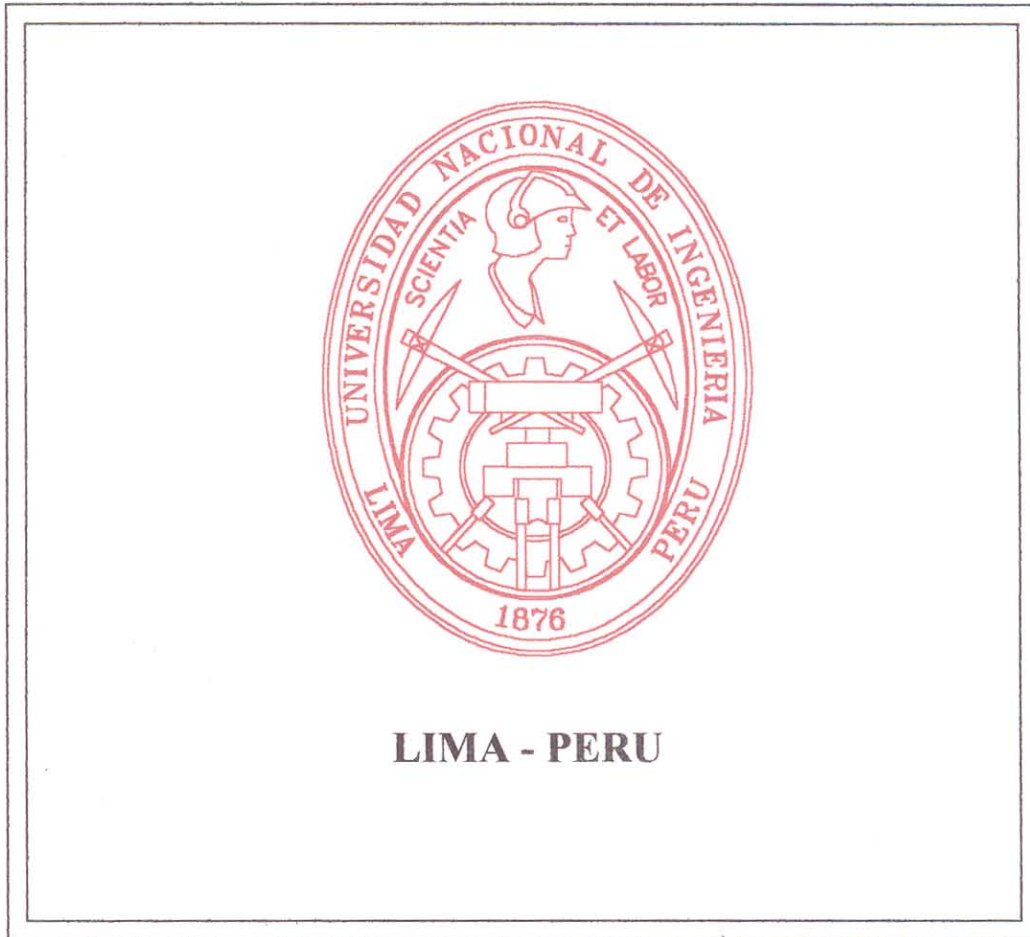


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA



Electrocromismo en películas delgadas de dióxido de titanio y dióxido de titanio fluorado

Por

Abel Gutarra Espinoza

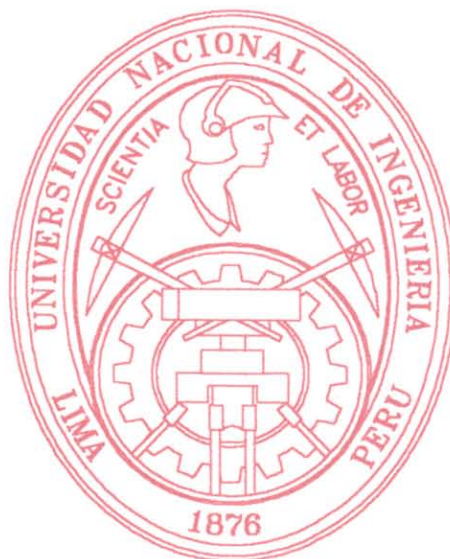
**Facultad de Ciencias
Lima, Febrero del 2000**

Electrocromismo en películas delgadas de dióxido de titanio y dióxido de titanio fluorado

Por

Abel Gutarra Espinoza

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA



LIMA - PERU

Tesis sustentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, como requerimiento parcial para obtener el grado de Doctor en Física.

