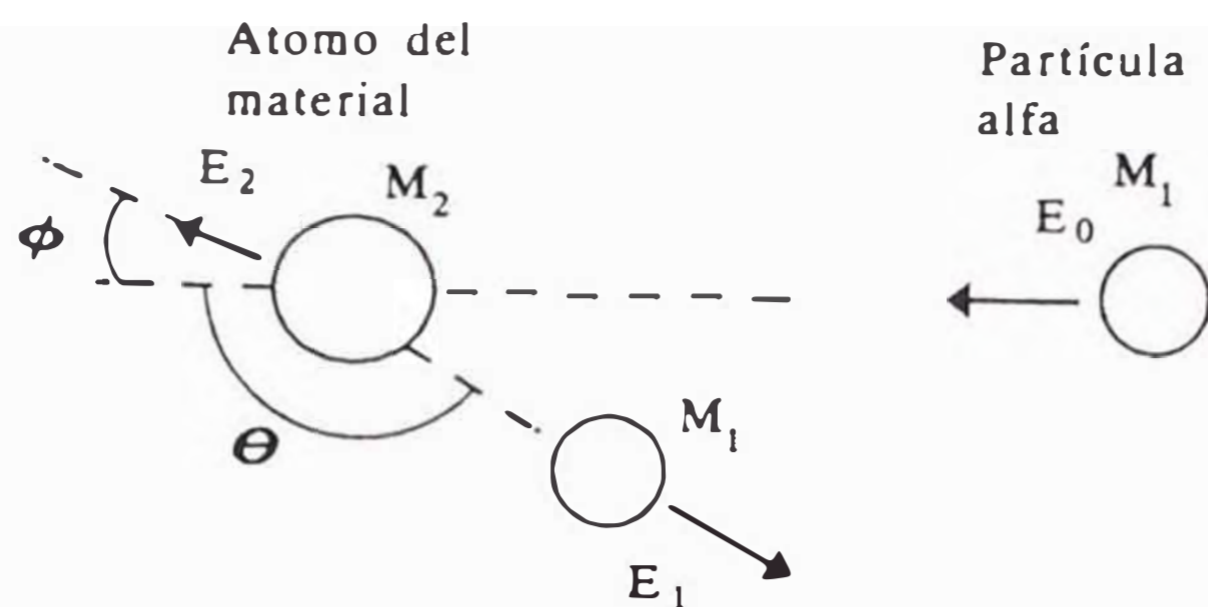


Figura 2.7. Principio de la Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford.

Algunas de las partículas retrodispersadas inciden sobre el detector, donde se genera una señal eléctrica la cual es amplificada y procesada analógica y digitalmente. El estado final de los datos tiene la forma de un espectro denominado *espectro de retrodispersión*.

Se puede determinar el espesor de películas (de más de 100 Å) mediante la expresión (2.1) midiendo la diferencia de energía ΔE entre las partículas dispersadas de la superficie de la muestra (Chu, 1978):

$$\Delta E = [\varepsilon] Nt \cong [\varepsilon_o] Nt \quad 2.1$$

donde:

[ε] : factor de la sección transversal de frenado

[ε_o] : aproximación del factor de la sección transversal de frenado

N : densidad de átomos por volumen

t : espesor

Para una película formada de un compuesto *AmBn* se emplea la Regla de Bragg, que establece que la sección de frenado transversal ε^{AmBn} de una molécula *AmBn* o de una muestra de composición equivalente esta dado por (Chu, 1978):

$$\varepsilon^{AmBn} = m \varepsilon^A + n \varepsilon^B \quad 2.2$$

donde ϵ^A y ϵ^B son las secciones transversales de los constituyentes atómicos de A y B . La figura 2.8 muestra una descripción de los eventos de retrodispersión en una muestra compuesta de dos elementos monoisotópicos A y B .

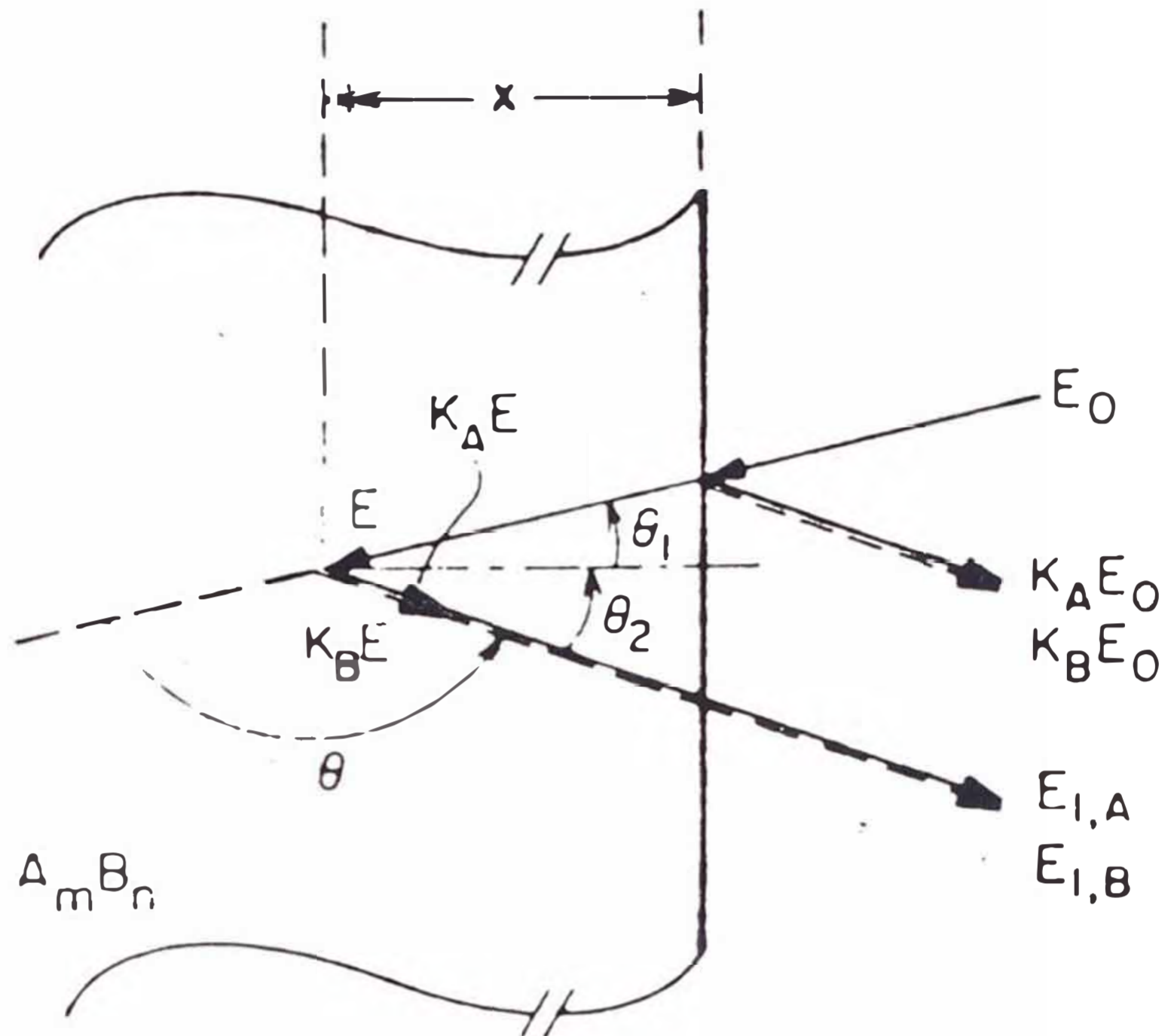


Figura 2.8. Símbolos usados en la descripción de los eventos de retrodispersión en una muestra compuesta de una mezcla homogénea de dos elementos monoisotópicos A y B . (Tomado de Chu, 1978)

Además el cálculo de la aproximación de $[\epsilon]$ para un compuesto se puede realizar mediante:

$$[\epsilon_0]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \epsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon^{AB}(K_A E_0)$$

y

$$[\epsilon_0]_B^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \epsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon^{AB}(K_B E_0)$$

2.3

donde:

$[\varepsilon_o]_A^{AB}$: aprox. del factor de la sección transversal de frenado de A en AB

$[\varepsilon_o]_B^{AB}$: aprox. del factor de la sección transversal de frenado del B en AB

θ_1 : dirección del haz incidente

θ_2 : dirección de la partícula dispersada

K_x : factor cinemático de cada elemento

Análogamente a la ecuación (2.1), que se emplea para el cálculo del espesor de una muestra de un sólo elemento, para el caso de un compuesto se tiene (Chu, 1978):

$$t = \frac{\Delta E_A}{[\varepsilon_o]_A^{AB} N} \quad 2.4.$$

Para este trabajo se ha utilizado el Acelerador Electrostático tipo Van der Graaff 5,5 MeV, perteneciente al Instituto de Física de la UNAM (México).

2.4. Espectroscopía Visible

La transmitancia espectral en el rango visible, nos permite caracterizar el comportamiento electrocrómico de la película a diferentes longitudes de onda.

Estas mediciones presentan complicaciones para ser realizadas in-situ, por lo cual se elige un estado de coloración de interés, y se realiza la medida en el espectrofotómetro.

El barrido de longitudes de onda se ha realizado desde 350 nm hasta 800 nm. La radiación se origina de una lámpara halógena de tungsteno de 20W. Esta radiación es focalizada por una lente de cuarzo sobre una rendija (figura 2.9),

que después es reflejada sobre un espejo plano; de aquí el haz se dirige hacia un espejo esférico en donde es colimada y dirigida sobre una rejilla; la rejilla difracta la radiación policromática y la dirige nuevamente hacia el espejo esférico. Una porción del espectro es focalizada hacia una rendija de salida. La longitud de onda de la radiación monocromática que sale de la rendija depende de la posición angular de la rejilla.

En este trabajo se ha empleado un monocromador marca Optometrics modelo RS-375 del Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI.

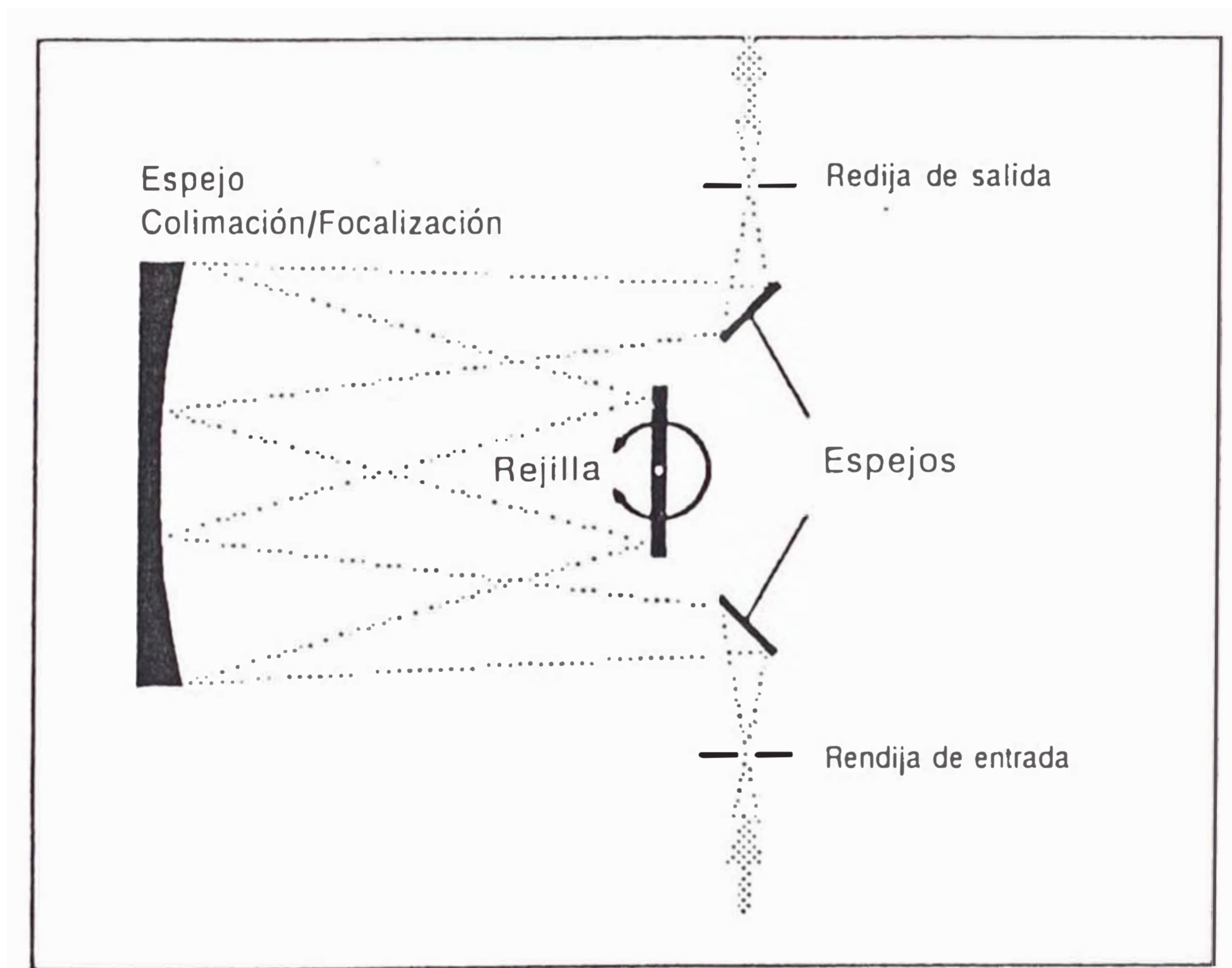


Figura 2.9. Esquema del sistema óptico del monocromador Optometrics modelo RS-375.

2.5. Caracterización Estructural y Morfológica

Las películas delgadas fueron analizadas por las técnicas de Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica y Difracción de Rayos X para determinar la morfología y la estructura del material obtenido.

2.5.1. Microscopía Óptica

La técnica de microscopía óptica es una herramienta que ofrece información sobre la superficie de la película y sobre la escala en la que se encuentran algunos defectos superficiales. Sin embargo es una técnica que tiene limitaciones si se trata de determinar la estructura y el tipo de crecimiento que se produce en las películas. Con un microscopio óptico se puede alcanzar hasta 2500x de aumento y una resolución de 300 nm. La configuración de un microscopio óptico es mostrada en la figura 2.10, donde también se puede observar de manera comparativa las similitudes que posee con un microscopio electrónico.

El microscopio óptico empleado en este trabajo es marca Ortholux II Leitz Wetzlar Germany del Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI.

2.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), en términos generales, es similar a un microscopio óptico (figura 2.10). La fuente de iluminación en el MET, genera un flujo de electrones que es sometido a una diferencia de potencial que lo conduce por una serie de lentes magnéticas que concentran el haz de electrones para que incida sobre la muestra, todos estos componentes forman el *sistema de iluminación*. Después que el haz de electrones interacciona con la muestra, se produce la formación de la imagen por medio de la lente objetiva, que es el componente más importante del MET porque de esta lente depende el poder de resolución del instrumento; esta lente constituye el *sistema de formación de imagen*. Las siguientes lentes magnéticas, que pueden ser 3 ó 4, forman el *sistema de proyección*, que amplifica la imagen y la

proyecta sobre una pantalla fluorescente, en la cual se puede observar directamente o con ayuda de un binocular que generalmente tiene un aumento de 10x. La imagen también puede ser registrada directamente en una placa fotográfica o procesada en una pantalla de televisión.

Como se ha visto el máximo poder de resolución de un microscopio óptico es de aproximadamente 300 nm, para una magnificación de 2500x. Por otro lado el MET tiene su máxima resolución a 0,5 nm empleando una magnificación de 1000000 x (Nordén, 1987).

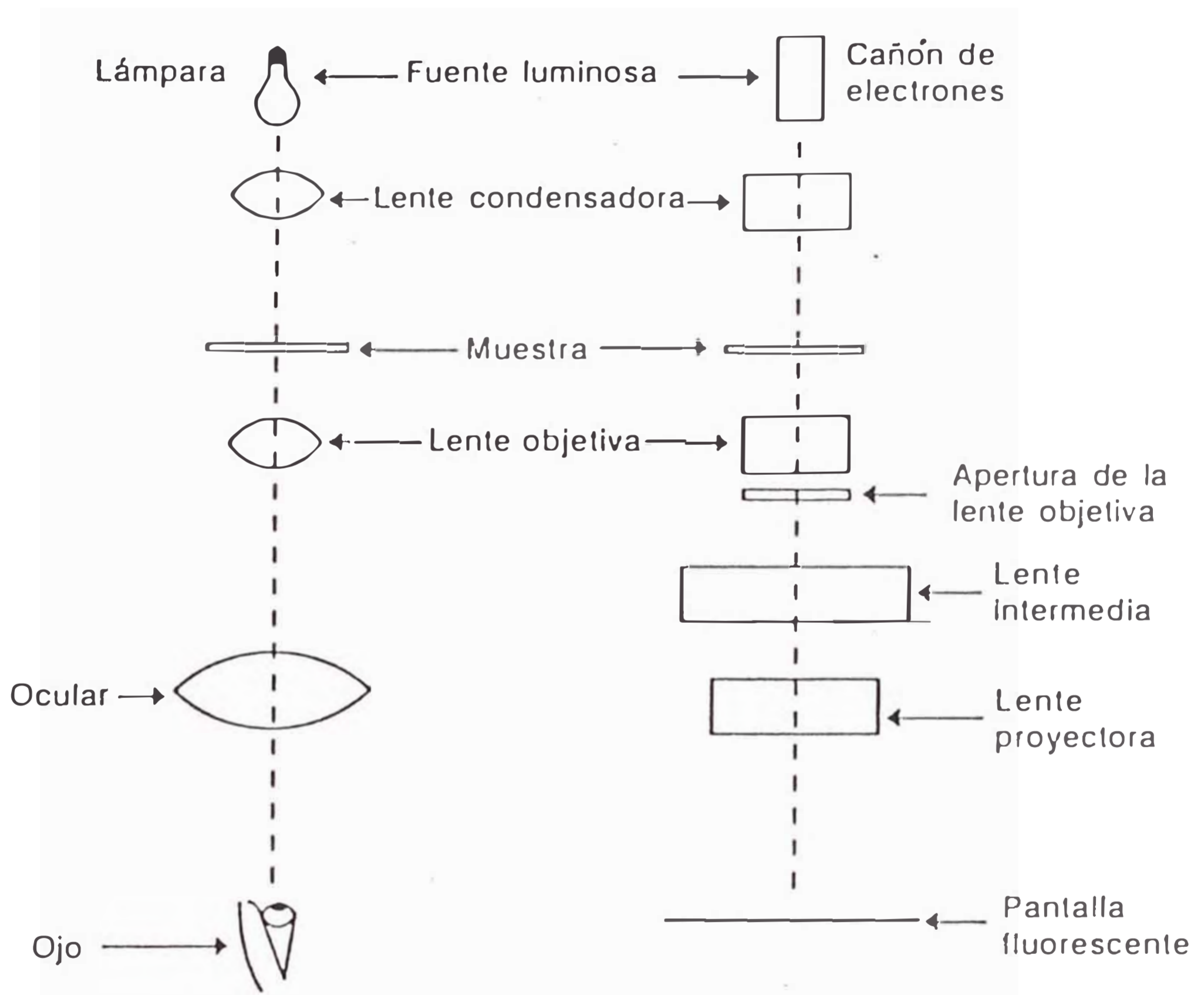


Figura 2.10. Diagrama comparativo entre un Microscopio Óptico y un Microscopio Electrónico de Transmisión, mostrando los componentes equivalentes en ambos instrumentos

La información de una muestra que es analizada con el MET puede ser diversa, dependiendo de cómo se opere el instrumento. Se pueden obtener diferentes tipos de imágenes, como los denominados Campo Brillante y Campo Oscuro; así también como la información estructural, empleando el Modo Difracción con el que se obtienen patrones de difracción.

Las imágenes de Campo Brillante son muy utilizadas, ellas se obtienen cuando una pequeña apertura se introduce en el plano focal posterior de la lente objetiva y sólo se forma la imagen con el haz que se transmite.

El caso del Modo Difracción se muestra esquemáticamente en la figura 2.11, donde se observa que el haz de electrones incidente que atraviesa la muestra, pasa por la lente objetiva, y forma con todos los rayos emergentes, un patrón de difracción en el plano focal posterior. Pero si se introduce una apertura (denominada apertura de área selecta) coplanar a la lente objetiva, se obtiene información sólo correspondiente a la zona AB de la muestra, que es la que se amplifica en el sistema de proyección.

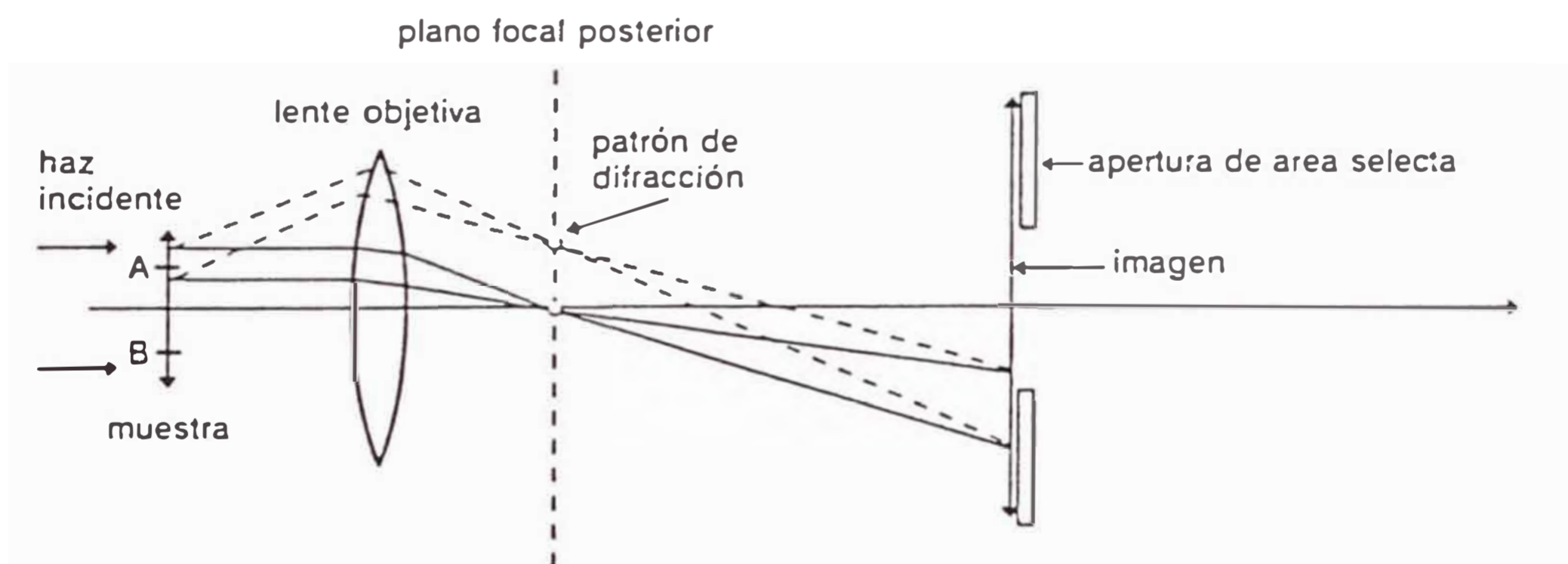


Figura 2.11. Difracción de área selecta usando una apertura en el plano de la imagen, formada por la lente objetiva. (Tomado de Edington, 1974)

Para los análisis de las películas delgadas de óxido de níquel se a empleado el Microscopio de Transmisión Jeol 1200 operado a 120 keV del Instituto de

Investigaciones de Materiales, UNAM (México). La figura 2.12 muestra un corte transversal de este instrumento.

2.5.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para la determinación estructural de las películas delgadas. El principio de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromático y un átomo o un grupo de átomos. Así después que un átomo es expuesto a una determinada radiación, este la re-emite en forma de una onda electromagnética que se interfiere (constructiva o destructivamente) con la señal re-emitida de los átomos vecinos. Por ello cuando la muestra analizada está compuesta por una estructura que no presenta ordenamiento atómico (amorfa), no se obtiene ningún patrón definido de la señal total re-emitida. Por otro lado cuando se analiza una muestra que posee un gran ordenamiento atómico (monocristalina) se obtienen señales formando patrones muy bien definidos (Cullity, 1978).

La ecuación matemática que describe las bases de la interferencia constructiva para la dispersión de rayos X está dada por la ecuación de Bragg:

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad 2.5$$

donde: d = distancia interplanar del arreglo cristalino

θ = ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X incidente

n = número entero

Esta técnica también nos puede dar información aproximada del tamaño de grano, si es que este es menor de $0,1 \mu\text{m}$. Para ello se emplea la relación:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad 2.6$$

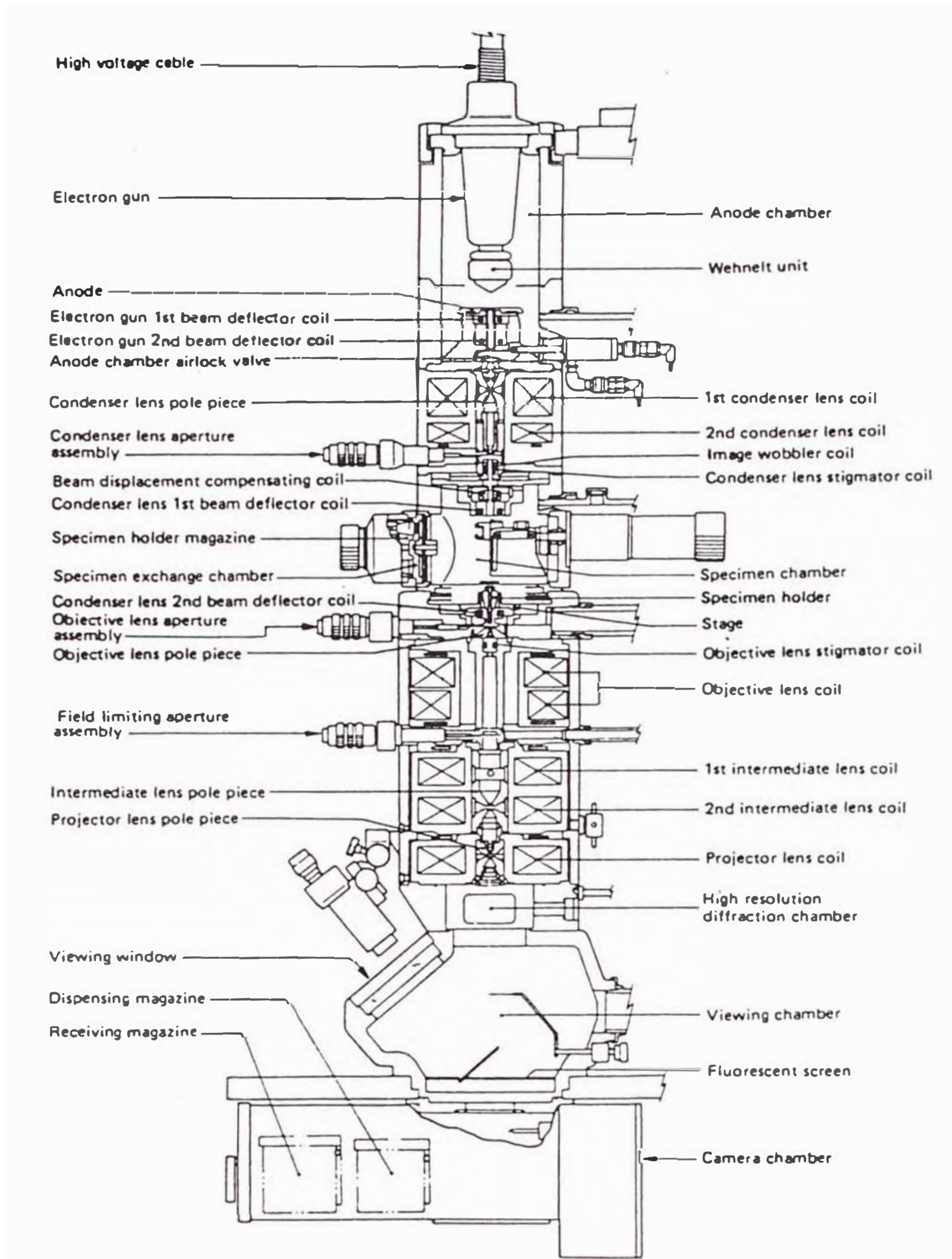


Figura 2.12. Corte transversal de la columna del Microscopio Electrónico de Transmisión Jeol 1200.

donde: D = diámetro del grano

B = ancho en radianes de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad

θ = ángulo de difracción

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X incidente

El equipo empleado en este trabajo fue el Siemens Diffraktometer D500 Kristalloflex del Instituto de Investigación en Materiales, UNAM (México).

2.6. Caracterización Electroquímica

El carácter electrocrómico de las películas delgadas es evaluado mediante métodos electroquímicos. Una de las técnicas más empleadas es la *Voltametría Cíclica*. Mediante esta técnica se evalúa el comportamiento de la película en un sistema conformado por tres electrodos sumergidos en un electrolito inerte a los componentes del sistema (Rusling and Suib, 1994). En la configuración de tres electrodos se tiene:

El electrodo de trabajo constituido por la película delgada depositada sobre un sustrato de vidrio pre-recubierto de un material transparente y conductor eléctrico.

El contraelectrodo, que puede ser una placa de platino, y **el electrodo de referencia** (como el electrodo de calomel saturado), este electrodo se encuentra inmerso en el capilar de Luggin, el cual es utilizado para que la medición de la respuesta de la película se realice lo más próximo posible a la superficie del electrodo.

Mediante esta técnica el electrodo de trabajo es sometido a un potencial determinado (con respecto al electrodo de referencia), y se analiza la respuesta de corriente que se genera debido a la carga insertada o extraída de la película delgada. El potencial es controlado por un *potenciostato*, con el cual se pueden obtener gráficas de V vs I , denominados voltagramas. Esta técnica permite

obtener datos cualitativos y cuantitativos de un sistema, con lo cual se pueden calcular sus parámetros cinéticos.

La evaluación del comportamiento electrocrómico de las películas se realizó a 632,8 nm que es la longitud de onda correspondiente al láser He-Ne utilizado.

A continuación se muestra un diagrama la configuración empleada en este trabajo para caracterizar el comportamiento electrocrómico de las películas delgadas de óxido de níquel.

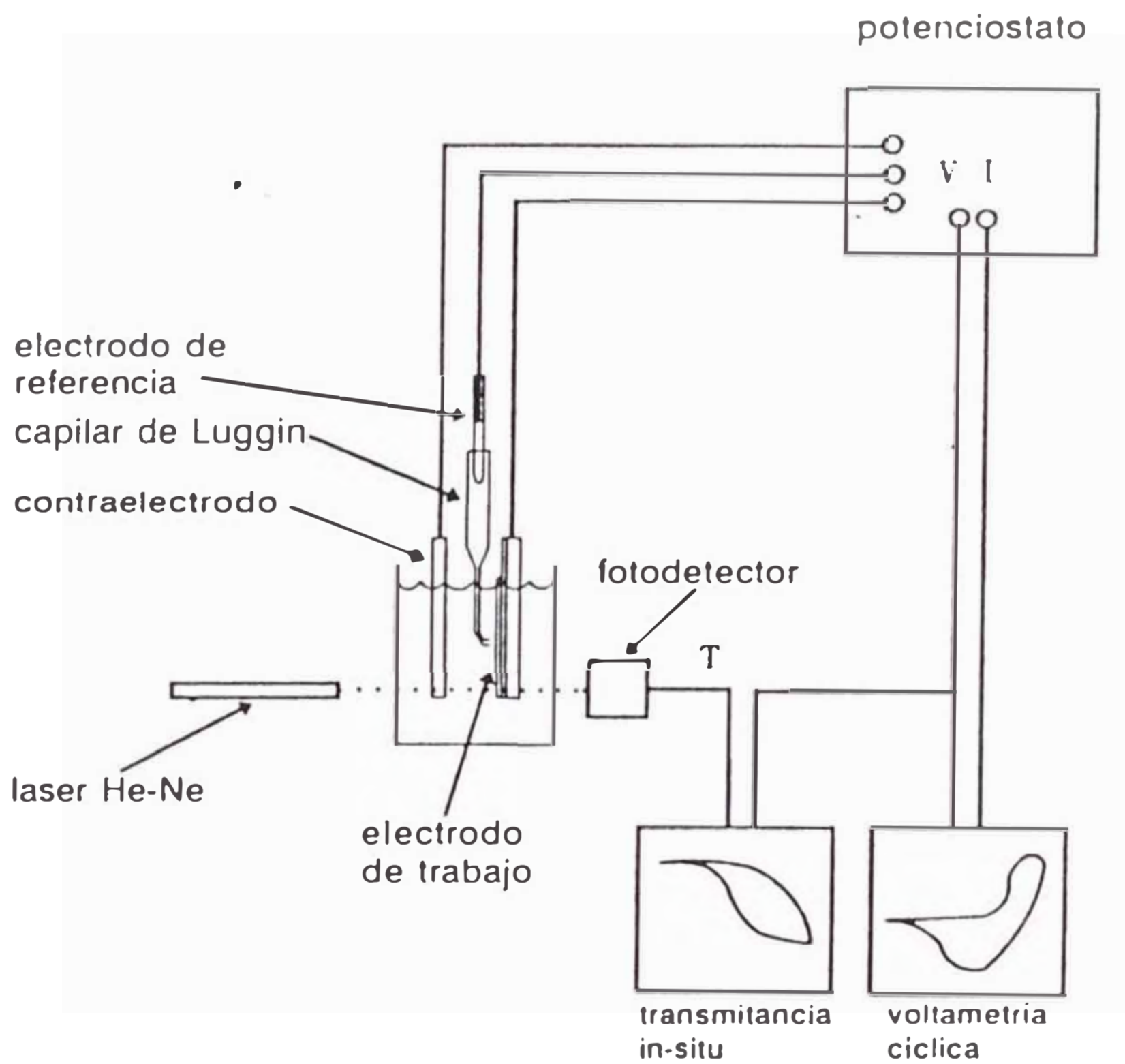


Figura 2.13. Diagrama de la configuración de tres electrodos para las mediciones electroquímicas. Se puede observar la presencia del láser He-Ne, el cual es utilizado para las mediciones de la transmitancia in-situ.

La eficiencia electrocrómica o eficiencia de coloración se define como la variación de la densidad óptica en función de la densidad de carga insertada o extraída, según el material sea anódico o catódico, por unidad de área (Kitao et al, 1994).

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q} \quad 2.7$$

donde:

- η : eficiencia electrocrómica
- ΔOD : variación de la densidad óptica
- Q : densidad de carga

La densidad óptica se calcula mediante la siguiente expresión (Wruck, 1993):

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) \quad 2.8$$

donde:

- ΔOD : variación de la densidad óptica
- T_B : transmitancia en el estado incoloro
- T_A : transmitancia en el estado coloreado

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

La caracterización electroquímica de las películas delgadas de óxido de níquel se ha realizado con un potenciostato marca Wenking, modelo POS 73, y el registro de las gráficas, con un graficador marca Goerz modelo Servogor 790; pertenecientes al Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos durante este trabajo. Los resultados están agrupados en dos secciones:

- la preparación y caracterización de las películas delgadas, y
- la caracterización de las películas cuando son sometidas a procesos electrocrómicos

3.1. Preparación y Caracterización de las Películas Delgadas de Oxido de Níquel por la Técnica del Rociado Pirolítico

Esta sección contiene la descripción de los resultados que se obtuvieron durante la preparación y caracterización de las películas delgadas depositadas a diferentes condiciones experimentales.

3.1.1. Depósito Pirolítico

Las películas delgadas de óxido de níquel se obtuvieron por rociado pirolítico en el equipo mostrado esquemáticamente en la figura 2.5. Las películas se depositaron sobre vidrios porta objetos de 76 x 26 mm, de marca Knittel y sobre sustratos cubiertos de una película conductora transparente de óxido de indio dopado con estaño (ITO). Las caracterizaciones morfológicas y estructurales se realizaron en ambos tipos de sustratos, y el análisis electroquímico se realizó sobre los recubrimientos conductores.

Como se ha mencionado, los trabajos realizados previamente sobre las películas delgadas de óxido de níquel obtenidas empleando la misma técnica (Arakaki et al, 1995), muestran un baja durabilidad y baja transmitancia durante los ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento*, lo que es atribuido a la gran rugosidad

superficial. Por ello uno de los criterios utilizados para determinar los parámetros óptimos del depósito pirolítico es la homogeneidad superficial. El criterio determinante en la preparación de la película es la respuesta a los procesos electrocrómicos. Los reportes iniciales (Arakaki et al, 1995) muestran una durabilidad de hasta 100 ciclos en los procesos de *aclaramiento-oscurecimiento*, con una variación total de porcentaje de transmitancia (ΔT) a 632,8 nm, de hasta 35%, y una transmitancia de 60% en el estado más transparente.

En este trabajo se obtuvieron películas con propiedades electrocrómicas mejoradas a partir de soluciones de nitrato de níquel hexahidratado (cuyas propiedades físicas y químicas son mostradas en la tabla 3.1). Esta sal fue solubilizada en diferentes solventes, cuyas propiedades se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.1. Propiedades físicas y químicas del Nitrato de Níquel Hexahidratado.

<i>Fórmula</i>	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
<i>Peso molecular (Pm)</i>	290,79 g
<i>Color - Forma cristalina</i>	Verde - Monoclínico
<i>Densidad (δ)</i>	2,05 g/cm ³
<i>Punto de fusión (Pf)</i>	56,7 °C
<i>Punto de ebullición (Pe)</i>	136,7 °C
<i>Solubilidad</i>	agua, alcohol y amoniaco

Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas de los solventes utilizados.

<i>Nombre</i>	<i>Agua</i>	<i>Etanol</i>	<i>Amoniaco al 25%</i>
<i>Fórmula</i>	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	NH _{3(ac)}
<i>Pm (g)</i>	18,015	46,07	17,03
<i>δ (g/cm³)</i>	1,00	0,7893	0.91
<i>Pf</i>	0,00 °C	-117,3 °C	-
<i>Pe</i>	100,00 °C	78,5 °C	-
<i>Viscosidad (η) (centipoise)</i>	1,002 (20 °C)	1,200 (20 °C)	-
<i>Tensión superficial (γ) (dinas/cm)</i>	72,75 (20 °C)	22,75 (20 °C)	61,05 (18 °C)

El estudio de las películas delgadas de óxido de níquel se inició partiendo de soluciones acuosas aciduladas al 10% con ácido nítrico, en las cuales se estudió como influía la concentración de la sal en la solución y la temperatura del depósito sobre la homogeneidad superficial de la película. La tabla 3.3 muestra las condiciones de trabajo.

Para buscar mejores condiciones superficiales de las películas delgadas se emplearon diferentes solventes para el Ni(NO₃)₂.6H₂O. Considerando la solubilidad de la sal, se utilizaron soluciones en agua, amoniaco y alcohol, de iguales concentraciones. Las condiciones de preparación se muestran en la tabla 3.4

Tabla 3.3. Condiciones de preparación de películas delgadas de óxido de níquel por la técnica del rociado pirolítico obtenidas de soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<i>Flujo de la solución</i>	35 ml/min
<i>Flujo del aire</i>	7 l/min
<i>Distancia: tobera - sustrato</i>	2 cm
<i>Temperatura de la solución</i>	60 °C
<i>Temperatura del sustrato</i>	(295 - 465) +/- 15 °C
<i>Concentración de la solución</i>	0,005 - 0,9 M
<i>Concentración del ácido nítrico</i>	10%
<i>Forma de depósito pirolítico</i>	6 ciclos de 20 minutos de rociado +10 minutos de tratamiento térmico

Tabla 3.4. Condiciones de preparación de películas delgadas de óxido de níquel por la técnica de rociado pirolítico empleando diferentes solventes.

<i>Flujo de la solución</i>	15 ml/min
<i>Flujo del aire</i>	8 l/min
<i>Distancia: tobera-sustrato</i>	1,5 cm
<i>Temperatura de la solución</i>	temperatura ambiente (~25°C)
<i>Temperatura del sustrato</i>	320 +/- 10 °C
<i>Concentración de la solución</i>	0,06 M
<i>Forma de depósito pirolítico</i>	3 horas de rociado

Las películas que presenta mejores resultados, de homogeneidad superficial, son las obtenidas de soluciones alcohólicas, por lo cual se ha realizado pruebas para diferentes temperaturas de depósito pirolítico, con las películas obtenidas de estas soluciones. Las condiciones de preparación se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones de preparación de películas delgadas de óxido de níquel por la técnica de rociado pirolítico empleando soluciones alcohólicas.

<i>Flujo de la solución</i>	15 ml/min
<i>Flujo del aire</i>	8 l/min
<i>Distancia: tobera-sustrato</i>	1,5 cm
<i>Temperatura de la solución</i>	temperatura ambiente (~25°C)
<i>Temperatura del sustrato</i>	(255 - 425) \pm 10 °C
<i>Concentración de la solución</i>	0,06 - 0,25 M
<i>Forma de depósito pirolítico</i>	1 - 3 horas de rociado

3.1.2. Análisis Termogravimétrico

Los análisis termogravimétrico (TG) y termogravimétrico derivado (TGD) se han realizado en un equipo General V4.1C duPont 2100, en atmósfera de N₂, a una velocidad de incremento de la temperatura de 5°C/min. El barrido de la temperatura se ha iniciado a 45°C, y el peso inicial de la muestra fue 45,9360 mg. La figura 3.1 muestra las curvas TG (a) y TGD (b) del Ni(NO₃)₂.6H₂O realizados simultáneamente

La curva TG muestra una pérdida lenta y sucesiva de peso debido a especies que se forman y descomponen rápidamente con el aumento de temperatura, este comportamiento se observa hasta aproximadamente los 230°C; a partir de esta temperatura se nota la formación de una especie que se mantiene estable

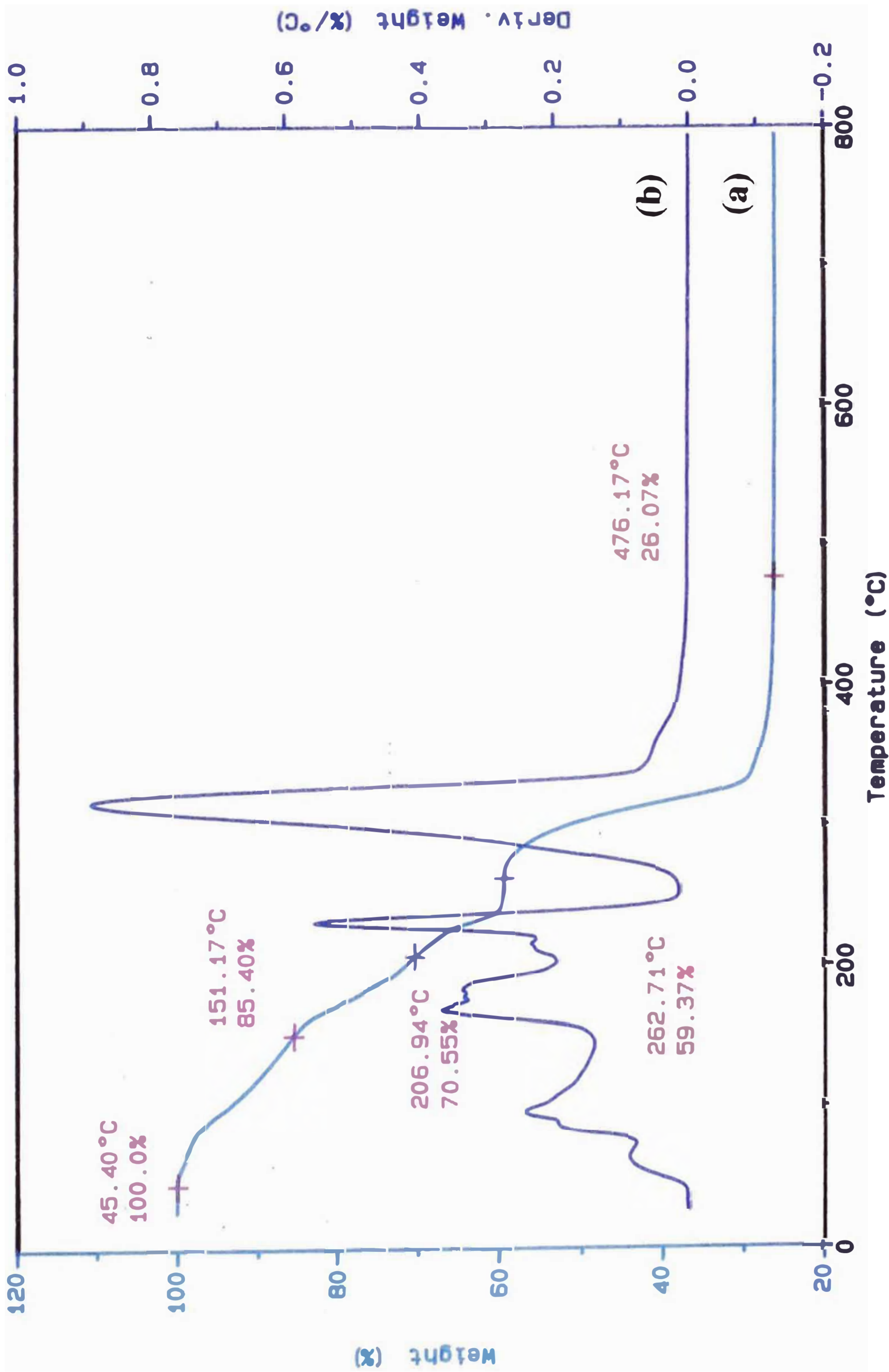


Figura 3.1. Gráficas de los análisis Termogravimétrico y Termogravimétrico Derivado del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, realizados en atmósfera de N_2 , con una velocidad de incremento de la temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

aproximadamente un intervalo de 35 °C. La descomposición de esta especie debe originar una forma oxidada del níquel que muestra estabilidad hasta 800°C, que es el punto donde termina el barrido de temperatura.