**Facultad de Ciencias
Lima, Febrero del 2000**

A mis padres,
... por dejarme pelear contra molinos

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mis asesores Dr. Claes Granqvist del Grupo de Materiales de la Universidad de Uppsala por haberme acogido en su laboratorio y al Dr. Walter Estrada por las discusiones sobre el tema de ésta tesis y por haberme seleccionado como candidato al programa de Doctorado Cooperativo.

Agradezco también a todos los colegas del Laboratorio de Películas Delgadas, que contribuyeron con su entusiasmo a crear una mística de trabajo que me alentó a realizar ésta tesis.

Agradezco finalmente al International Science Program de la Universidad de Uppsala quien financió mi estadía en Suecia.

RESUMEN

En este trabajo se fabricaron películas delgadas de dióxido de titanio y de dióxido de titanio fluorado. La técnica empleada fue sputtering reactivo a partir de un cátodo de titanio y combinando diferentes proporciones de argón, oxígeno y freón (CF₄) en la cámara.

Las películas obtenidas se evaluaron desde el punto de vista electrocrómico, integrándolas como electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Bajo condiciones de sputtering adecuadas, se obtuvieron propiedades ópticas y electroquímicas con alta reproducibilidad.

Las propiedades físicas y químicas de estos materiales se caracterizaron por diferentes técnicas. Las características ópticas por medio de las espectroscopías visible e infrarroja; las características electroquímicas, por medio de la potenciometría y la espectroscopía de impedancias. Para investigar la influencia de la estructura sobre las propiedades electrocrómicas se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica. Finalmente, la composición elemental se obtuvo a partir de la espectroscopía por retrodispersión de Rutherford.

En este trabajo se demostró por primera vez, que la adición de pequeñas cantidades de fluor sobre el óxido de titanio, cambia notablemente las propiedades electrocrómicas de este material. La eficiencia electrocrómica aumenta con el contenido de fluor sin afectar la durabilidad de las películas frente a periodos prolongados mayores a 20,000 ciclos entre los estados claro y oscuro.

Se muestra evidencia experimental de las semejanzas entre la coloración producida por medios electroquímicos y la producida por la presencia de vacancias de oxígeno en el óxido. Asimismo se postula la existencia de algunos tipos de defectos que explicarían el origen de la coloración.

Por los resultados obtenidos se concluye que, al menos para zonas cercanas al rango visible, la eficiencia electrocrómica del dióxido de titanio fluorado es superior al del trióxido de tungsteno, el material más utilizado actualmente en dispositivos electrocrómicos.

Los resultados de este trabajo han sido fuente de las siguientes publicaciones:

- *A. Gutarra, A. Azens, B. Stjerna and C.G. Granqvist*, Electrochromism of sputtered fluorinated titanium oxide films, *Appl. Phys. Lett.* 64, No. 13 (1993) 1604.
- *Azens, A. Gutarra, B. Stjerna, C.G. Granqvist, J. Gabrusenoks and A. Lasis*, Electrochromism in oxyfluoride thin films, *Proc. SPIE* Vol. 2255 (1994) 435.
- *L. Kullman, A. Azens, A. Gutarra and C.G. Granqvist*, DC Magnetron sputtered Mo-Ti-oxide films for color neutral electrochromic device, *Ionics* 1 (1995).
- *M. Stromme, A. Gutarra, G.A. Niklasson and C.G. Granqvist*, Impedance spectroscopy on lithiated Ti oxide and Ti oxyfluoride thin films, *J. Appl. Phys.* 79 (7) (1996) 3749.