Según la literatura se sabe que la síntesis del NiO estequiométrico a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O se obtiene a 1000°C (Jarzebski, 1973), a temperaturas menores se obtiene una forma no estequiométrica del óxido de níquel.

3.1.3. Películas Preparadas de Soluciones Acuosa

Los datos que se muestran a continuación corresponden a las películas delgadas de óxido de níquel preparadas a partir de soluciones acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O, aciduladas con ácido nítrico concentrado. Las condiciones de rociado pirolítico son mostradas en la tabla 3.3.

3.1.3.1. Caracterización Morfológica

Las películas delgadas obtenidas a diferentes condiciones de depósito pirolítico presentan diferentes características morfológicas que pueden ser observadas por un microscopio óptico. Para este trabajo se ha utilizado un microscopio de luz marca Ortholux II, Leitz Wetzlar Germany empleando los objetivos 50x y 100x, y el ocular 25x. Las mediciones se han realizado con ayuda de una placa micrométrica que posee divisiones de 10µm. Para el análisis se ha empleado el modo de transmisión, además, a la luz se le ha dado una ligera inclinación con lo cual se obtiene una percepción tridimensional del campo visual. El modo de transmisión permite ver los contrastes superficiales originados por la diferencia de espesores que se presentan en las películas, también es muy útil porque permite ver fácilmente el contraste de coloración que se presentan cuando las películas son sometidas a procesos de *aclaramiento-oscorecimiento*.

Influencia de la Temperatura

La figura 3.2. muestra las fotografías de las películas delgadas de óxido de níquel depositadas pirolíticamente a diferentes temperaturas, partiendo de una solución acuosa acidulada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,06 M, y según las condiciones indicadas en la tabla 3.3.

Con una simple inspección se puede observar que el incremento de temperatura esta asociado a la disminución del tamaño de los agregados cristalinos que le dan el carácter rugoso a la superficie de la película. La película depositada a 295 °C (foto a) muestra agregados cristalinos sobrerelieve unidos entre si, que están en el orden de 15 μm . La película preparada a 380 °C (foto b) presenta agregados cristalinos de formas ovaladas sobrerelieve que están en el orden de 10 μm , muchos de estos agregados cristalinos crecen sobre otros previamente formados. En este caso la película presenta mayor homogeneidad que la película anterior, además se pueden observar huecos en los cuales no se ha depositado material. La película obtenida a 405 °C (foto c) muestra irregularidades pequeñas de aproximadamente 5 μm . La película depositada a 465 °C (foto d) muestra una superficie homogénea con agregados cristalinos pequeños que están en el orden de 2 μm .

De estos resultados se puede concluir que el aumento de temperatura favorece la formación de agregados cristalinos pequeños, y aparentemente disminuye la rugosidad superficial debido probablemente a que las temperaturas altas favorecen los procesos de difusión superficiales del material depositado.

Influencia de la Concentración de la Solución

La figura 3.3 muestra las fotografías de las películas delgadas de óxido de níquel depositadas pirolíticamente partiendo de soluciones de diferentes concentraciones, pero manteniendo constantes las demás condiciones de preparación presentadas en la tabla 3.3.



10um



b

10um



c

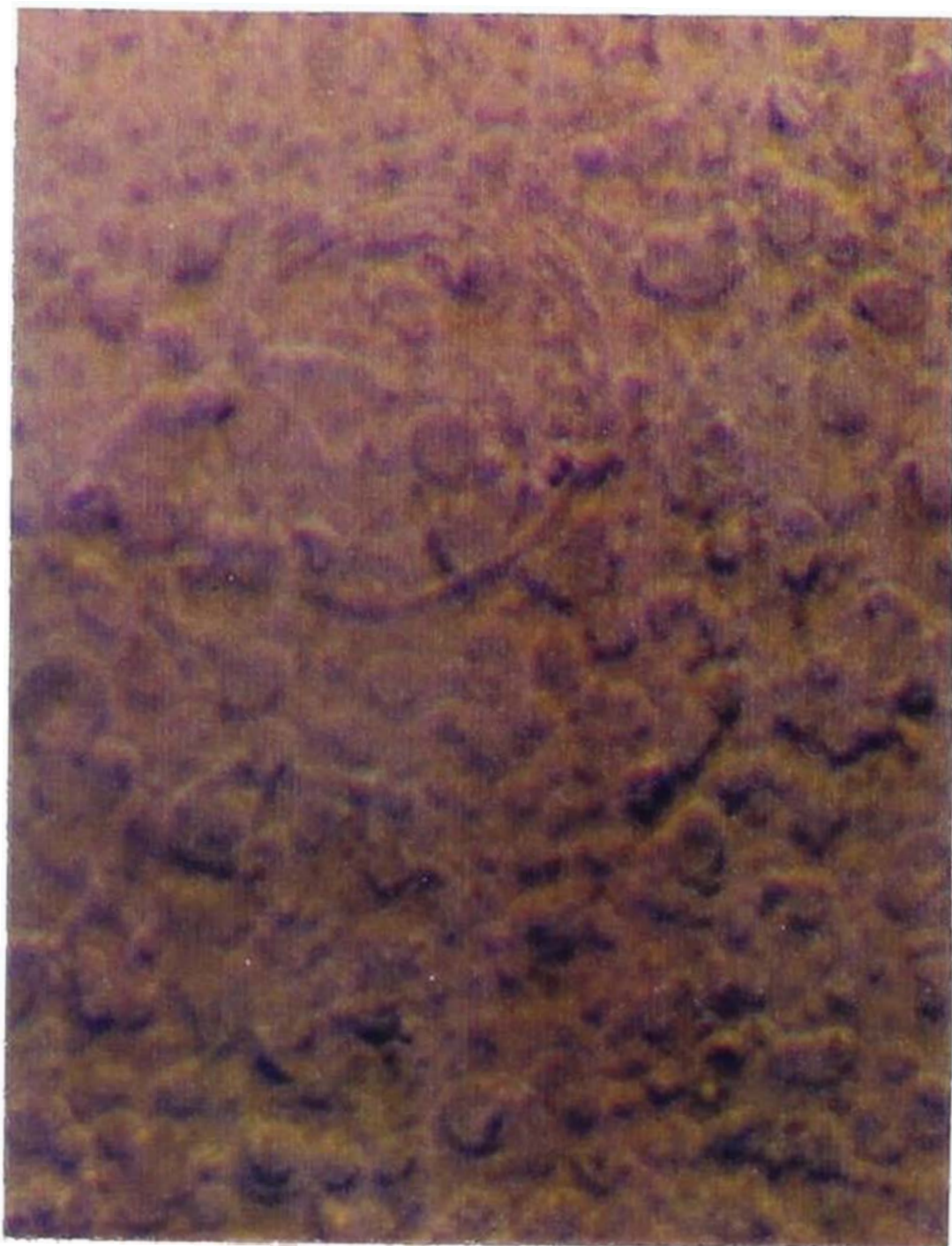
10um



d

10um

Figura 3.2. Fotografías de microscopía de luz de películas delgadas de óxido de níquel preparadas a partir de una solución acuosa acidulada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,06 M, a diferentes temperaturas: a) 295°C, b) 380°C, c) 405°C y d) 465°C.



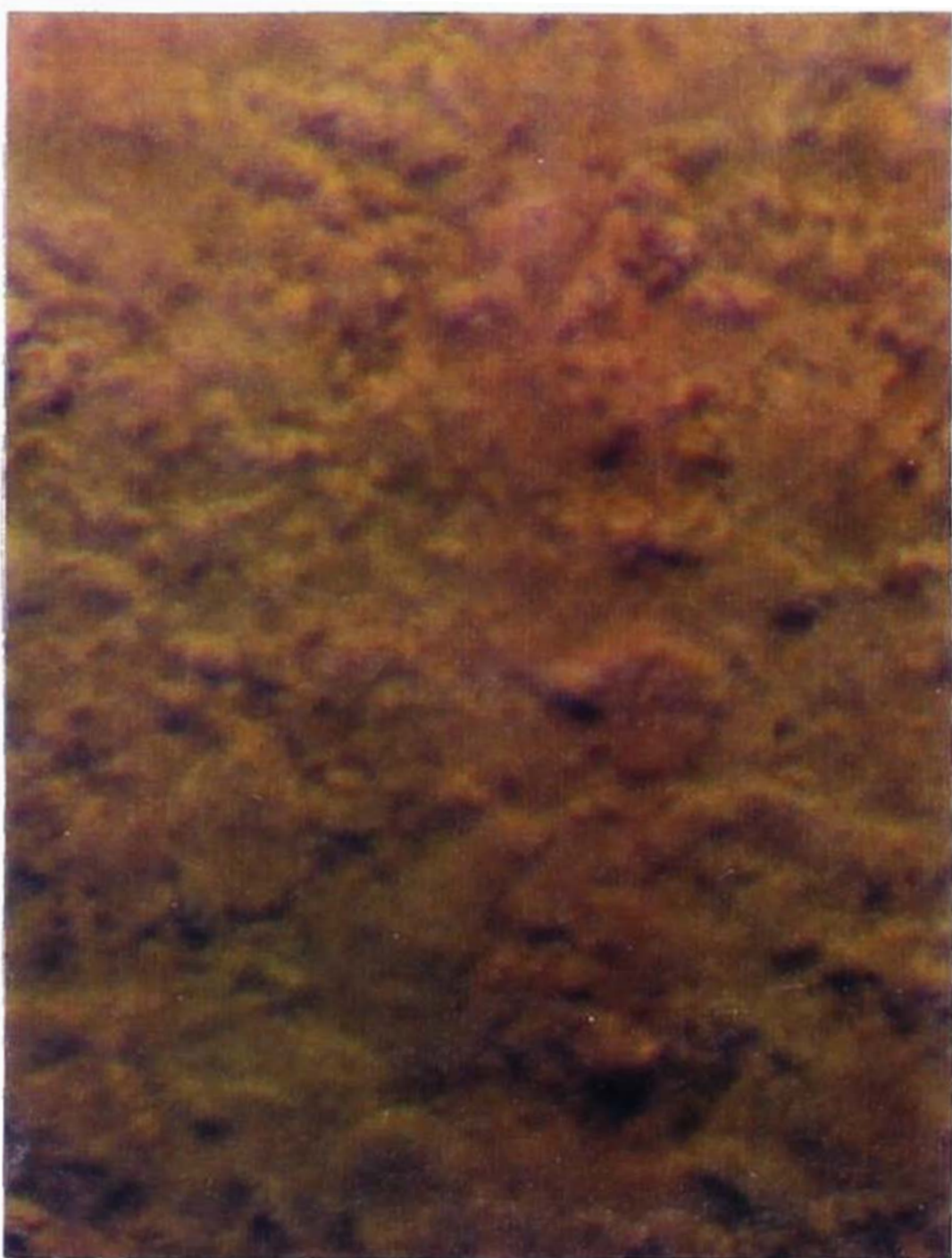
a

10um



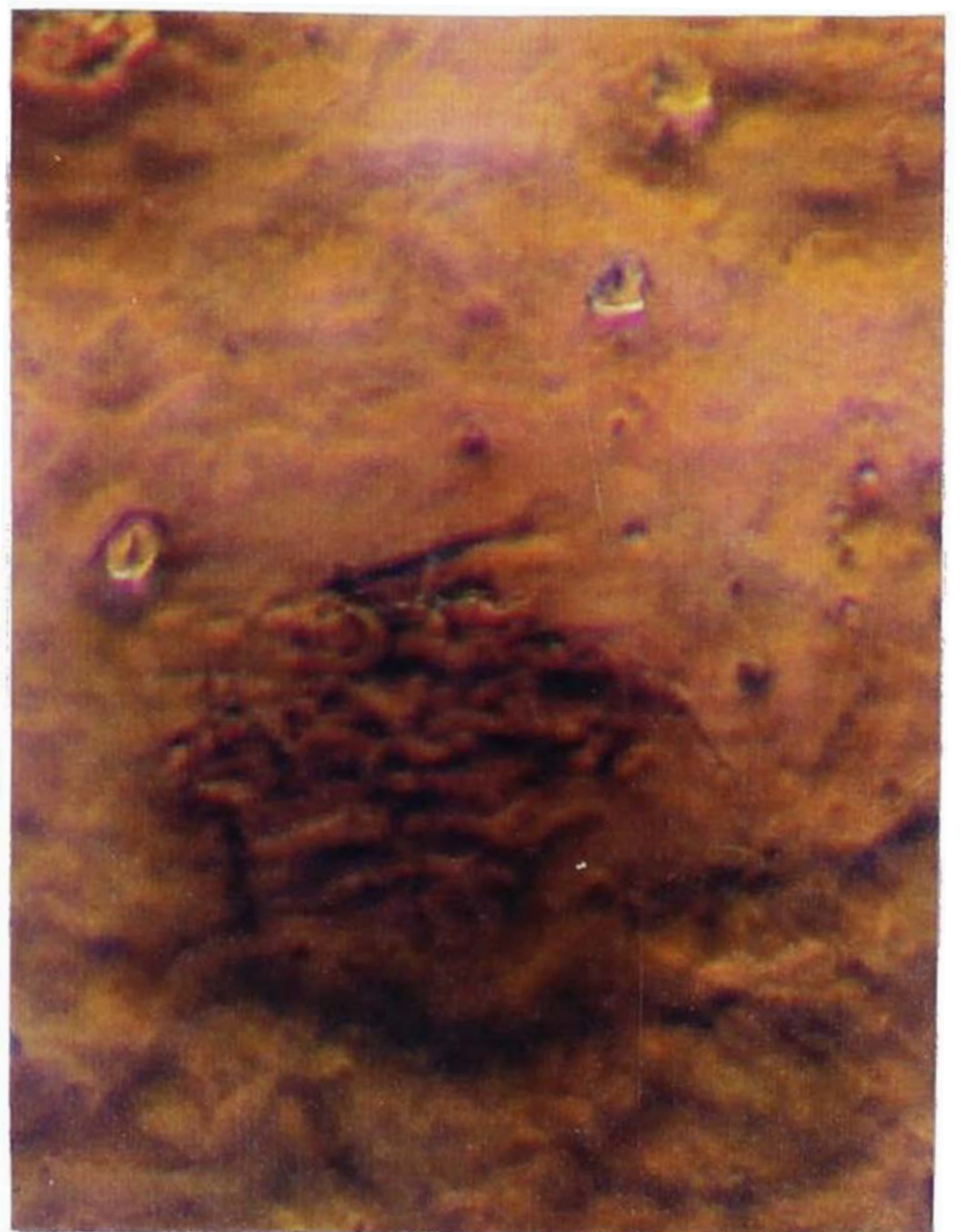
b

10um



c

10um



d

10um

Figura 3.3. Fotografías de microscopía de luz de películas delgadas de óxido de níquel preparadas a 320 °C, partiendo de soluciones acuosas aciduladas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a diferentes concentraciones: a) 0,005 M, b) 0,02 M, c) 0,06 M y d) 0,9 M.

La película depositada de la solución 0,005 M (foto a), posee agregados cristalinos de formas circulares que están en el orden de $5\mu\text{m}$. La película preparada de una solución 0,02 M (foto b), posee agregados cristalinos que contrastan notoriamente de una superficie de material depositado que tiene mayor homogeneidad. Estos agregados se presentan como rugosidades de formas heterogéneas, algunos de ellos son circulares y se encuentran montados entre si, el agregado cristalino de mayor tamaño están en el orden de $10\mu\text{m}$. La película obtenida de una solución 0,06 M (foto c), presenta agregados cristalinos de mayor tamaño con respecto a la película anterior, pero no se distingue una superficie homogénea en la base. La película preparada a partir de una solución 0,9 M (foto d), muestra una diferencia marcada de zonas de mayor coloración originadas por acumulación de material depositado, que se observa como manchas que están en el orden de $40\mu\text{m}$.

De estos resultados se concluye que, a mayor concentración de la solución, se obtienen películas de superficies más heterogéneas. Así cuando se emplean soluciones diluidas el material transportado por gota es poco y se difunde fácilmente sobre la superficie del sustrato. Lo que no se observa en el caso de trabajar con soluciones concentradas, donde el material transportado por gota es mayor y al impactar sobre la superficie no se difunde, por lo cual queda acumulado formando irregularidades superficiales que se pueden observar, en las fotografías, como grandes manchas.

Influencia del Tiempo de Depósito Pirolítico

La figura 3.4 muestra las fotografías de la secuencia de crecimiento de una película delgada de óxido de níquel obtenida por rociado pirolítico partiendo de una solución acuosa acidulada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,06 M, y con una temperatura del sustrato de $310\text{ }^\circ\text{C}$. Cada fotografía se ha tomado después de un ciclo de 20 minutos de rociado pirolítico mas 10 minutos de tratamiento térmico. La película obtenida en el primer ciclo se muestra en la

fotografía a. Se puede observar que el material está muy heterogéneamente depositado, parte de este material parece encontrarse sobre el sustrato como una especie de “burbujas”, es decir el óxido de níquel no se adhiere directamente sobre el sustrato y deja intersticios donde probablemente queda atrapado vapor del solvente. Además sobre estas “burbujas” ha seguido depositándose material, por otro lado se observan zonas sin depósitos en el sustrato. La película obtenida en el segundo ciclo (fotografía b), muestra una superficie más homogéneamente cubierta, pero aún se observan zonas que no tienen material depositado. Las “burbujas” de la etapa anterior ya no están presentes, pero sí se distinguen las huellas de sus límites que estaban en contacto con el sustrato. Esto debido a que con el aumento de la energía térmica aumenta la presión de vapor del solvente y esta supera la presión ejercida por el material depositado sobre las “burbujas”. Por ello sólo se observan las huellas de las burbujas. La película finalmente obtenida (fotografía c), muestra una superficie mucho más homogéneamente cubierta de material, los defectos de la etapa anterior se siguen observando de forma menos acentuada, es decir se observan heterogeneidades más pronunciadas en la superficie de la película.

De esta secuencia del crecimiento de una película se puede concluir que:

- El tipo de solvente es determinante en la característica superficial de la película, así si el solvente posee un punto alto de ebullición, entonces no se desprenderá fácilmente de las gotas y quedará atrapado en los intersticios del material depositado.
- Los defectos superficiales presentes en el sustrato o desarrollados durante el proceso de crecimiento de la película, son acentuados a medida que mayor cantidad de material se deposita.

3.1.3.2. Espectroscopía Visible de las Películas

Los espectros de transmisión en el rango visible han sido realizados en el espectrofotómetro Optometrics 325.

La figura 3.5 muestra las modulaciones de la transmitancia para películas delgadas de óxido de níquel preparadas de una solución acuosa acidulada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,06M, y depositadas con el mismo tiempo pero a diferentes temperaturas. Se puede observar que las cuatro curvas obtenidas no presentan picos máximos ni mínimos y que el aumento de temperatura está asociado al aumento del porcentaje de transmitancia. Así la película obtenida a la temperatura más baja (295°C), muestra los menores valores de porcentaje de transmitancia, mientras la depositada a la temperatura más alta presentan los máximos valores.

Se observó que el óxido de níquel depositado a más de 460°C , es transparente y con una ligera coloración verdosa. Por otro lado las películas depositadas a temperaturas menores muestran una coloración oscura, por lo cual en los espectros se observa una disminución de los valores de su transmitancia.

La figura 3.6 muestra los espectro de transmisión para el caso de películas obtenidas de soluciones acuosa-aciduladas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de diferentes concentraciones. Se puede observar que el aumento de los valores del porcentaje de transmitancia está asociado a la disminución de la concentración de la solución. La película preparada de una solución 0,005M muestra los valores máximos de transmitancia (84%). El comportamiento inverso presenta la película obtenida de una solución 0,9M, que tienen su máximo porcentaje de transmitancia a 55%.

Esto se puede explicar considerando que las películas preparadas de soluciones diluidas presentan superficies más homogéneas (con respecto a las preparadas de soluciones más concentradas), por lo tanto no producen mucha dispersión de la radiación incidente y sus valores de transmitancia son mayores. En el caso de las películas preparadas de soluciones de mayor concentración, presentan superficies muy irregulares y la dispersión de la radiación es mucho mayor, por lo que los valores de transmitancia disminuye notoriamente.

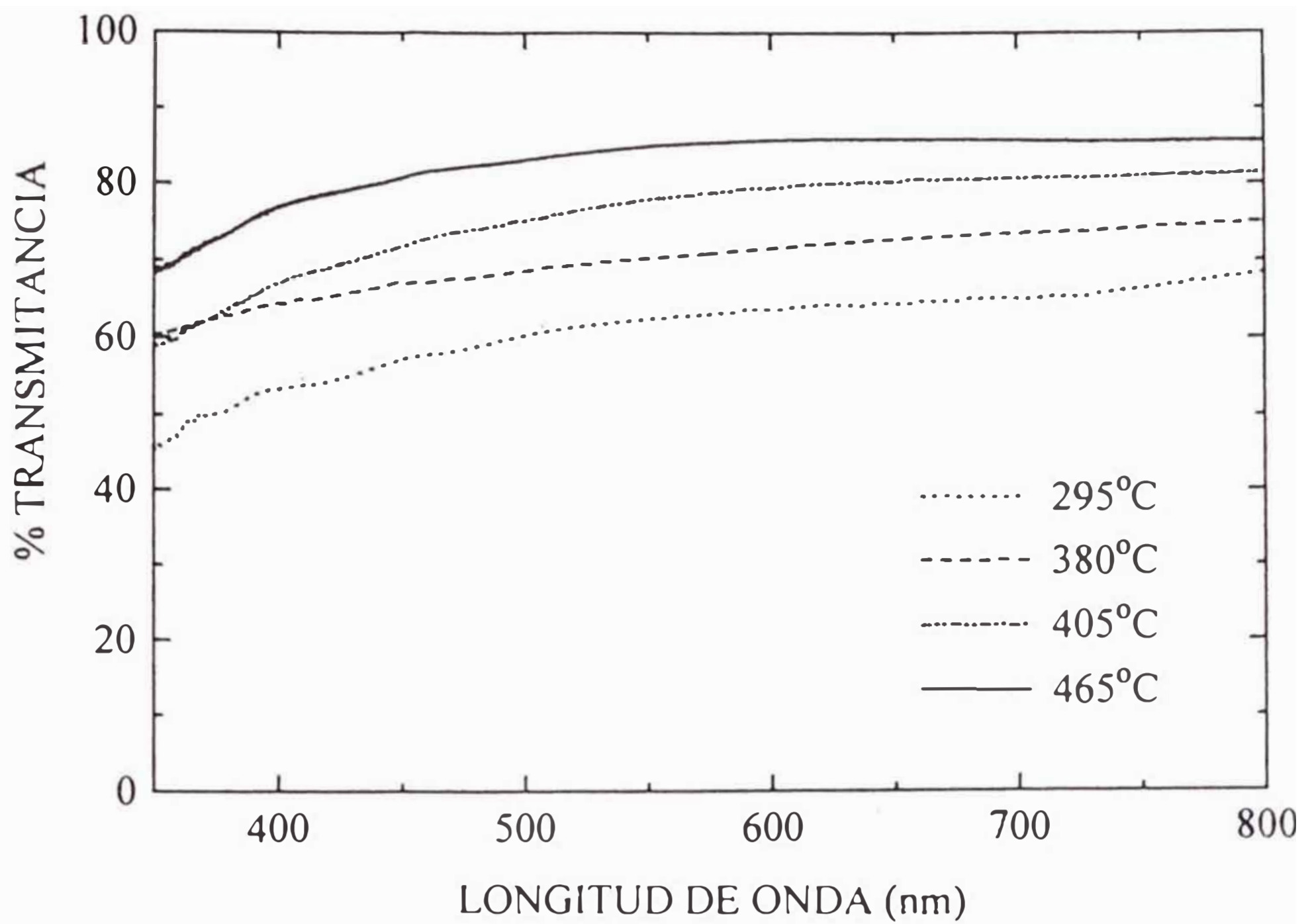


Figura 3.5. Espectros de transmisión visible de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico, de una solución acuosa acidulada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 0,06M, a diferentes temperaturas del sustrato.

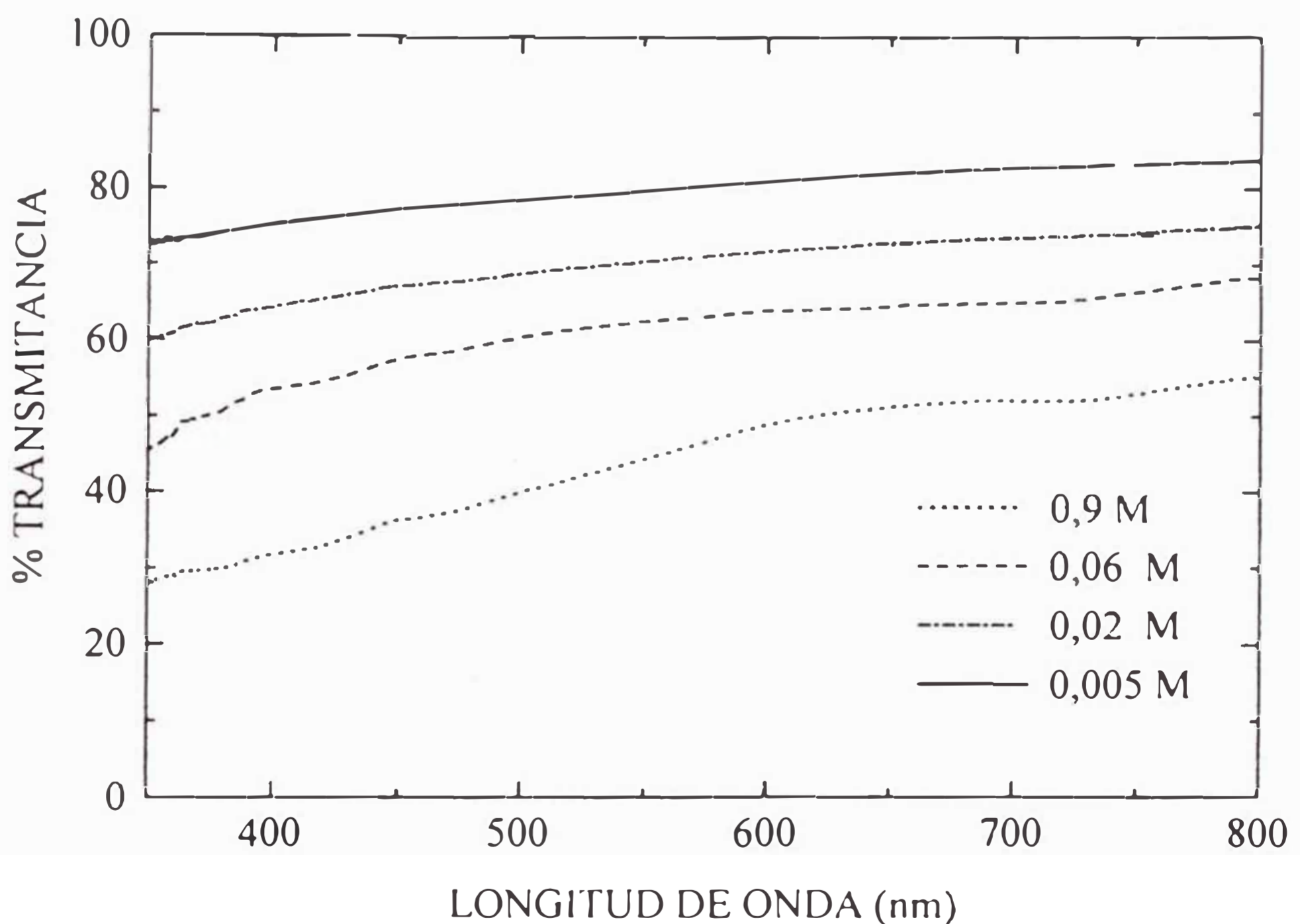


Figura 3.6. Espectros de transmisión visible de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico, a una temperatura del sustrato de 320°C, partiendo de soluciones acuosas aciduladas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones.

3.1.4. Influencia del Solvente en el Depósito Pirolítico

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a las pruebas realizadas para obtener películas delgadas de óxido de níquel partiendo de diferentes soluciones, pero empleando las mismas condiciones de depósito pirolítico, las cuales son indicadas en la tabla 3.4.

3.1.4.1. Espectroscopía Visible de las Soluciones

Las mediciones de transmitancia en el rango visible se realizaron en el espectrofotómetro Optometric 325 y empleando una celda de cuarzo de 10 mm de recorrido óptico.

La figura 3.7 muestra los espectros de transmitancia en el rango visible para las soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleando como solventes agua, alcohol y amoníaco. Todas las soluciones son de concentración 0,06 M.

El espectro de la solución en agua corresponde al complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, que muestra dos bandas de absorción, una de ellas a 392 nm y otra a 690 nm, la cual presentan desdoblamiento. En términos de la Teoría del Campo Cristalino estas transiciones corresponden $3A_{2g}-3T_{2g}$ y $3A_{2g}-3T_{1g}$ respectivamente; en cuanto al desdoblamiento, este se explica por el acoplamiento espín-órbita de los estados $3T_{1g}(F)$ y $1E_g$ (Cotton and Wilkinson, 1993). La curva correspondiente a la solución en alcohol posee un perfil similar al que presenta la solución acuosa, y esto es porque el complejo que se forma es el mismo, pero los ligandos *acuo* generan un campo cristalino más débil debido a la afinidad de estos con las moléculas del solventes. Por ello el espectro correspondiente a la solución alcohólica está desplazado hacia longitudes de onda mayores.

El espectro de la solución en amoníaco corresponde al $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, y muestra dos bandas absorción máxima a 365 y 588 nm. Este complejo posee simetría octaédrica y no presenta distorsión, por lo cual las bandas no muestran desdoblamiento.

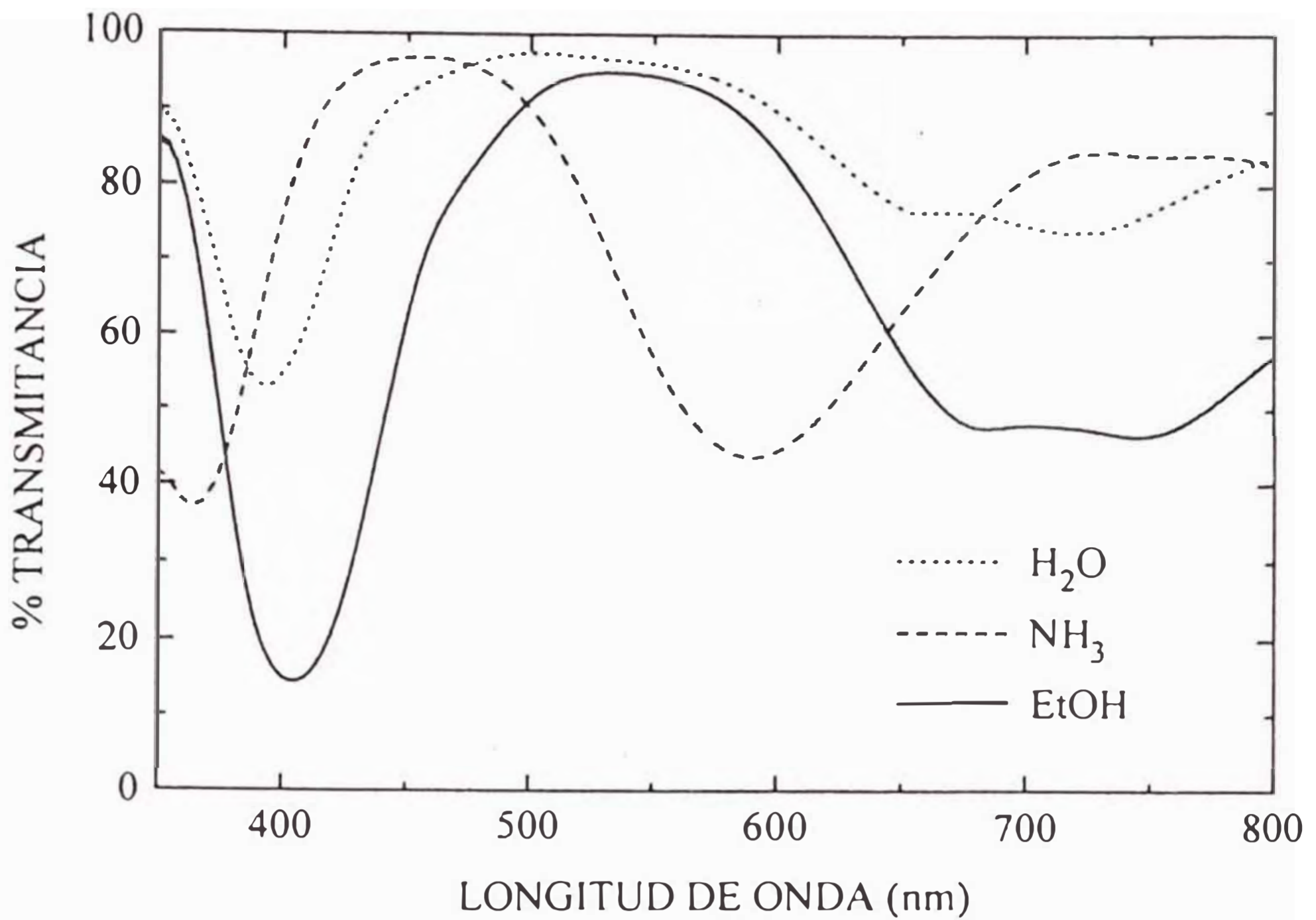


Figura 3.7. Espectros de transmisión visible de las soluciones de $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleando diferentes solventes. La concentración de las soluciones es 0,06M.

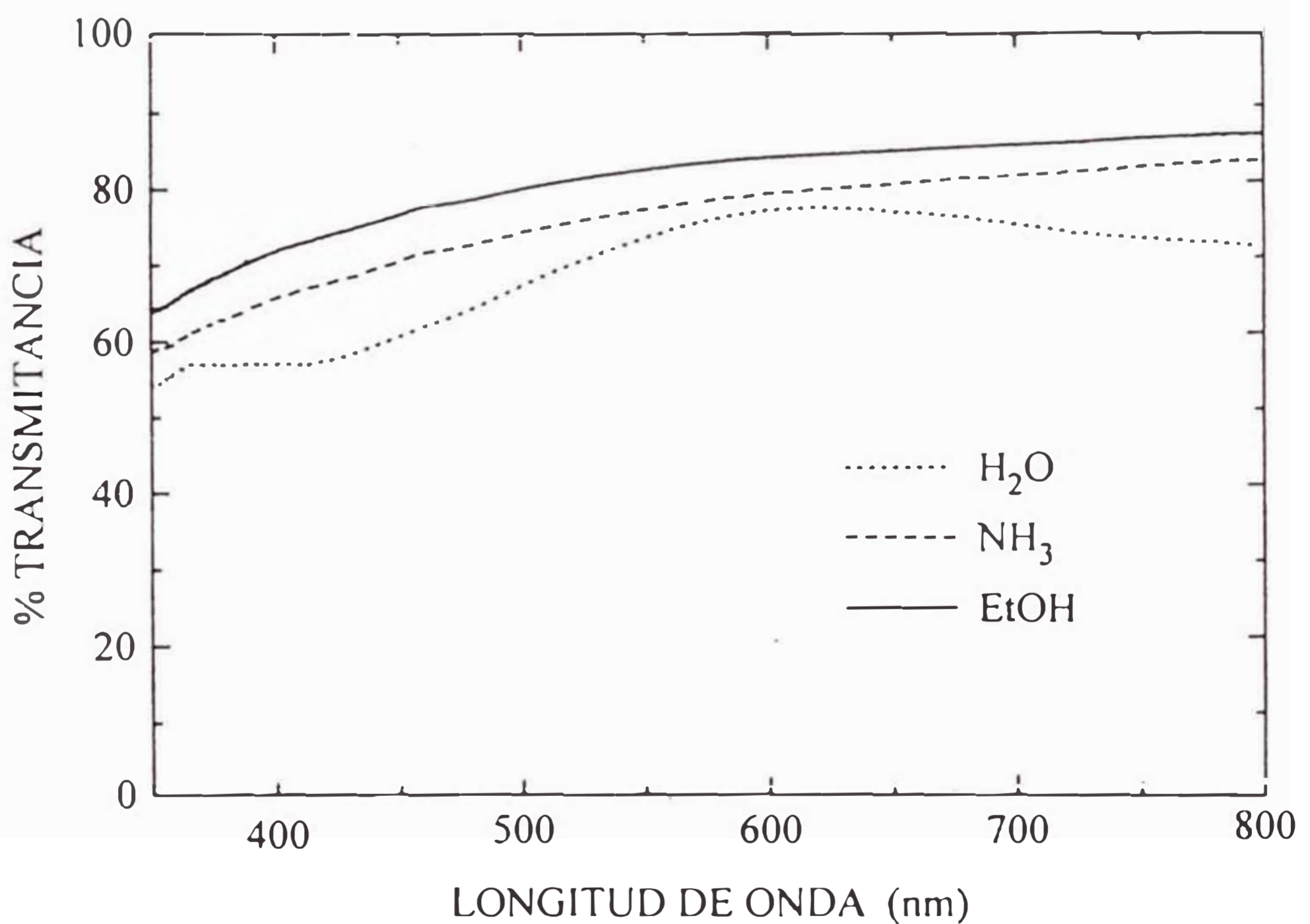


Figura 3.8. Espectros de transmisión visible de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico, a una temperatura del sustrato de 320°C , partiendo de diferentes soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 0,06 M.

3.1.4.2. Espectroscopía Visible de las Películas Preparadas de Diferentes Soluciones

Los espectros de transmitancia en el rango visible para las películas delgadas de óxido de níquel, empleando como solventes agua, amoníaco y alcohol, son mostrados en la figura 3.8.

Se puede observar que la película preparada de la solución acuosa muestra los menores valores del porcentaje de transmitancia, su máximo valor es 76%, y se presenta a 600 nm. Las películas preparadas de soluciones de amoníaco y alcohol muestran valores para el porcentaje de transmitancia de 82 y 87% respectivamente, estos valores se observan en el límite del espectro a 800 nm.

Se puede observar que los valores correspondientes a las películas obtenidas con amoníaco y alcohol no presentan mucha variación, es más, muestran el mismo perfil, además estas películas a simple vista se observan muy homogéneas.

Por otro lado la película obtenida de una solución acuosa muestra valores de transmitancia menores, y además muestra algunos picos de interferencia. Esta película si muestra un apariencia rugosa a simple vista.

3.1.4.3. Caracterización Estructural de las Películas

Las películas delgadas de óxido de níquel preparadas de diferentes solventes según las condiciones indicadas, también han sido estudiadas por difracción de Rayos X. La figura 3.9 muestra los resultados obtenidos para las películas preparadas de soluciones en amoníaco y alcohol; se puede observar que se presentan dos picos en $37,27^\circ$ y $43,29^\circ$ que son atribuidos a los planos (111) y (200) del NiO cúbico.

La película preparada de una solución acuosa muestra tres picos, dos de los cuales coinciden con los ángulos anteriores, y un tercer pico (muy pequeño) a $62,91^\circ$ correspondiente al plano (220) del NiO cúbico.

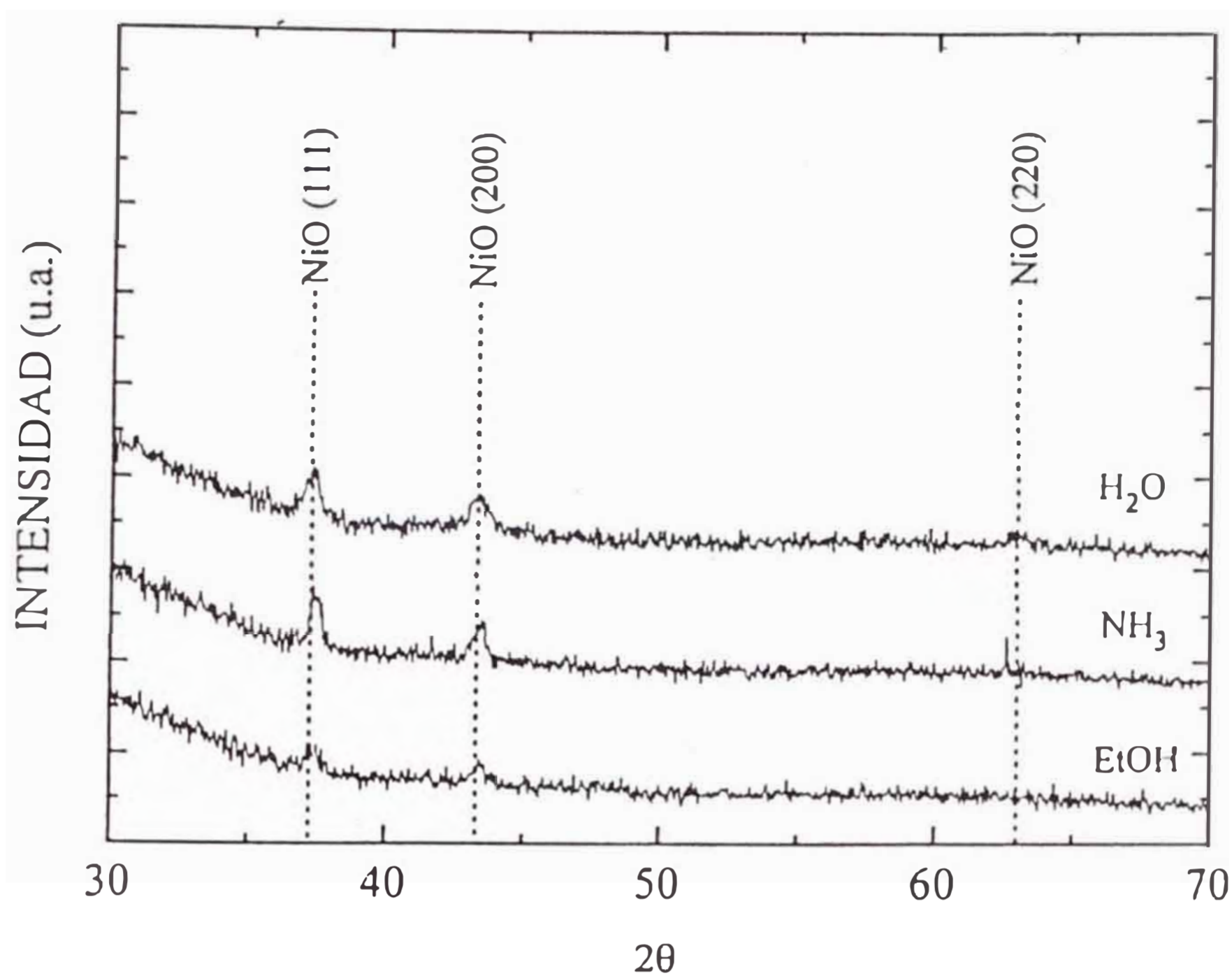


Figura 3.9. Difractograma de Rayos X de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por la técnica del rociado pirolítico con diferentes solventes. Se indican los índices (hkl) correspondientes al NiO cúbico.