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes	1
1.2 Electrochromismo	4
1.3 Trabajos previos en dióxido de titanio	6
1.3.1 Fabricación de películas de dióxido de titanio	6
1.3.2 Electrochromismo en dióxido de titanio	7
1.4 Motivación y objetivos	8

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

2.1 Estructura cristalina de óxidos de metales de transición	11
2.2 Clasificación electrónica de los óxidos de metales de transición (OMT)	13
2.3 Estructuras electrónicas y cristalinas del dióxido de titanio	16

CAPITULO 3. METODOS EXPERIMENTALES

3.1 Equipo de sputtering	21
3.2 Métodos electroquímicos	25
3.2.1 Voltametría cíclica	26
3.2.2 Intercalación por titulación coulométrica	29
3.2.3 Espectroscopía por impedancias	31
3.3 Medidas ópticas	36
3.3.1 Espectroscopía Ultravioleta- visible	36
3.3.1.1 Cambios del band gap	36
3.3.1.2 Eficiencia de coloración	43
3.3.2 Absorción infrarroja en películas de óxido de titanio	43
3.3.3 Absorción de fonones ópticos longitudinales	47
3.4 Mediciones de estructura y composición	50
3.4.1 Difracción de rayos X	50
3.4.2 Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford	52
3.4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	53

CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Fabricación de las películas delgadas	56
4.2 Resultados electroquímicos	60
4.2.1 Voltametría cíclica	60
4.2.2 Respuesta de potencial escalón	61
4.2.3 Titulación coulométrica	64
4.2.4 Espectroscopía por impedancia	65

4.3 Resultados Opticos	70
4.3.1 Espectroscopía Ultravioleta visible	70
4.3.1.1 Mediciones de transmitancia y reflectancia	70
4.3.1.2 Corrimiento del ancho de banda	73
4.3.1.3 Eficiencia de coloración	74
4.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia	75
4.4 Composición elemental y estructura	78
4.4.1 Cristalinidad	78
4.4.2 Morfología	79
4.4.3 Composición elemental	81
CAPITULO 5. DISCUSION	82
5.1 Corrimiento del ancho de banda	82
5.2 Vacancias de oxígeno y la banda de absorción electrocrómica	83
5.3 Efecto de la intercalación sobre la absorción infrarroja	85
5.4 Impedancia y titulación coulométrica	86
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	90
REFERENCIAS	92
APENDICE A	1-A
APENDICE B	1-B
LISTA DE SIMBOLOS	1-L

1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

El uso racional de la energía y su producción a partir de fuentes renovables es un tema de interés tanto para países en desarrollo como desarrollados. En los años 70, la crisis del petróleo motivó a nivel mundial, un impulso en la investigación de fuentes renovables de energía. Sin embargo, en la década de los 80 se descubrieron nuevas reservas de petróleo y las investigaciones en estos temas experimentaron una disminución. En los 90's, la nueva conciencia ecológica a levantado nuevamente el interés en todos los temas relacionados a la generación y uso de las llamadas "fuentes limpias de energía".

La investigación en Perú, ha sido influenciada por esa situación de modo que los últimos 20 años hemos realizado una considerable cantidad de trabajos relacionados con la energía solar, tanto en lo que se refiere a sistemas fotovoltaicos como a fototérmicos. Es apenas en los últimos siete años que hemos venido investigando acerca de materiales electrocrómicos dentro del concepto general de materiales para uso eficiente de energía.

Es claro que el consumo interno de energía en ambientes cerrados en casas y edificios cambia con la estación. Tanto en climas fríos cuanto en climas calientes, es necesario una demanda específica de energía para regular la temperatura interna en las habitaciones. Las películas electrocrómicas depositadas sobre ventanas, pueden adaptar sus propiedades ópticas a condiciones variables de clima, reduciendo de esta forma, el consumo de energía para acondicionamiento de aire.