El tamaño de grano, calculado según la expresión (2.6), para las películas preparadas de soluciones en amoníaco y alcohol es 30 nm, y para la película obtenida de una solución acuosa es 25 nm.

De esta serie de difractogramas se puede decir que la estructura de las películas obtenidas de diferentes solventes presentan básicamente la misma estructura, que corresponde a la forma cúbica del óxido de níquel.

3.1.5. Películas Preparadas de Soluciones Alcohólicas

Los datos mostrados a continuación corresponden a las películas preparadas de soluciones de Ni(NO₃)₂·6H₂O en alcohol absoluto, las condiciones del depósito pirolítico son las mostradas en la tabla 3.5.

3.1.5.1. Determinación del Espesor de las Películas Delgadas por Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

Esta técnica ha sido utilizada para determinar los espesores de las películas delgadas preparadas a diferentes temperaturas partiendo de una solución de concentración 0,06 M, y durante 1 hora de rociado pirolítico. La figura 3.10 muestra los espectros de Retrodispersión de Rutherford de estas películas.

El cálculo de los espesores mostrados se ha realizado según las expresiones 2.2, 2.3 y 2.4. Los resultados son mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de los espesores de las películas delgadas de óxido de níquel, determinados por RBS.

Temperatura de Depósito Pirolítico (°C)	Espesor de la Película (nm)
295	15,3
340	18,4
365	21,1
425	39,5

Como se puede observar a mayor temperatura de depósito pirolítico, el espesor de la película aumenta. Ello debido a que la reacción de descomposición química del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para formar el NiO , desarrolla más rápidamente a temperaturas altas.

3.1.5.2. Caracterización Estructural

Esta sección esta dedicada a la presentación de los resultados estructurales obtenidos para las películas delgadas de óxido de níquel preparadas de soluciones alcohólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, según las condiciones indicadas.

Difracción de Rayos X

Las películas preparadas de una solución alcohólica de concentración 0,06 M, durante una hora, a diferentes temperaturas de depósito pirolítico, han sido analizadas por difracción de rayos X. La figura 3.11 muestra los resultados obtenidos. Se puede observar que las películas preparadas a 255 y 295 °C, presentan una estructura amorfa (no se observan picos). A partir de la película depositada a 340 °C se presentan dos picos en los ángulos 37,27° y 43,29°, atribuidos al NiO cúbico a los planos (111) y (200) respectivamente.

Es notorio que a mayor temperatura de depósito pirolítico, la intensidad del pico de difracción aumenta. Lo cual muestra el incremento del carácter cristalino de las películas asociado a la temperatura.

El cálculo del tamaño de grano (según la expresión 2.6) para la película depositada a 425°C es 30 nm y para las obtenidas a 295 y 365 °C están en el orden de 20 nm.

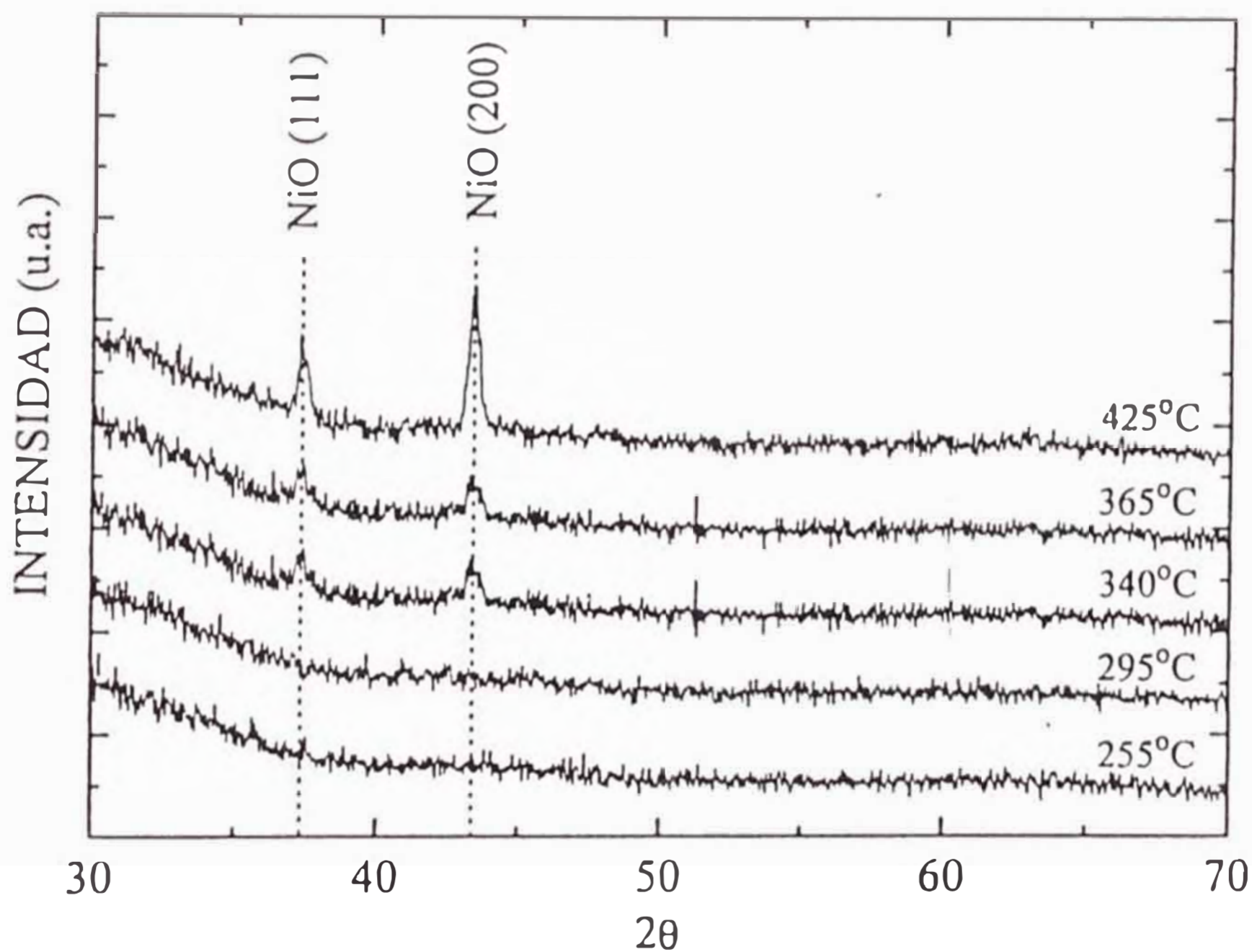


Figura 3.11. Difractogramas de rayos X de las películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico a diferentes temperaturas. Se puede apreciar como el aumento de temperatura esta asociado al aumento de la cristalinidad del NiO cúbico.

Microscopía Electrónica

Los análisis de microscopía electrónica se han realizado en el Microscopio Electrónico Jeol 1200 CX (cuya sección transversal se muestra en la sección 2.5.3), operado a 120 keV, y empleando los modos de campo brillante y difracción.

Las muestras de las películas fueron desprendidas de los sustratos de vidrio por medio de ataque químico con una solución de ácido fluorídrico al 10%, después fueron enjuagadas dos veces con agua tridestilada y finalmente se recogieron sobre rejillas de cobre de 100 mesh.

La figura 3.12 muestra las micrografías de las películas delgadas de óxido de níquel preparadas de soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en alcohol absoluto de concentración 0,06 M, depositadas en una hora, a las temperaturas 295, 365 y 425°C.

En la película depositada a 295 °C (micrografía a), se observan granos de formas predominantemente ovaladas, su tamaño está en el orden de 15 nm. Los bordes de los granos no están muy bien definidos, pero puede distinguirse como se unen para dar origen a otros de mayor tamaño (aprox. 50 nm), en los cuales aún se notan los contornos de los granos pequeños que los originan. Las zonas que tienen poco material se observan como lugares claros, y los intersticios de los granos (zonas en las que no se encuentra material), se presentan como lugares blancos. También se distinguen zonas muy oscuras, correspondientes a lugares donde se encuentra mayor cantidad de material.

La película preparada a 365 °C (micrografía b) muestra granos ovalados de bordes definidos. Las zonas más brillantes, están en menor proporción que las zonas oscuras, además se observan muy pocos lugares donde no se ha depositado material. Muchos de los granos están unidos por sus contornos. El tamaño de los granos está en el orden de 20 nm.

En la película obtenida a 425 °C (micrografía c) se pueden distinguir granos con bordes muy bien definidos, de formas ovaladas. La unión de los granos por

los bordes no es tan notoria, como en los casos de las películas preparadas a temperaturas menores. La película está conformada por granos que se depositan unos sobre otros. El tamaño de los granos está en el orden de 30 nm.

Claramente se puede observar como los granos toman formas más definidas cuando las películas se obtienen a temperaturas altas.

La determinación de las estructuras para películas obtenidas a diferentes temperaturas también se ha realizado empleando el modo difracción en microscopía electrónica.

La figura 3.13 muestra los patrones de difracción de electrones para películas preparadas a 255° C (patrón a), 340° C (patrón b) y 425° C (patrón c). La película preparada a menor temperatura produce anillos, que corresponden a la estructura cúbica del NiO, los anillos presentan continuidad; a diferencia de los anillos producidos por las películas preparadas a mayor temperatura, en los cuales se pueden distinguirse algunos puntos que presentan mayor intensidad. Estos anillos también corresponden a la estructura cúbica del NiO. Esto esta asociado al aumento de cristalinidad del material con relación al aumento de temperatura. Por ello a temperaturas bajas se observan sólo anillos que pueden corresponder a una fase policristalina inmersa en una fase amorfa del óxido de níquel. Mientras que a temperaturas altas se observan patrones conformados predominantemente por puntos, esto debido a que el carácter cristalino de la película aumenta con la temperatura.

3.1.5.3. Espectroscopía Visible de las Películas

La figura 3.14 muestra los espectros de transmitancia en el rango visible de las películas delgadas de óxido de níquel preparadas de una solución de concentración 0,06 M, durante una hora, empleando diferentes temperaturas de depósito pirolítico. Se puede observar que el aumento de transmitancia esta asociado al incremento de temperatura.

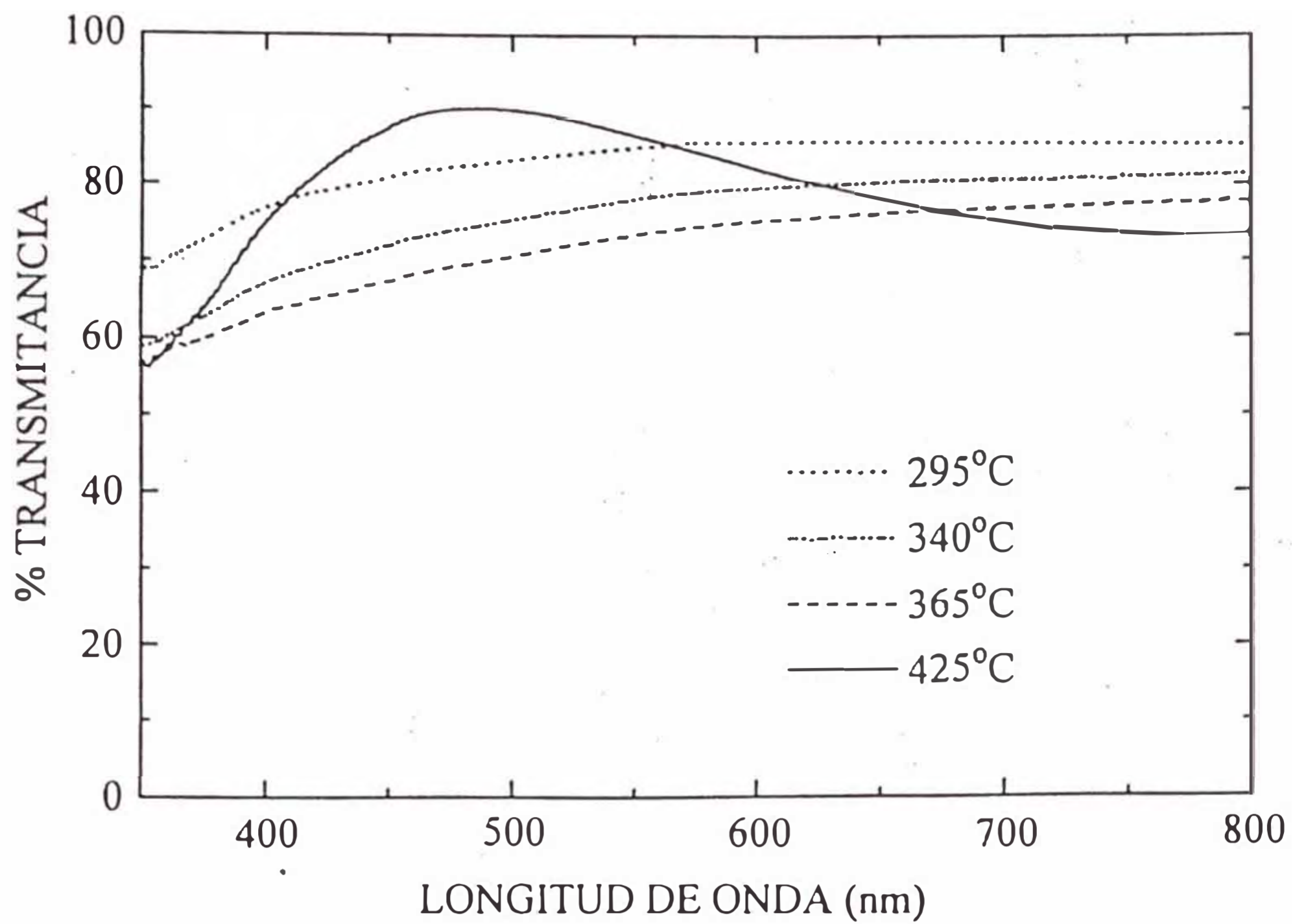


Figura 3.14. Espectros de transmisión visible de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico de una solución alcohólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,06 M, durante 1 hora; depositadas a diferentes temperaturas.

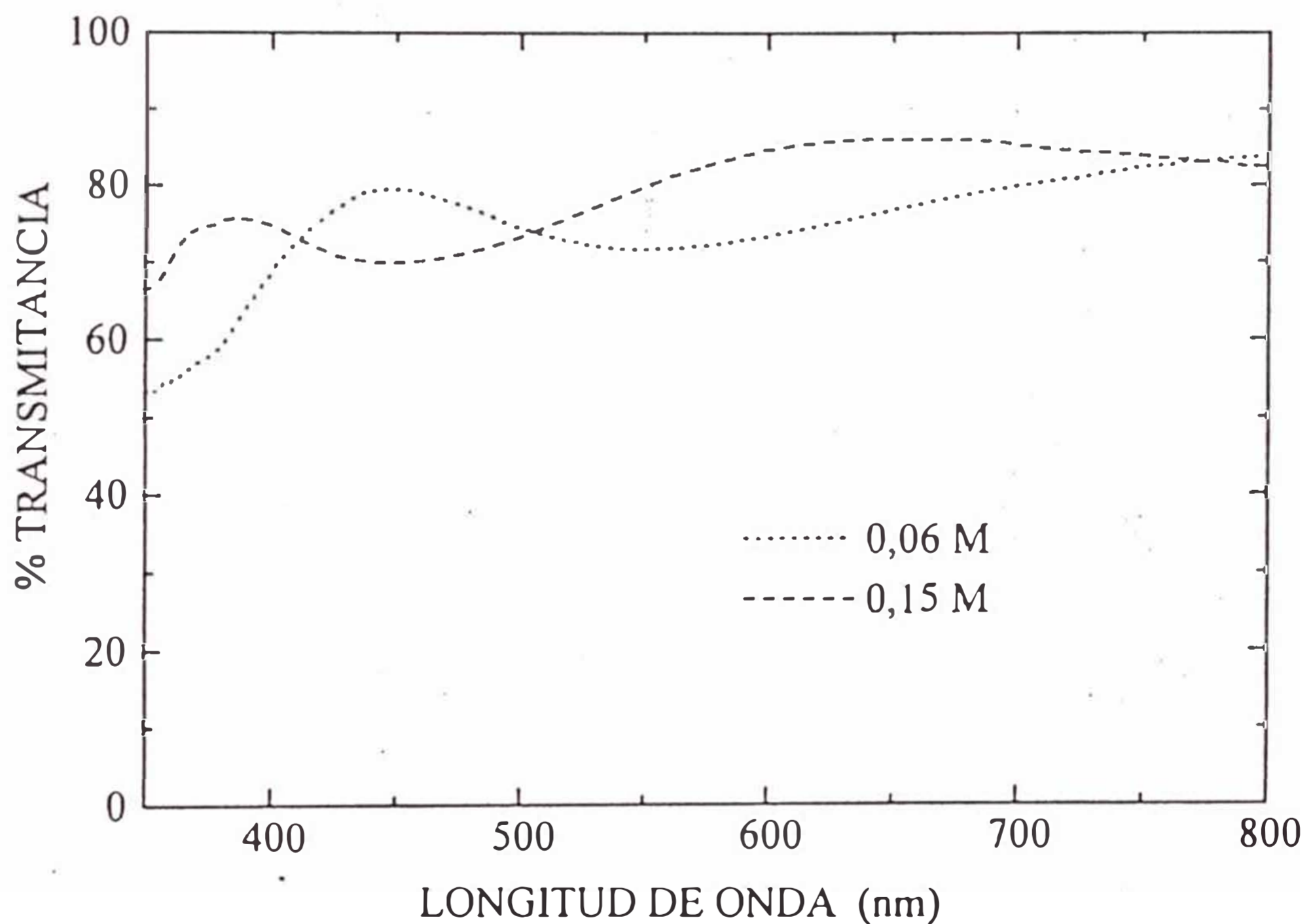


Figura 3.15. Espectros de transmisión visible de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico, a 360°C y durante 3 horas. Partiendo de soluciones alcohólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de diferentes concentraciones

Esto se puede explicar de manera análoga a lo expuesto para el caso de las películas preparadas de soluciones acuosas. Es decir, a menores temperaturas se obtienen menores valores de transmitancia debido a que el compuesto corresponde a una forma del óxido de níquel no estequiométrico que posee coloración oscura. Mientras que para temperaturas altas se obtiene la forma estequiométrica de este óxido, la cual es verde y se observa en la película, transparente y con una tonalidad ligeramente verdosa.

Las películas obtenidas hasta 365 °C no muestran picos de interferencia, a diferencia de la película obtenida a 425 °C que presenta un pico de interferencia, ello debido a que posee mayor espesor que las demás películas.

La figura 3.15 presenta los espectros de películas depositadas a 360 °C, durante 3 horas, partiendo de soluciones de concentraciones 0,06 y 0,15 M. Se puede observar que ambos espectros muestran el mismo perfil, pero la película obtenida de la solución de mayor concentración presenta un corrimiento hacia longitudes de onda mayores. Esto se explica porque a mayor concentración de la solución se obtienen mayores espesores del recubrimiento delgado.

3.2. Caracterización de las Películas Delgadas de Óxido de Níquel sometidas a Procesos Electrocrómicos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para caracterizar el comportamiento electrocrómico de las películas delgadas de óxido de níquel sometidas a procesos de *aclaramiento-oscorecimiento*. Las películas fueron depositadas sobre sustratos recubiertos con películas conductoras de óxido de indio dopado con estaño (ITO), partiendo de soluciones alcohólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las condiciones de preparación de las películas por la técnica de rociado pirolítico son las descritas en la tabla 3.5. Los resultados están agrupados en tres secciones:

- el estudio electroquímico
- la espectroscopía visible, y
- el análisis morfológico y estructural.

3.2.1. Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica de las películas delgadas de óxido de níquel se realizó en una celda electroquímica compuesta de tres electrodos, tal como se muestra en la sección 2.7. Como *contra electrodo* se ha utilizado una placa de platino, que en la celda tiene un área efectiva de $2,15 \text{ cm}^2$. Como *electrodo de referencia* se utilizó un electrodo de calomel saturado que está conectado a la celda por medio de un capilar de Luggin. Y como *electrodo de trabajo* se colocó la película delgada de óxido de níquel que ha sido depositada sobre un sustrato de vidrio de 1 cm^2 pre-recubierto de una capa conductora de ITO. El electrolito empleado fue KOH 1M. Para caracterizar el comportamiento electroquímico de las películas se empleó la voltametría cíclica. Estas medidas se realizaron en un potenciostato Wenking modelo Pos 73. La medida de la variación de la transmitancia in-situ se realizó con un láser He-Ne que tiene una longitud de onda de 632,8 nm. Para esta medida, el 100 % de transmitancia se consideró a aquella que corresponde al sistema de la celda electroquímica sin la película (celda + electrolito), y el 0% para cuando el detector no recibe radiación.

El rango de potencial analizado fue desde -600 mV a 650 mV (respecto al electrodo de calomel saturado), a una velocidad de 20 mV/s. El primer ciclo voltamétrico se comenzó en el rango negativo o zona catódica, en el cual se produce la reducción de la película por la inserción de iones al material. La figura 3.16 muestra la voltametría y la transmitancia in-situ (asociada al ciclo voltamétrico número 200), de una película delgada de óxido de níquel depositada pirolíticamente a una temperatura de 360 °C, a partir de una solución alcohólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,25 M, y durante un

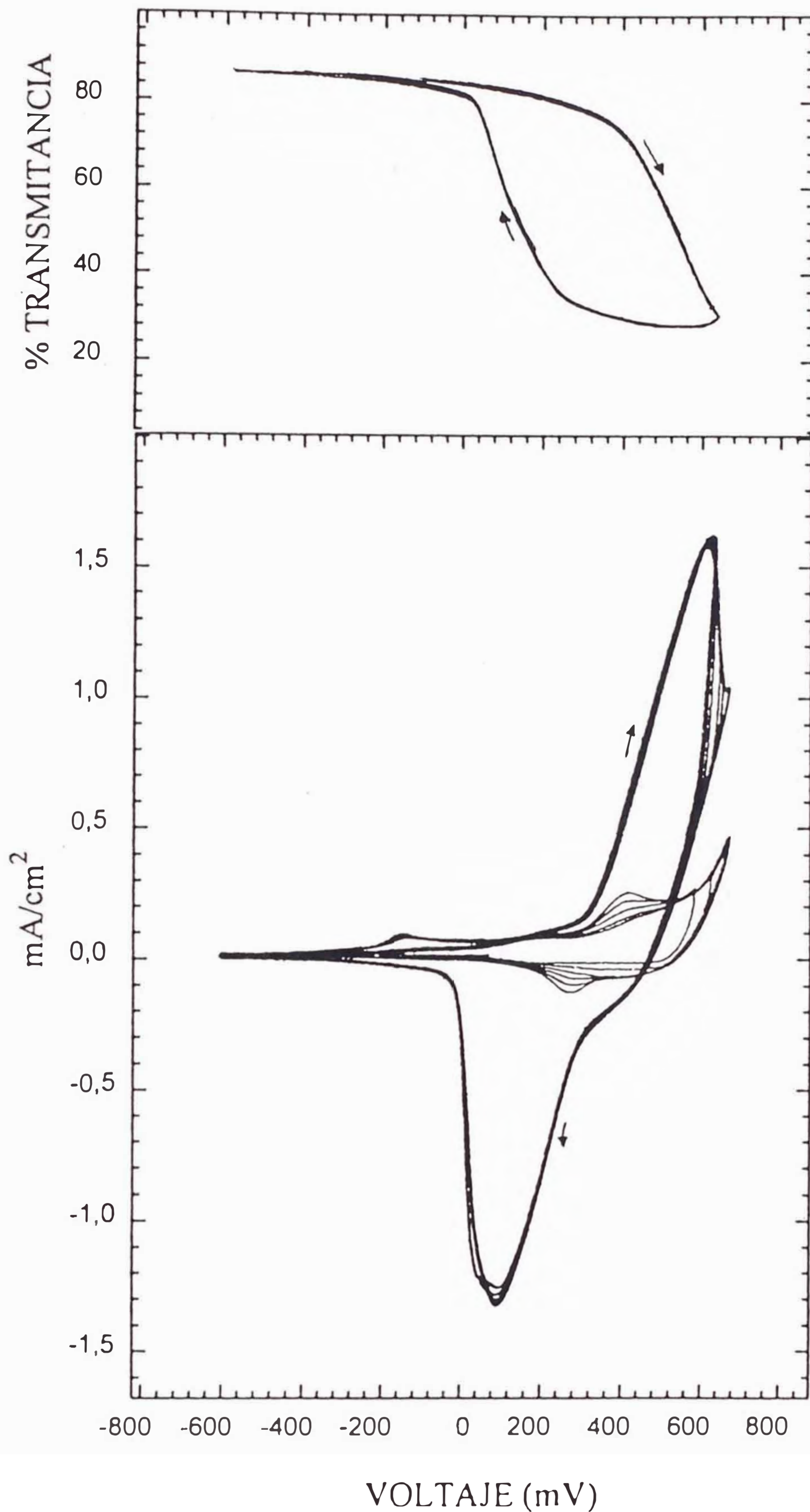


Figura 3.16. Voltagrama asociado a la transmitancia in-situ de una película delgada de óxido de níquel preparada por rociado pirolítico, partiendo de una solución alcohólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,25 M (360°C / 3 horas). El barrido se realizó a una velocidad de 20 mV/s. La muestra posee un área de 1 cm^2 , y el electrolito empleado fue KOH 1M.

tiempo de 3 horas. Se puede observar que el primer recorrido en dirección del potencial positivo o zona anódica (en el cual se produce la oxidación del material), se desarrollan tres pequeños picos. El pico que aparece a menor potencial (0,15 V) es atribuido a la formación del α -NiOOH y el que le sigue, a la formación del γ -NiOOH (0,4 V) (Schrebler et al. 1978). El pico que se encuentra a un extremo, a mayor potencial positivo (0,65 V), corresponde al inicio de la evolución de oxígeno proveniente de la descomposición del electrolito. Se puede observar que el segundo y el tercer ciclo voltamétrico han tenido un pequeño incremento en el límite del potencial positivo (hasta 700 mV), por lo cual el pico correspondiente a la formación o evolución de oxígeno se hace más notorio. En el retorno o recorrido en la dirección negativa se desarrolla inicialmente un pequeño pico, atribuido a la formación del γ -Ni(OH)₂. Después de 200 ciclos se observa la presencia de sólo dos picos en dirección del potencial positivo, uno muy pequeño correspondiente a la formación del α -NiOOH (-0,15 V), y otro muy notorio correspondiente a la formación del β -NiOOH (0,62 V). Y en dirección del potencial negativo, también se pueden observar dos picos, el correspondiente a la formación del β -Ni(OH)₂ (0,40 V), y el producido por la formación del γ -Ni(OH)₂ (0,1 V).

Se puede observar, como a mayor cantidad de ciclos, el pequeño pico correspondiente a la evolución de oxígeno ya no se observa, debido a que el pico de la formación del β -NiOOH lo apantalla.

Con mayor número de ciclos el pico catódico se desdobra debido a la reducción de las especies formadas durante el recorrido anódico, estas pueden ser dos formas de la estructura β -Ni(OH)₂ (Schrebler Guzman, 1987).

En este nivel el comportamiento voltamétrico de la película es estable. Es notorio como el desarrollo de la propiedad electrocrómica esta asociada al progreso de las reacciones electroquímicas que se producen en la película delgada.

Cuando la película muestra un comportamiento estable la máxima transmitancia obtenida para la longitud de onda utilizada en el análisis (632,8 nm), es de 85%, y el valor mínimo corresponde a 25%, así la variación de la transmitancia total (ΔT) es de 60%. La eficiencia electrocrómica puede ser calculada de la figura 3.17, empleando la expresión 2.7, y se obtiene un valor de $40 \text{ cm}^2/\text{C}$.

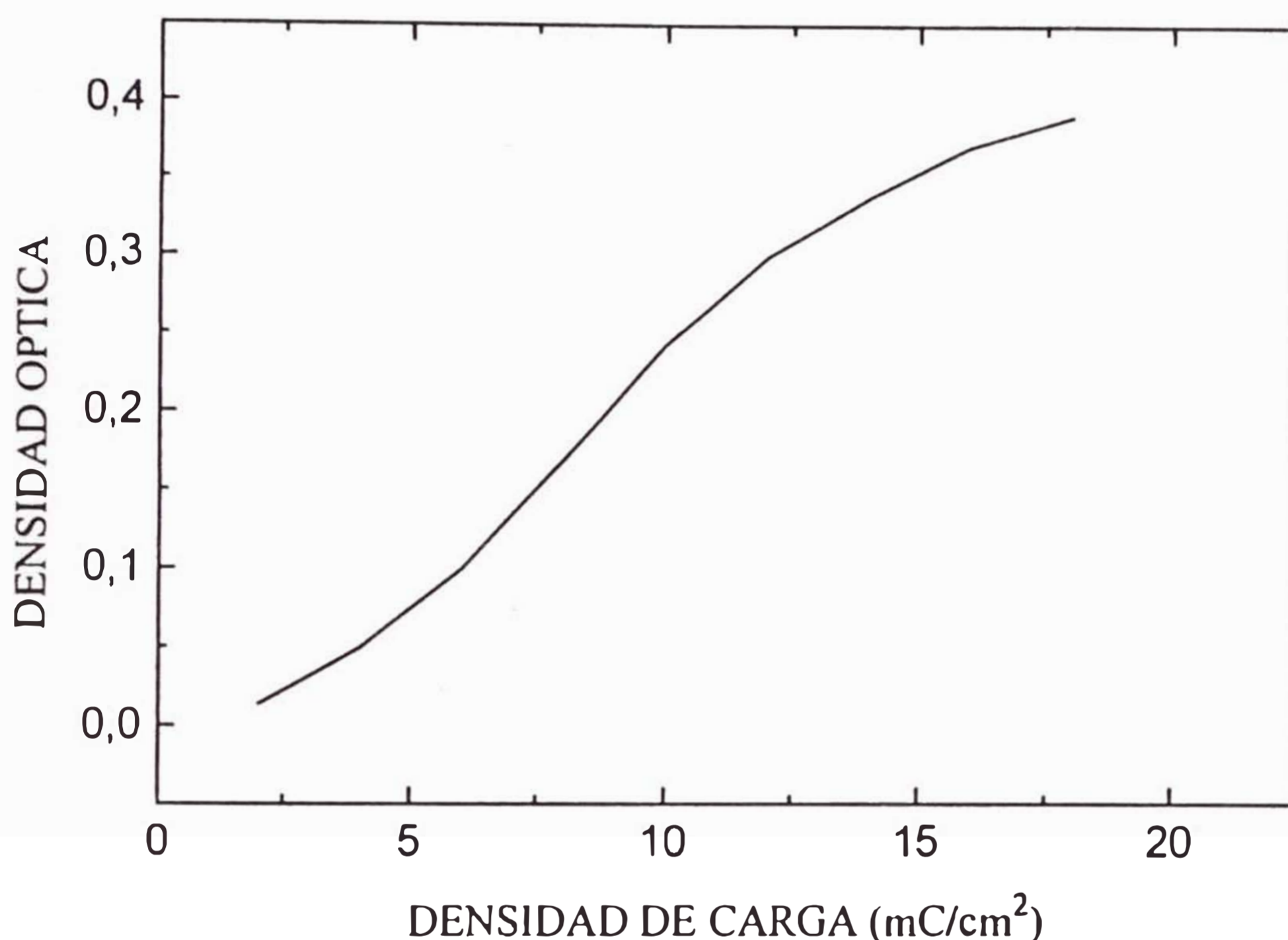


Figura 3.17. Densidad óptica en función de la carga extraída por unidad de área de una película delgada de óxido de níquel. La muestra y las condiciones experimentales son los mismos de la figura 3.16.

El proceso de cambio de coloración esta asociado al de inserción de carga, como se muestra en la figura 3.18, que muestra la voltametría asociada a la transmitancia in-situ, evaluada para diferentes límites positivos de potencial. Con los datos obtenidos en la figura 3.18 se puede calcular la dependencia entre cantidad de carga insertada y ΔT (figura 3.19), como se puede observar se obtiene una relación proporcional entre el aumento de carga insertada y la variación del porcentaje de transmitancia. Sometiendo la película a diferentes velocidades de barrido de potencial, se obtiene la gráfica mostrada en la figura

3.20. Esta nos permite hacer unos cálculos aproximados que nos den una idea del tipo de reacción de se produce en la película. Así en la figura 3.21 se muestra la dependencia de la corriente catódica vs. la $V^{1/2}$ de barrido de potencial. Como se puede observar, se obtiene un comportamiento muy cercano al lineal lo que podría significar que la inserción/extracción de iones es un proceso predominantemente reversible (Greef, 1985).

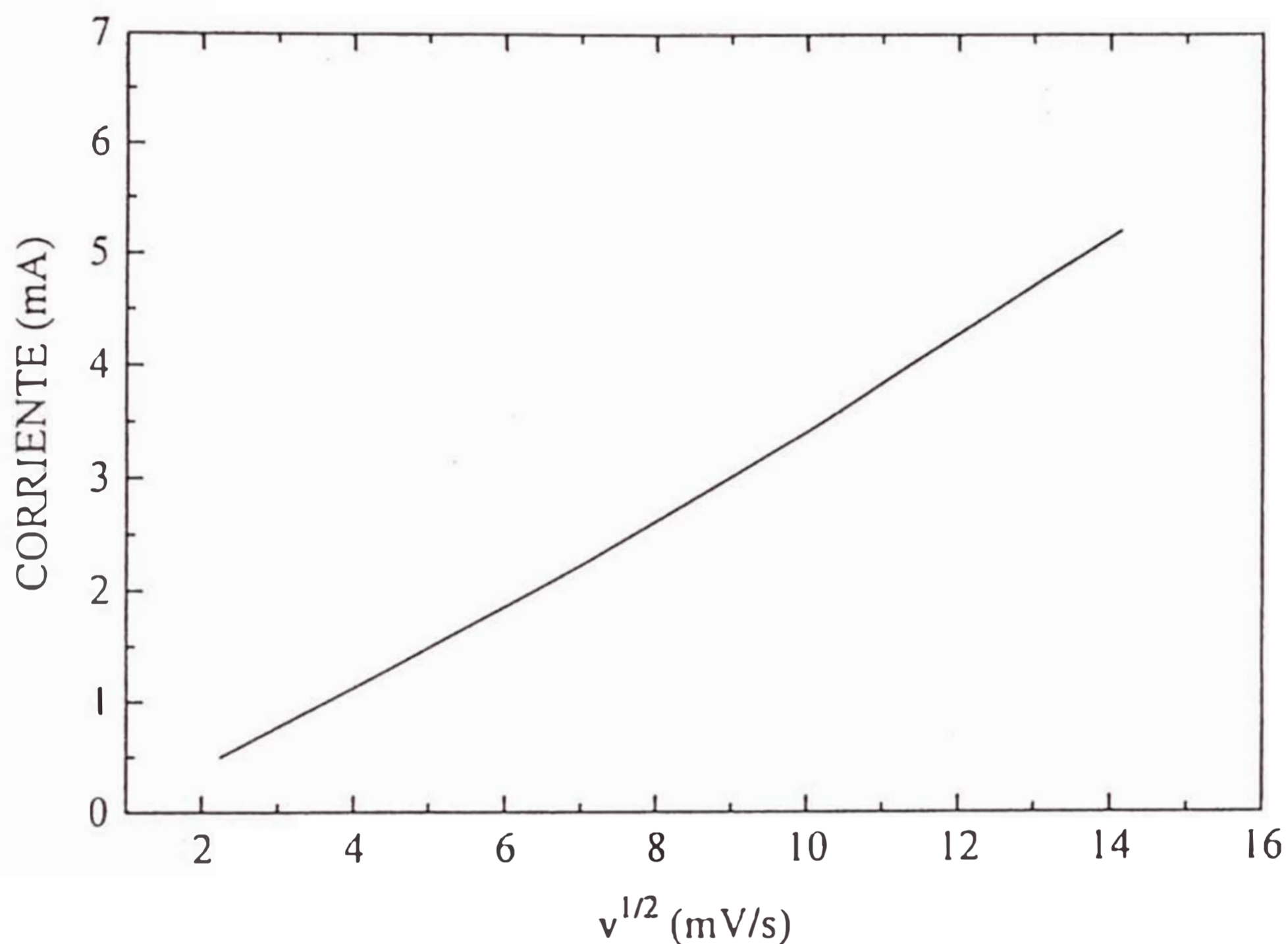


Figura 3.21. Dependencia de la corriente con la $V^{1/2}$ correspondiente a la película delgada de óxido de níquel analizada en la figura 3.16.

Finalmente, después que la película ha sido sometida a 3500 ciclos voltamétricos o electrocromáticos, se obtiene un comportamiento electroquímico como el mostrado en la figura 3.22. Del voltograma se obtiene que, en la dirección anódica se siguen formando el α -NiOOH y el β -NiOOH; y en el recorrido catódico se observan los picos correspondientes a la reducción de las especies oxidadas, formándose el γ -Ni(OH)₂ y el β -Ni(OH)₂ respectivamente.

Pero cabe resaltar que el pico correspondiente a la reducción del β -NiOOH ha crecido, lo que indica que mayores cantidades de esta especie van formándose a medida que la película delgada va siendo sometida a mayor número de ciclos voltamétricos, por ello esta especie se asocia a los procesos de envejecimiento del óxido de níquel (Schrebler Guzmán et al. 1978). Además con respecto a las propiedades electrocrómicas se observa que experimentan un claro deterioro: la transmitancia en el estado oxidado se tiene un valor de 18% (menor que en el estado estable), mientras en el estado reducido se tiene un valor de 48% (también de menor valor que en el estado estable), siendo el ΔT de 30%.

3.2.2. Espectroscopía Visible

La figura 3.23 muestra la modulación de la transmitancia en el rango visible para una película, la cual se encuentra en su comportamiento estable, en los estados claro y oscuro. Cada espectro fue tomado después de 5 minutos de retirada la muestra de la celda electroquímica; en ese intervalo de tiempo la película se enjuagó con agua tridestilada y se dejó escurrir el agua hasta que la película quede seca. La variación de coloración de la película es percibida a simple vista como se puede observar en la figura 3.24, en donde además también se muestran los componentes de la celda electroquímica empleada.

La película depositada es incolora y ese estado es el que presenta en el estado transparente durante los procesos electrocrómicos.

Se observa en la figura que el estado transparente no varía apreciablemente en el rango visible (aparte de las modulaciones por interferencia), sin embargo el estado oscuro crece paulatinamente de 30% ($\lambda = 400$ nm) hasta 55% ($\lambda = 800$ nm), de modo que el electrocromismo disminuye a medida que aumenta λ , yendo de un $\Delta T \sim 50\%$ hasta 15%.

3.2.3. Caracterización Morfológica y Estructural

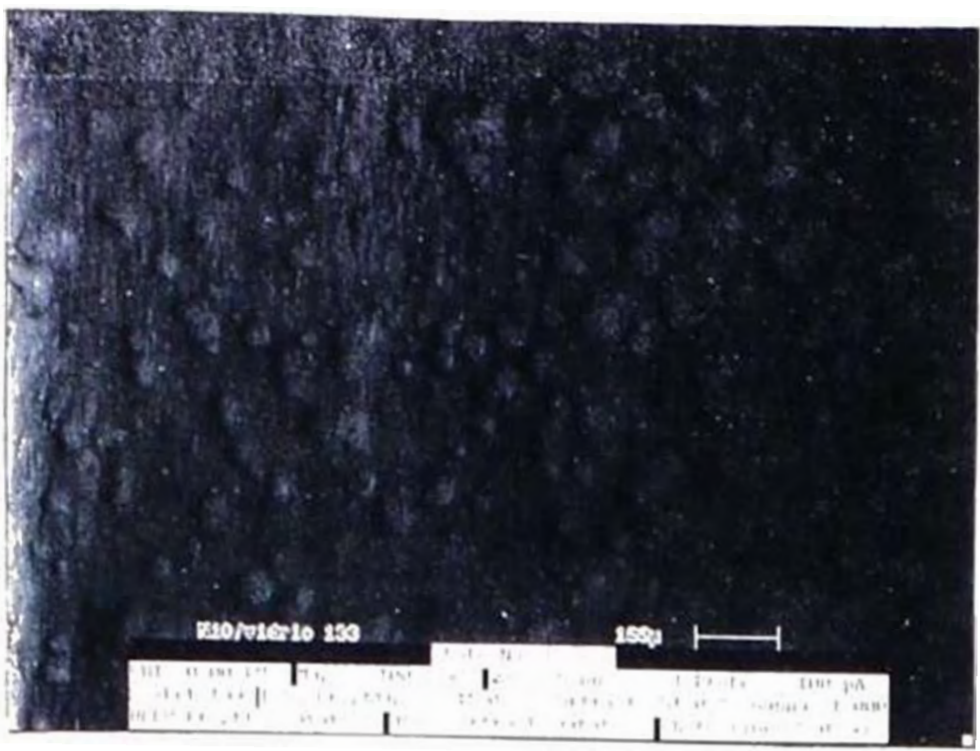
Para analizar los cambios estructurales y morfológicos de las películas delgadas del óxido de níquel que han sido sometidas a procesos electrocrómicos se han empleado la microscopía óptica, la microscopía electrónica (de transmisión y de barrido), y la difracción de rayos X,

Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido

Con ayuda del microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido se ha podido seguir los cambios superficiales de una película de óxido de níquel cuando ésta es sometida a procesos electrocrómicos. Con el microscopio óptico se ha empleado la luz transmitida, por lo que en las fotografías las zonas oscuras corresponden a los lugares en los que la película tiene mayor material depositado, o si la película está en su estado oxidado, a las zonas de mayor oscurecimiento. Por otro lado, las zonas más claras, corresponden a los lugares en los que la película tiene menor cantidad de material; o si la película está en su estado oxidado, a las zonas que toman menor coloración.