La figura 1.1.a muestra la radiación solar espectral que llega a la Tierra. La denominación AMO corresponde a la radiación solar fuera de la atmósfera terrestre y AM1.5 corresponde a radiación que ha pasado a través de la atmósfera con un ángulo tal que el camino recorrido corresponde a 1.5 veces el espesor de la atmósfera medido perpendicularmente. La figura 1.1.b representa el espectro de excitancia para cuatro temperaturas diferentes entre +100 y -50°C.

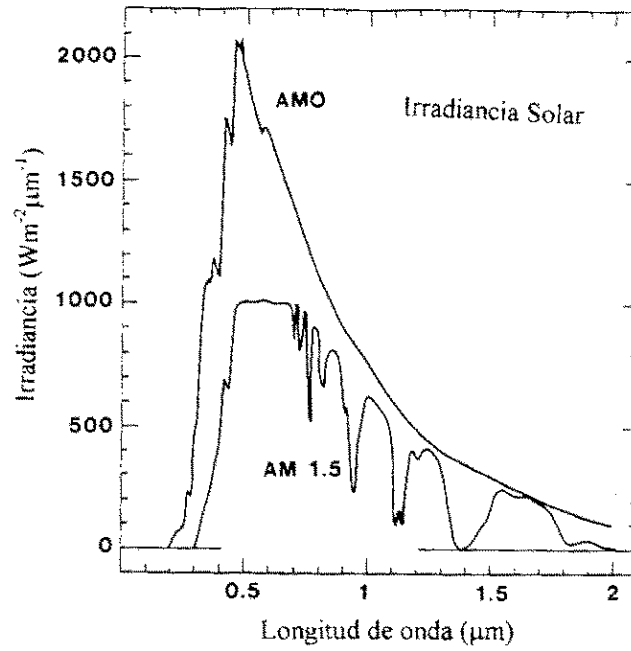


Figura 1.1.a Espectro de radiación solar para dos valores de AM.

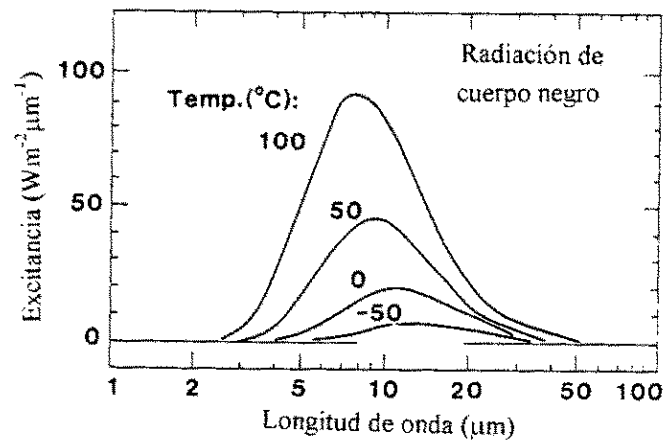


Figura 1.1.b Espectro de excitancia de cuerpo negro para cuatro temperaturas diferentes.

Durante los periodos fríos, una ventana electrocrómica eficiente deberá transmitir la radiación solar y al mismo tiempo evitar pérdidas que podrían originarse si el material tuviese una baja emitancia. Por otro lado, durante periodos calurosos el material deberá recortar la parte infrarroja que llega de la radiación solar ($0.7 < \lambda < 3 \mu\text{m}$). En condiciones

ideales, un dispositivo como éste debería ser capaz de excluir casi la mitad de la energía solar sin disminuir la transmitancia luminosa.

Los dispositivos electrocrómicos tienen varias aplicaciones, tales como las llamadas “ventanas inteligentes” [2], paneles informativos o espejos de reflectancia variable, véase la Fig. 1.2. Los espejos de reflectancia variable son actualmente usados en la industria automotriz para evitar sobrebrillo en los retrovisores.