En la figura 3.25, **a** muestra la micrografía por microscopía electrónica de barrido (SEM), de la superficie de una película *como se deposita*, es decir sin haber tenido aún ningún tratamiento electroquímico. Se pueden observar agregados cristalinos circulares que sobresalen y que tienen un diámetro del orden de 10 μm . Una fotografía realizada en el microscopio óptico correspondiente a la misma zona, se muestra en **b**, donde se puede observar una superficie predominantemente homogénea con irregularidades circulares del mismo orden (10 μm). Con este resultado se puede apreciar como la micrografía de SEM presenta mayores detalles superficiales que no se pueden observar, o son captados muy difícilmente con el microscopio óptico. Estas irregularidades circulares deben corresponder al impacto de las gotas.

La foto **c** corresponde a la micrografía con el microscopio óptico del estado claro (cuando el óxido de níquel es sometido a potenciales negativos y los iones

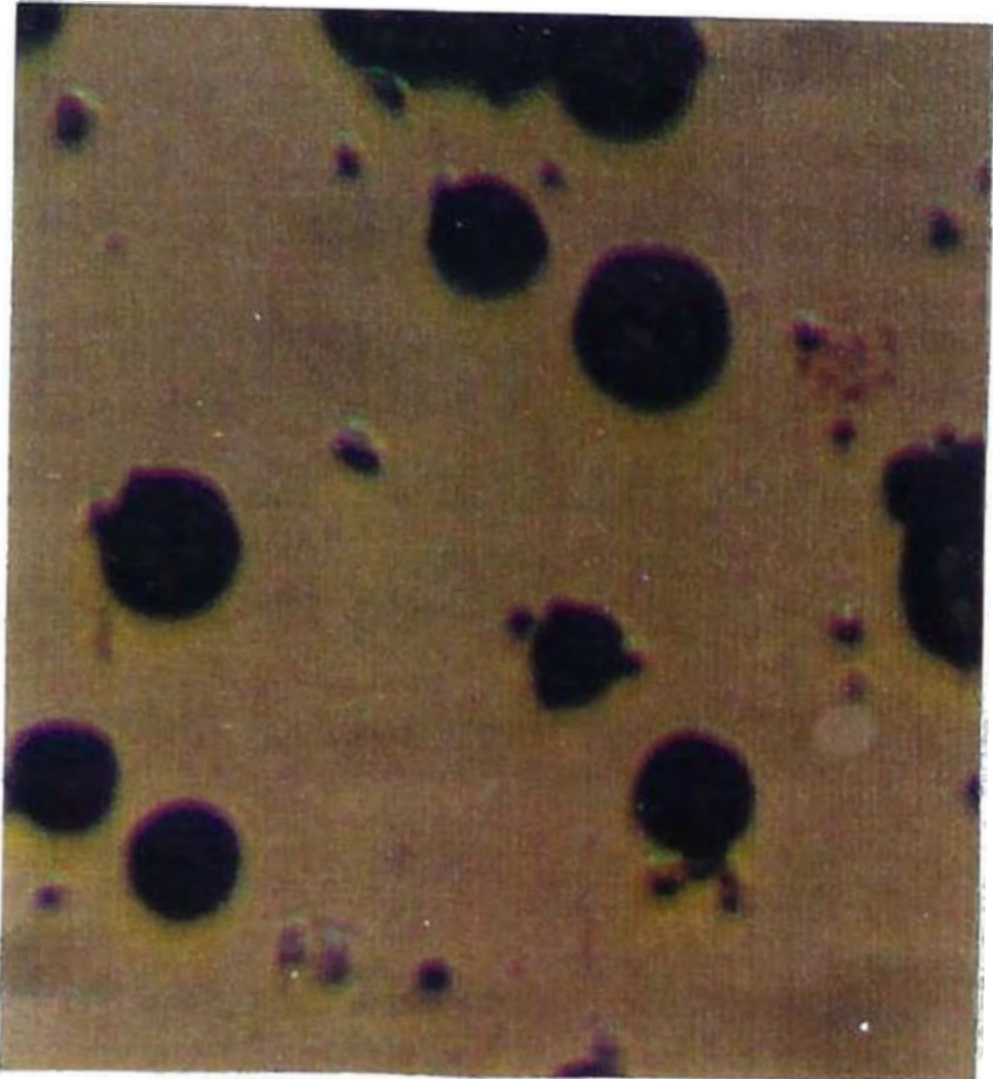


a

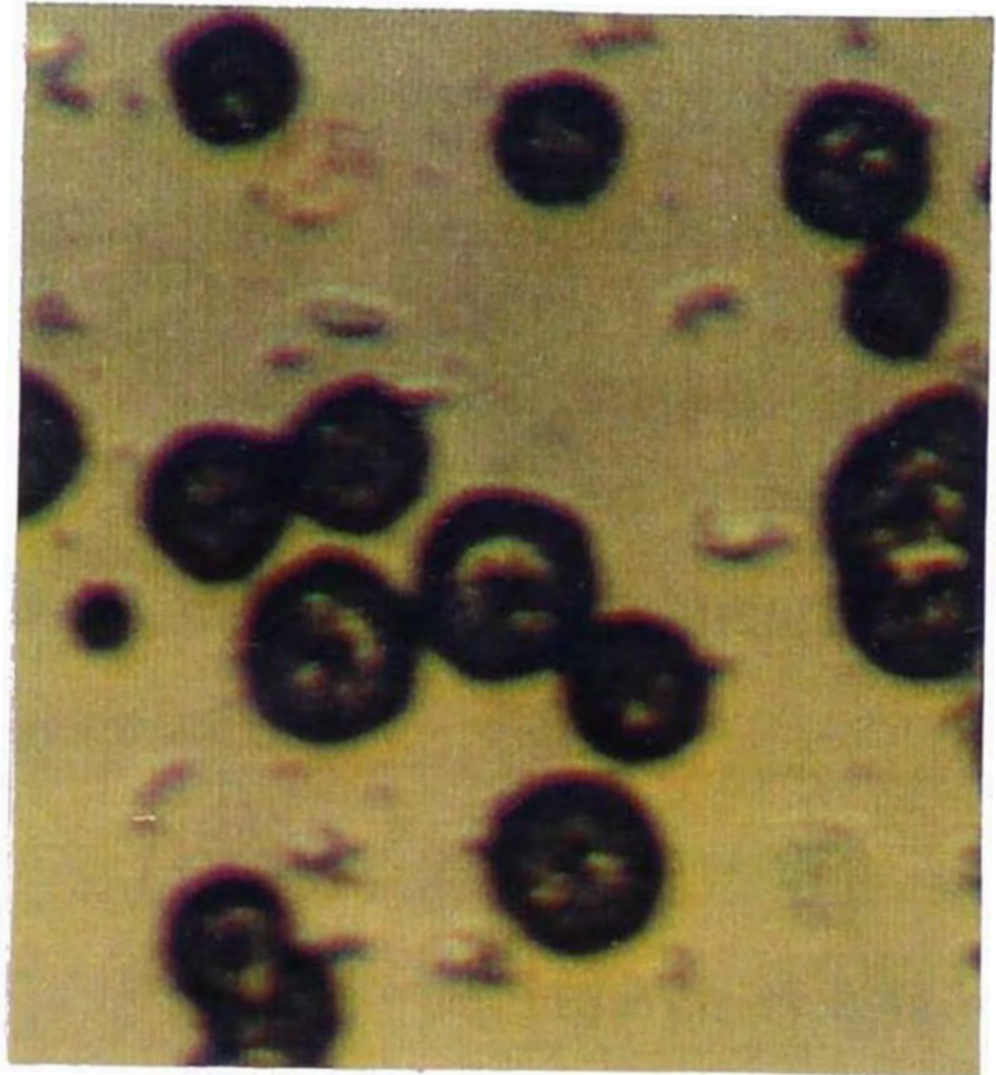


b

10 um



10 um



d

10 um



10 um

e



10 um

f

Figura 3.25. Micrografía de SEM (a) y fotografías con el microscopio de luz de una película delgada de óxido de níquel para diferentes números de ciclos de *aclaramiento-oscurecimiento*. a y b corresponden a la película *como se deposita*. c y d a 1000 y 1600 ciclos respectivamente. e y f al estado claro y oscuro después que la película fue sometida a 3500 ciclos.

ingresan al material) de una película después que ha tenido 1000 ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento*. Se puede observar como algunas zonas, correspondientes a los defectos circulares, continúan oscuras; mientras el resto del material a perdido su coloración. Estas reacciones irreversibles pueden explicarse considerando que las zonas defectuosas originan que el campo eléctrico aplicado no se distribuya homogéneamente en el material, lo cual ocasiona que los iones que se intercalan en el proceso electrocrómico, no se difundan uniformemente, y se concentren en las zonas superficiales defectuosas, donde el campo eléctrico es mayor; lo cual ocasiona un mayor desarrollo de la reacción electroquímica.

Después de 1600 ciclos (foto **d**) y manteniendo la película en el potencial negativo, se puede observar como los defectos circulares han aumentado de diámetro hasta llegar al punto de unirse unos con otros.

Las fotos **e** y **f** corresponden a una película que ha sido sometida a 3500 ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento*. La foto **e** muestra a la película en el estado claro (potencial negativo), y la foto **f**, a la película en el estado oscuro (potencial positivo). Los defectos circulares han crecido al nivel de montarse unos sobre otros. Como se puede observar estas irregularidades circulares van aumentando de tamaño a medida que el número de ciclos electrocrómicos aumenta. También se observa que parte del material se ha desprendido dejando zonas sin película. Esto último se atribuye a la intercalación de los iones durante los proceso electrocrómicos, que no transcurren mediante procesos reversibles

De estos resultados se puede concluir:

- Las gotas de la nube al impactar sobre el sustrato dejan huellas que se presentan como irregularidades circulares superficiales.
- Se desarrollan procesos irreversibles en los bordes de las irregularidades superficiales de las películas delgadas de óxido de níquel. Lo cual origina que el material se quede en su estado oscuro así el potencial que se

imponga sobre este corresponda al ingreso de los iones que producen la decoloración de la película.

- La degradación de las películas esta asociada a los procesos irreversibles que se producen en ella.

Difracción de Rayos X

La figura 3.26 muestra el difractograma de dos películas de óxido de níquel depositadas simultáneamente por rociado pirolítico, por un período de 3 horas, a una temperatura de 360 °C, y partiendo de una solución alcohólica de concentración 0,25 M. El espectro (a) corresponde a una película obtenida sobre vidrio tal *como se deposita*. Se observan tres picos, en los ángulos 37,27°, 43,29° y 63°, atribuidos al NiO cúbico a los planos (111) , (200) y (220) respectivamente. El espectro (b) es de una película depositada sobre ITO, sometida a 2000 ciclos electrocromicos. En este espectro se observa notoriamente como ha aumentado la intensidad del pico a 43,29°. Los demás picos que no corresponden al NiO, son producidos por el ITO. El tamaño de grano para la película ciclada, calculado según la expresión 2.6 es 30 nm.

En la figura 3.27 se tienen un cambio estructural similar al que se observa en la figura 3.26, ambas películas han sido preparadas simultáneamente, por un período de 3 horas, a una temperatura de 360°C, y partiendo de una solución de concentración 0,25 M. El espectro (a) corresponde al difractograma de la película *como se deposita*. Se observa notoriamente un pico a 37,27° , y una pequeña señal en el ángulo 43,29°, correspondientes al NiO cúbico. El espectro (b) presenta el difractograma de una película después de haber sido sometida a 3000 ciclos electrocromicos. Se nota, como en el caso anterior, el crecimiento en intensidad del pico a 43,29° correspondiente al plano (200), además se puede observar como se define la señal para el plano (111). También se observa la aparición de un pequeño pico a 63° atribuido al plano (220) del

(220) del óxido de níquel cubico. El tamaño de grano calculado para la película ciclada es 35 nm.

De estos resultados se puede inferir que los procesos electrocrómicos producen la recristalización del material. Por ello se puede concluir que los procesos de *aclaramiento-oscurecimiento* producen en el NiO pirolítico una recristalización con orientación (200) preferencial, la cual se desarrolla notoriamente después que la película ha tenido varios ciclos electrocrómicos.

Microscopía Electrónica

Las películas sometidas a varios procesos electrocrómicos fueron desprendidas de los sustratos conductores por medio de ataque químico con una solución de ácido fluorhídrico al 10%, enjuagadas con agua tridestilada, y finalmente recogidas con rejillas de cobre de 100 mesh (como se indicó previamente). Las características granulares y estructurales de estas películas fueron comparadas con las características que presentan las películas depositadas simultáneamente sobre vidrio y que no han sido sometidas a ningún proceso.

La figura 3.28 muestra las micrografías tomadas por TEM de dos películas de óxido de níquel preparadas de una solución de concentración 0,06M, por un período de 3 horas, a una temperatura de 330°C. La película *como se deposita* (micrografía a), presenta un crecimiento granular, el tamaño de grano está en el rango de 25 nm. Los granos presentan formas ovaladas, y se encuentran montados unos sobre otros. Se observan zonas oscuras de gran tamaño (~500 nm) producidas probablemente por capas superpuestas del mismo material. La película sometida a varios procesos electrocrómicos (micrografía b) muestra también una estructura granular, con granos de formas ovaladas. De manera similar al caso anterior, se observan zonas muy oscuras producidas probablemente por capas montadas de la misma película. Lo que es notorio en este caso es que el tamaño de los granos es del orden de 15 nm. Como se puede observar los granos se han reducido al 60% de su tamaño inicial

La figura 3.29, como el caso anterior, muestra dos películas depositadas simultáneamente, partiendo de una solución 0,25 M, obtenidas en un período de 3 horas, a 360 °C. La película *como se deposita* (micrografía a) presenta granos del orden de 20 nm. Y la película después de tener 2000 ciclos electrocrómicos (micrografía b) presenta granos de 13 nm, que también corresponde a la disminución del tamaño de grano de la película ciclada.

De estos resultados se puede concluir que los procesos de *aclaramiento-oscorecimiento* están asociados la disminución del tamaño de grano. Ello probablemente debido a que los procesos de difusión de los iones ocurren preferentemente en los intersticios de los granos, y los bordes de estos juegan un papel importante en los procesos electrocrómicos.

También se empleó la microscopía electrónica de transmisión en el modo difracción para determinar la estructura de las películas antes y después de ser sometidas a procesos electrocrómicos. La figura 3.30, muestra los patrones de difracción de las películas mostradas en la figura 3.29. (a) corresponde a la película *como se deposita* y (b) a la película después de 2000 ciclos electrocrómicos. Ambas estructuras están de acuerdo con la estructura cúbica del NiO.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se discutirán los resultados más importantes obtenidos durante todo este trabajo; ellos están agrupado en dos partes:

- Evaluación de la estructura de las películas de NiO en relación a los parámetros de preparación mediante la técnica de Rociado Pirolítico, y su influencia en los procesos electrocrómicos.
- Una propuesta del proceso de degradación de las películas delgadas de NiO pirolíticamente depositadas, cuando ellas son sometidas a numerosos ciclos electrocrómicos.

4.1. Estructura del Óxido de Níquel y los Procesos Electrocrómicos

Estructura del Óxido de Níquel

Las películas delgadas de hidróxido y óxido de níquel han sido ampliamente estudiadas (Mitra et al, 1989; Yu and Lampert, 1989; Estrada, 1990; Conell, 1992; Passerini and Scrosati, 1994; Kitao, 1994; entre otros), pero aún no se conoce con certeza cuál es el mecanismo que explica los procesos de oxidación y reducción que producen los cambios en las propiedades ópticas del material.

Como se ha mencionado, por medio de la técnica de sputtering se obtienen principalmente películas de óxido de níquel (a diferencia de las técnicas electroquímicas con las que se obtienen películas de hidróxido de níquel). Por ello para la presente discusión se va a tomar de manera especial como referencia los resultados obtenidos para el NiO producido por sputtering, obviamente sin dejar de considerar las explicaciones que se proponen para las películas preparadas por otras técnicas. Con toda esta información voy a complementar la explicación de los procesos que pueden ocurrir durante el crecimiento de las películas delgadas de óxido de níquel obtenidas por rociado pirolítico, y durante la evaluación de sus propiedades electrocrómicas.

Empleando la microscopía óptica, se ha encontrado que la morfología de las películas varía notoriamente cuando se emplean diferentes solventes; ello básicamente podría ser debido a los diferentes puntos de ebullición de estos. Cuando se emplean solventes con puntos de ebullición relativamente altos, como el caso del agua, por ejemplo, este solvente no se desprende de la sal con facilidad, y al impactar el aerosol sobre el sustrato puede quedar el agua atrapada en forma de vapor entre los intersticios del material depositado (figura 3.4.). Este vapor después se libera debido al exceso de presión que se produce por el efecto de la temperatura. Un diagrama de este proceso se presenta en la figura 4.1.

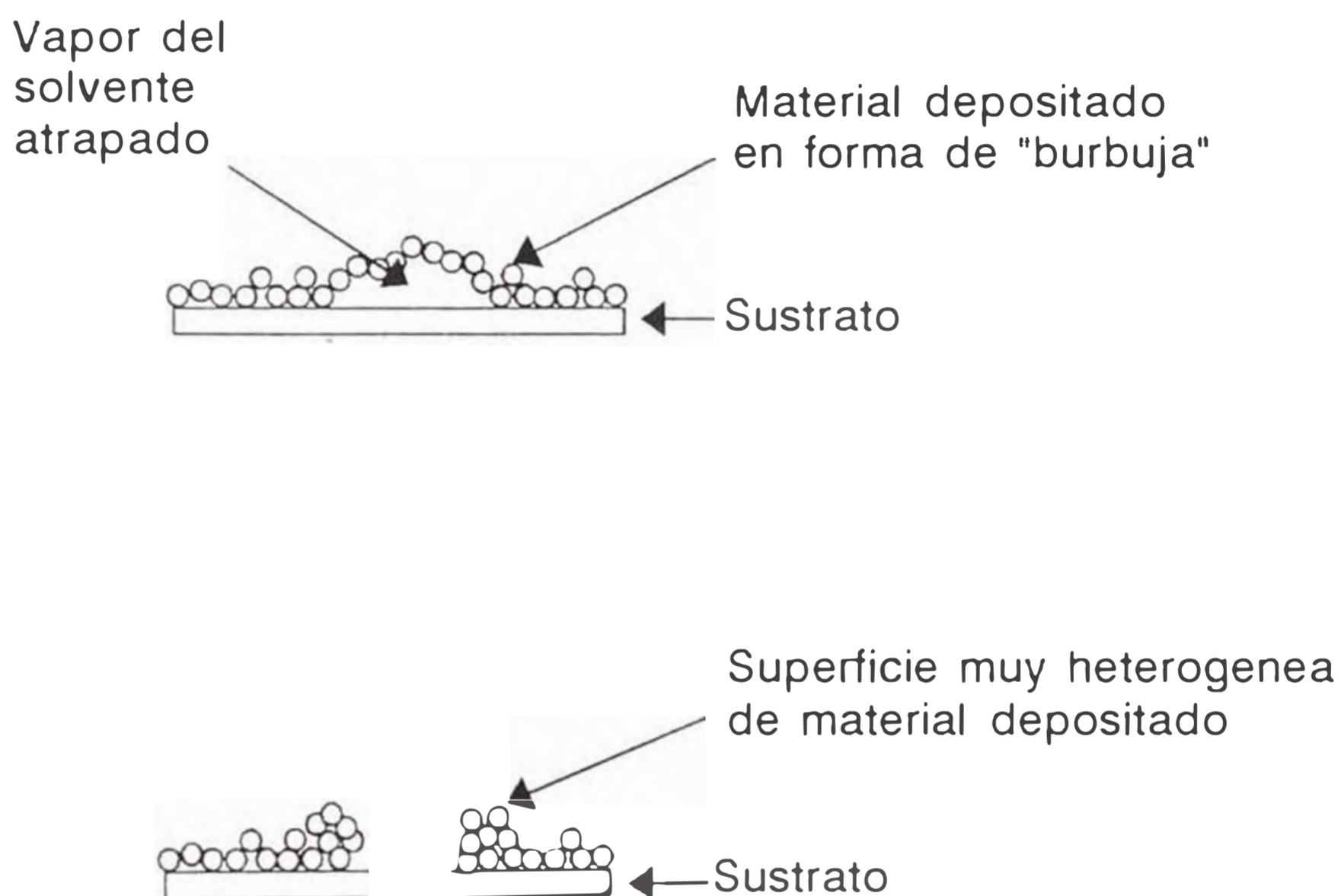


Figura 4.1. Diagrama de la formación de las películas delgadas de óxido de níquel empleando soluciones acuosas. Se puede observar como el vapor del solvente atrapado genera unas “burbujas” que después se rompen dejando huellas de sus bordes, obteniéndose superficies muy heterogéneas.

Esto no se observa en el caso de trabajar con solventes que poseen puntos de ebullición bajos respecto al agua, como en los casos del hidróxido de amonio y el alcohol. A diferencia de la apariencia de las películas depositadas usando

soluciones acuosas (que muestran superficies muy irregulares), las superficies obtenidas usando soluciones de alcohol y amoníaco acuoso, muestran irregularidades circulares muy simétricas que sobresalen de una superficie homogénea de material depositado. Estas irregularidades superficiales no pueden ser resueltas con el microscopio óptico, pero sí con ayuda del microscopio electrónico de barrido (figura 3.25). En general podemos decir que en estos casos la poca rugosidad superficial se debe a que el solvente es prácticamente evaporado antes de llegar al sustrato, de modo que existe poca posibilidad que quede atrapado dentro de la sal, produciéndose una reacción completa sin interferencia del solvente.

Con respecto a la estructura cristalina de las películas, y de los resultados obtenidos en este trabajo por difracción de rayos X y difracción de electrones, se puede decir que el material depositado de las soluciones alcohólicas corresponde a la forma cúbica de óxido de níquel, tipo cloruro de sodio. Esto está de acuerdo con la coloración de la película y los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos de la sal de nitrato de níquel (figura 3.1), donde se muestra que una forma del óxido de níquel se produce a partir de los 400°C y se mantiene estable hasta los 800°C. Sin embargo se sabe que la formación del NiO estequiométrico a las condiciones del análisis termogravimétrico (átmosfera de nitrógeno y teniendo como compuesto de partida la sal sólida), se presentan a los 1000°C (Jarzebski, 1973); por lo que hay que considerar que las gotas se encuentran en diferentes condiciones, las cuales favorecen la formación del óxido estequiométrico, debido a que la atmosfera es más oxidante (el gas de arrastre es el aire) además se requiere menos energía para separar las moléculas debido a que estas se encuentran en solución; es decir las condiciones termodinámicas para la formación del óxido de níquel estequiométrico en el sistema de pulverización son más favorables que en el caso del análisis termogravimétrico.

Los estudios realizados para las películas depositadas por sputtering, reportan la existencia de una mezcla de dos fases, una correspondiente al estado de oxidación

+2 del níquel, y otra al estado de oxidación +3, a esta fase se le atribuye la coloración grisácea que presentan las películas antes de ser sometidas a algún proceso electrocrómico (Estrada, 1990). Además esta fase dispersa podría actuar como centros de color en los procesos de intercambio, debido a que la forma cúbica del NiO no presenta electrocromismo, porque la estructura compacta del arreglo cristalino no facilita los procesos de intercambio iónico (Schöllhorn, 1987) que ocurren durante los fenómenos electrocrómicos.

Adicionalmente mencionaremos que se tiene evidencia, que óxidos como el FeO, CuO, ZnO, NiO entre otros, tienden a presentar desórdenes estructurales que producen en ellos conductividad por defecto de electrones o lo que se llama tipo-p. Estos desórdenes estructurales están predominantemente ubicados en los bordes de los granos, en donde se tiene exceso de oxígeno. Estos tipos de defectos se dice que son de carácter bidimensional (Rickert, 1982).

Con estos antecedentes es razonable proponer que aunque no se tenga datos experimentales explícitos que muestran la presencia del Ni₂O₃, no se debe descartar la existencia de esta fase en las películas delgadas de óxido de níquel depositadas por rociado pirolítico; sobre todo tomando en cuenta que esta fase probablemente se encontraría predominantemente en los contornos de los granos. Por otro lado la presencia de esta fase no estaría en gran porcentaje ya que no se observó en las películas la coloración grisácea característica, de modo que la fase predominante sería la forma cúbica del NiO. Pero una buena representación de la fórmula del compuesto que se obtiene podría estar dada por NiO_x.

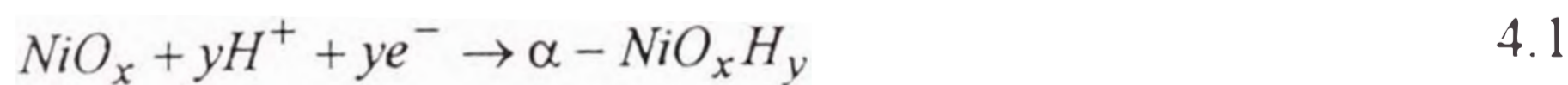
Proceso Electrocrómico

De los estudios realizados previamente (Yu and Lampert, 1989; Estrada, 1990) se tiene evidencia que los cambios en las propiedades ópticas de las películas de óxido de níquel ocurren por la inserción de iones H⁺. En las películas obtenidas por electrodeposición se plantea la presencia de moléculas de agua en la estructura del

hidróxido. Pero se tienen pruebas que los procesos electrocrómicos no están necesariamente asociados a las moléculas de agua en la estructura de la película. Así, en el caso de las películas preparadas por sputtering y evaluadas en electrolitos orgánicos ($LiClO_4$ + carbonato de propileno), en atmósferas de nitrógeno, en donde la inserción/extracción de la especie iónica es el Li^+ , muestran un buen comportamiento electrocrómico sin tener moléculas de agua en el medio (Passerini and Scrosati, 1994). Por ello para el caso de las películas preparadas por sputtering se plantean reacciones electrocrómicas sin considerar la presencia de agua en la composición de las películas. Las reacciones electroquímicas planteadas para estas películas (tanto en medio orgánico como acuoso), están separadas en dos etapas (Estrada, 1990; Passerini and Scrosati, 1994):

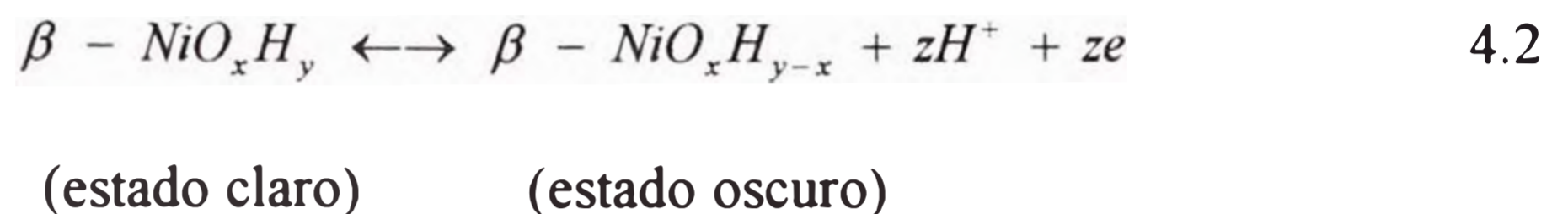
- una de carácter irreversible, en la que se obtiene un material que retiene en su estructura la especie que se intercala.
- otra de carácter reversible, la cual esta asociada directamente a la propiedad electrocrómica.

En este trabajo proponemos que las reacciones que ocurren en el material transcurren de manera similar al caso de las películas depositadas por sputtering, pero en donde las reacciones se producen predominantemente en los bordes de los granos (Xingfang, 1994). Además los procesos de intercalación iónica están asociados a los de recristalización, que favorecen la difusión de los iones en el material. Así la formación del oxi-hidróxido de níquel durante los primeros ciclos procede de forma irreversible, de la siguiente manera:



(estado claro) (estado oscuro)

en el $\alpha\text{-NiO}_x\text{H}_y$ los grupos -OH se encuentran orientados en forma aleatoria, además este compuesto no es estable en medios alcalinos (Mac Arthur, 1970), por lo cual se transforma en una fase más estable que se representa por $\beta\text{-NiO}_x\text{H}_y$, que está relacionada a los procesos de envejecimiento. La reacción que explicaría las reacciones reversibles en la película puede escribirse de la siguiente manera:



Para los cambios de las propiedades ópticas en el óxido de níquel aún no se tiene un modelo que explique satisfactoriamente los mecanismos involucrados, pero se ha planteado una explicación cualitativa basada en la transferencia electrónica en la banda t_{2g} , que se encuentra parcialmente llena. Cuando ocurre la inserción simultánea de iones y electrones esta banda se llena y no se producen transiciones, por lo cual no se observa coloración. Un diagrama de esta explicación cualitativa de muestra en la figura 4.2.

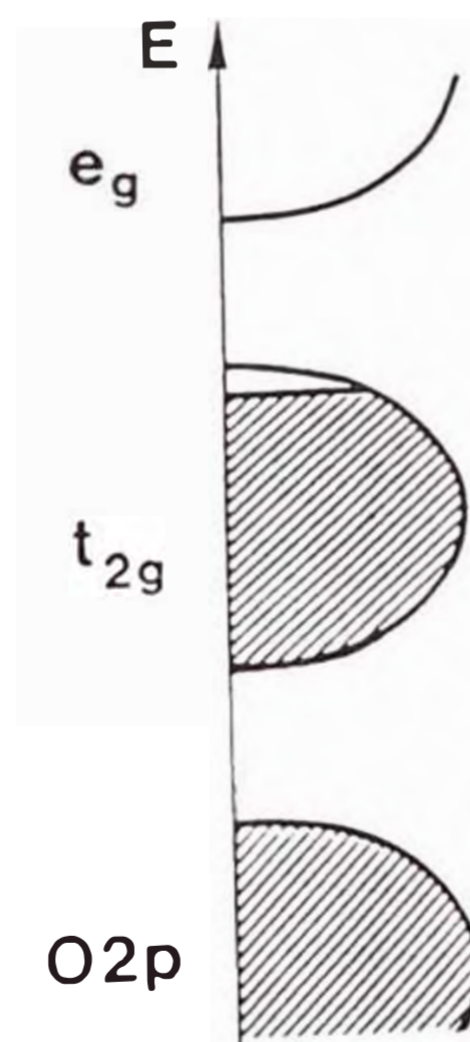


Figura 4.2. Esquema de la estructura de bandas y mecanismo de absorción sugerido para el óxido de níquel. (Tomado de Granquist, 1995).

4.2. Degradación de las Películas

En esta parte voy a postular el posible mecanismo que se desarrolla en la degradación de las películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico.

Cuando se impone una diferencia de potencial entre dos electrodos planos paralelos (contraelectrodo y electrodo de trabajo), se genera un campo eléctrico homogéneo, que es el causante del movimiento de los iones en el electrolito.

La homogeneidad de este campo se puede alterar cuando la superficie de uno de los electrodos (en este caso la película delgada), es muy heterogénea o rugosa por lo cual se producen diferentes flujos de iones hacia diferentes zonas de la película, obteniéndose mayor concentración de iones en donde el campo es más intenso. En la figura 4.3, se muestra un esquema del comportamiento del campo eléctrico entre el contra electrodo y la película delgada.

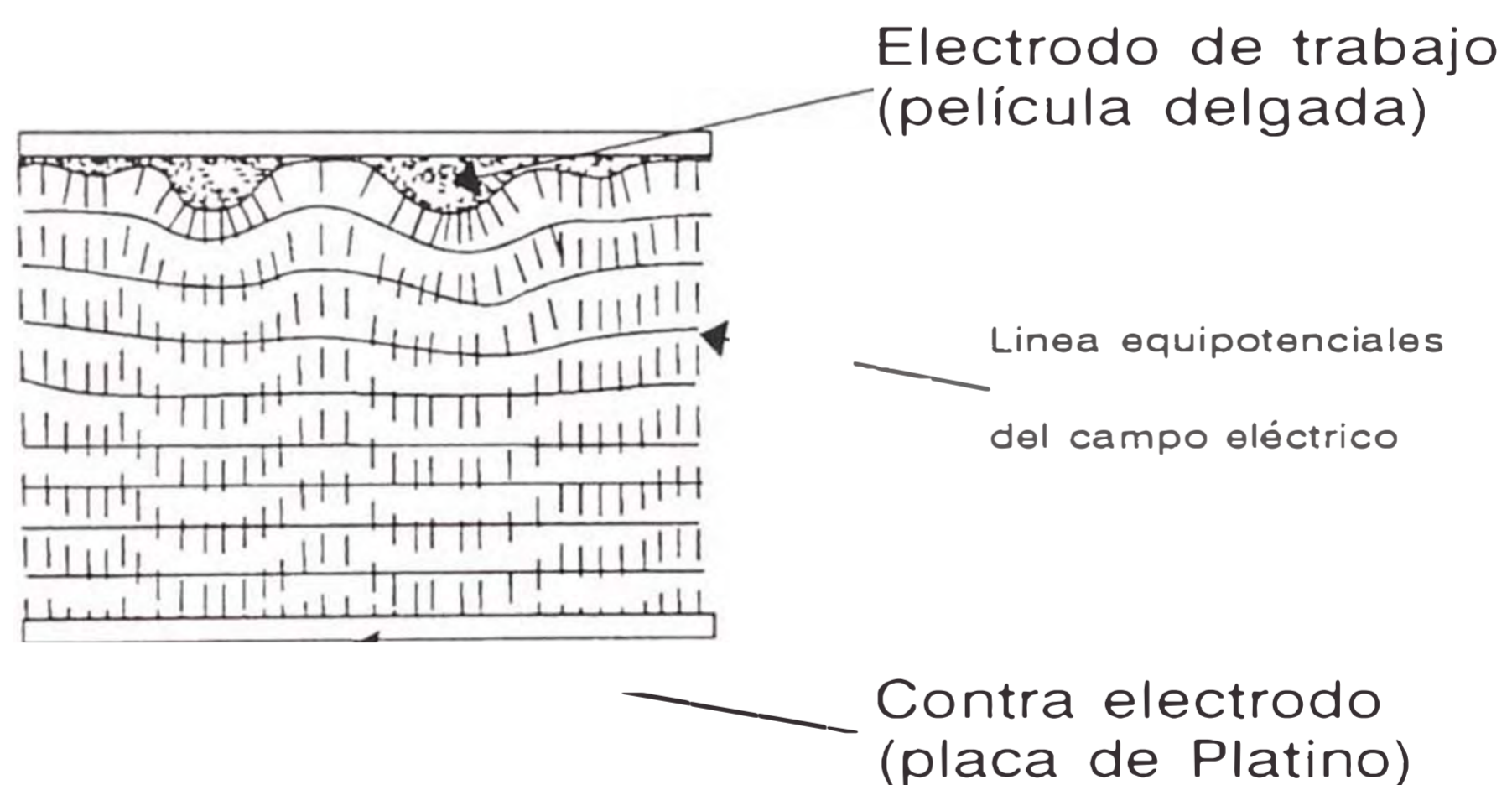


Figura 4.3. Comportamiento del campo eléctrico entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo (corte transversal).

Debido a este comportamiento del campo eléctrico, en ciertas zonas con alta densidad de defectos (bordes de los agregados cristalinos superficiales), pueden producir reacciones irreversibles durante el proceso de oxidación provocando que estas zonas no presenten un proceso de aclaramiento-oscorecimiento durante la inserción-extracción de cationes. Este comportamiento puede inducirse a los entornos de los defectos, de modo que a mayor cantidad de ciclos electrocrómicos se tendría menor cantidad de material activo. Este proceso de intercalación iónica produce también un “stress” mecánico en la película lo cual puede ocasionar el desprendimiento de la parte del material que ya no mostraba actividad electrocrómica. Por lo que, después de muchos ciclos de *aclaramiento-oscorecimiento* el electrodo de trabajo presenta zonas en las que no hay película delgada (micrografía f-figura 3.25), lo que aumenta de transmitancia; por otro lado, otras zonas de la película toman mayor coloración (debido a los procesos irreversible), tendiéndose a que la transmitancia disminuya. Estos efectos explican porque después de más de 3500 ciclos se obtiene un ΔT de 30% (figura 3.22), en donde tanto los valores de la transmitancia de los estados transparente (disminuye) y coloreado (aumenta) cambien paulatinamente con el número de ciclos.

5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- Usando la técnica de rociado pirolítico es posible obtener películas de NiO_x con buena homogeneidad superficial
- La propiedad de la solución que determina la homogeneidad de la película es el punto de ebullición, y no la naturaleza de las interacciones y el tipo de simetrías que se establecen entre los ligandos acomplejantes y el ion metálico. Por ello las condiciones de temperatura en las que se obtengan las películas, son determinantes.
- La homogeneidad de la superficie de las películas delgadas es un factor determinante para obtener buenas propiedades electrocrómicas y de durabilidad del material.
- El proceso de intercalación iónica se realizan predominantemente en los contornos de los granos, lo cual esta asociado a los procesos de deterioro del material.
- Las películas delgadas de óxido de níquel preparadas por la técnica de rociado pirolítico se presentan como una buena alternativa para su uso en dispositivos electrocrómicos empleados a gran escala.

En cuanto sugerencias para trabajos futuros podría mencionar:

Respecto a la preparación del material:

- Realizar un estudio sistemático de las películas delgadas preparadas de soluciones amoniacaes.
- Emplear mezclas de sales, que introduzcan en la película pequeñas cantidades de Co, Ir o Ln.
- Medición in-situ de los espesores de las películas.

En cuanto a la caracterización:

- Realizar el estudio in-situ durante los cambios de aclaramiento-oscurecimiento empleando Espectroscopía Infrarroja, lo cual nos daría información cuantitativa sobre los enlaces de -OH formados.
- Empleo de técnicas superficiales tales como XPS, que den información de los estados de oxidación de los elementos que se encuentran en el material.
- Realizar mayor cantidad de estudios electroquímicos que permitan predecir el tipo de mecanismo que se produce en la película cuando esta es sometida a procesos electrocrómico.

6. BIBLIOGRAFÍA

Anderson, A.B.; Grimes, R.W.; Heuer, A.H. Transport in Nonstoichiometric Compounds Serie B:Physics 129, Plenum Press, New York, 1985.

Anderson, A. Ph D Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 1992.

Arakaki, J.; Reyes, R.; Horn, M.; Estrada, W. Solar Energy Materials and Solar Cells 1995, 37, 33.

Baucke, F.G.K. Mater. Sci. Engr B 1991, 10, 285.

Briggs, G.W.D.; Stott, G.W.; Wynne Jones, F.K. Electrochimica Acta 1962, 7, 249.

Cañote, P. Caracterización Estructural y Electrocrómica del V₂O₅ Obtenido por Rociado Pirolítco, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1995.

Carpenter, M.K.; Conell, R.S.; Corrigan, D.A. Solar Energy Mater 1987, 16, 333.

Chigane, M.; Ishikawa, M. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992, 88(15), 2203..

Chigane, M.; Ishikawa, M. J. Electrochem. Soc. 1994, 141, 3439.

Chopra, K.L. Thin Film Phenomena McGraw-Hill, New York, 1969.

Conell, R.S.; Corrigan, D.A.; Powell, B.R. Solar Energy Materials and Solar Cells 1992, 25, 301.

Corrigan, D.A. Solar Energy Materials and Solar Cells 1992, 25, 293.

Cotton, F.A.; Wilkinson, G. Química Inorgánica Avanzada Limusa Noriega Editores, Mexico, 1993.

Chu, W.K.; Mayer, J.M; Nicolet, M-A. Backscattering Spectrometry, Academic Press, USA, 1978.

Cisneros, J.I.; Torresi, R.M.; Lourenco, A.; Decker, F.; Gorenstein, A. J. Phys.: Condens. Matter 1993, 5(33A), A323.

Conway, B.E.; Sattar, M.A. J. Electroanal. Chem. 1968, 19, 351.

Cullity, B.D. Elements of X Ray Difraccion, Addison-Wesley Company, INC., 1978.

Edington, J.W. Practical Electron Microscopy in Materials Science, Macmillan, New York, 1975.

Esteves, C. Investi ación del Electrochromismo del Oxido de Ni uel Tesis de Maestria, Universi ad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, Perú, 1992.

Estrada, W. Electrochromic DC Sputtered Nickel-Oxide-Based Films: Structural, and Electrochemical Characterization Ph D Thesis Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, Perú, 1990.

González, A. Análisis Térmico Diferencial Ed. Científico-Técnica, Cuba, 1981.

Granqvist, C.G. Springer Proc. in Phys. 1992, 62, 237.

Granqvist, C.G. Appl. Phys. A 1993, 57, 3.

Granqvist, C.G. Workshop on Materials Science and Physics of Non-Conventional Energy Sources 18 Set.- 6 Oct. 1995, Trieste - Italia.

Greef, R.; Peat, R.; Peter, L.M.; Pletcher, D.; Robinson, J. Instrumental Methods in Electrochemistry Halsted Press, New York, 1985

Jarzebski, Z.M. Oxide Semiconductors Pergamon Press, Poland, 1973.

Kitao, M.; Izawa, K.; Urabe, K.; Komatsu, T.; Kumano, S.; Yamada, S. J. Appl. Phys. 1994, 33(12A), 6656.

Mac Arthur, D.M. J. Electrochem. Soc. 1970, 117(4), 422.

Maruyama, T.; Arai, S. Solar Energy Materials and Solar Cells 1993, 30, 257.

Misho, R.H.; Murad, W.A.; Fatahalan, G.H.; Abdul Aziz, I.M.; Al-Doori, H.M. Physica Status Solidi (a) 1988, 109, 101

Nordén, H.; Thölen, A. Electron Microscopy and Microanalysis (Compendium, Chalmers University of Technology, Sweden) 1987.

Oktik, S. Prog. Cristal Growth and Character. 1988, 17, 171.

Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J.; Delmas, C.; Braconnier, J.; Figlarz, M.; Fiebet, F.; de Guibert, A. J. Power Sources 1982, 8, 229.

Passerini, S.; Scrosati, B. J. Electrochem. Soc. 1994, 141(4), 889.

Rickert, H. Electrochemistry of Solid Springer-Verlag, Berlin, 1982.

Rusling, J.F.; Suib, S.L. Adv. Mater. 1994, 6(12) 922.

Schoot, C.J. et al. Appl. Phys. Lett. 1973, 23, 64.

Schöllhorn, R. Chemical Physics of Intercalation Serie B: Physics 172, Plenum Press, New York, 1987.

Schöllhorn, R. Angew. Chem. Int. Ed. 1980, 19, 983.

Sears, W.M.; Gee, M.A. Thin Solid Films 1988, 165, 265.

Shrebler Guzmán, R.S.; Vilche, J.R.; Arvía, A.J. J. Electrochem. Soc. 1987, 125(10) 1578 - 1587.

Torresi, R.M.; Vázquez, M.V.; Gorenstein, A.; Córdoba de Torresi, S.I. Thin Solid Films 1993, 229, 180.

Varkey, A.J.; Arai, S. Solar Energy Materials and Solar Cells 1993, 30, 257.

Visscher, W.; Barendrecht, E. Electrochimica Acta 1980, 25, 651.

Weast, R. ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics CRC Press, USA, 1990.

Wruck, D.A.; Rubin, M. J. Electrochem. Soc. 1993, 140(4), 1097.

Xigfang, H.; Xiaofeng, C.; Xiangyun, S. SPIE 1994, 2017, 172.

Yang, C.S. Proc. of SPIE 1988, 1034.

Yu, P.C.; Lampert, C.M. Solar Energy Materials 1989, 19, 1.