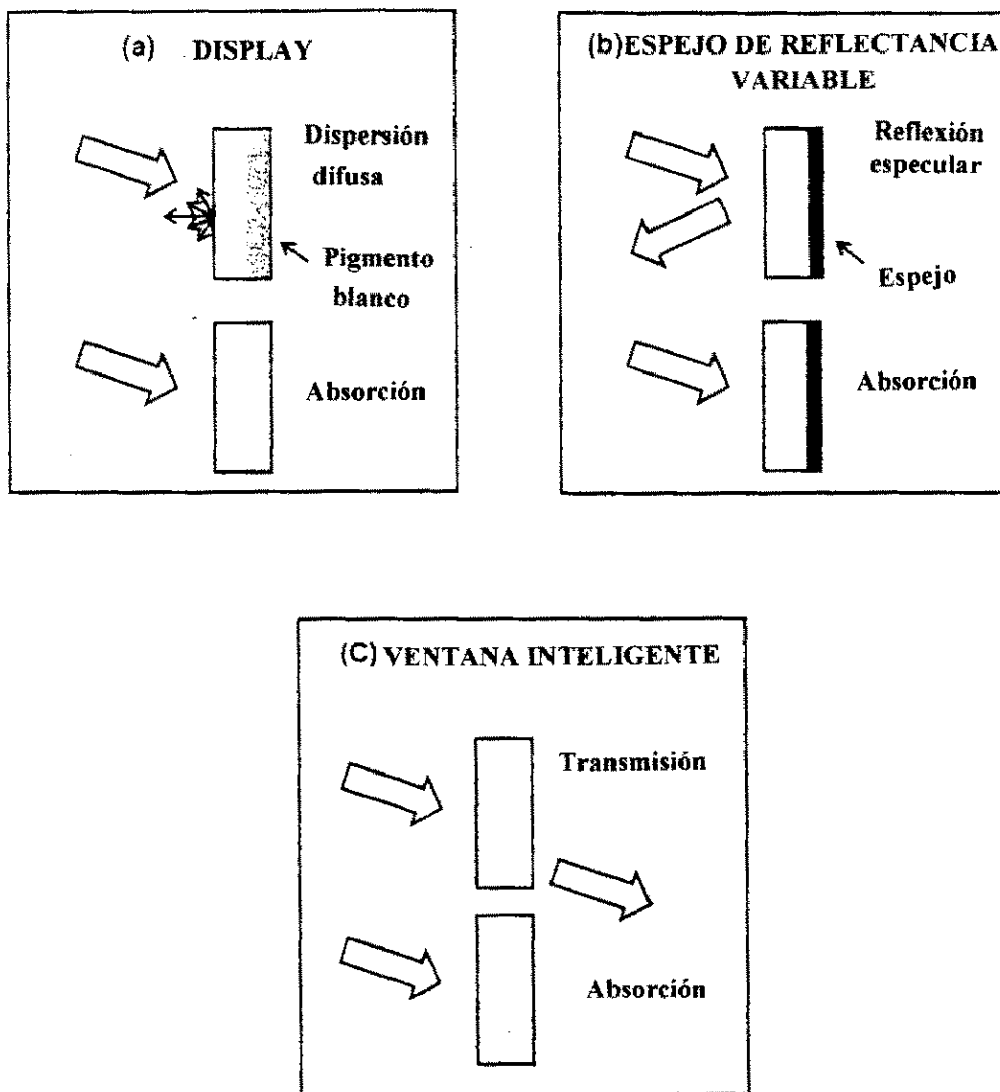


Fig. 1.2. Tres aplicaciones de dispositivos electrocrómicos. Las flechas indican radiación electromagnética llegando o saliendo.

La viabilidad económica de un dispositivo electrocrómico depende del desarrollo de materiales: respuesta óptica, uniformidad visual, respuesta temporal, reversibilidad de carga, requerimientos de potencia, durabilidad etc., así como de la posibilidad de obtener áreas recubiertas de gran extensión.

Durante los últimos siete años nuestro grupo de investigación en Lima, en colaboración con científicos suecos, hemos venido investigando el electrocromismo en películas delgadas de varios óxidos de metales de transición, específicamente NiO_x [3], V_2O_5 [4], WO_3 [5], y TiO_2 [6].

1.2 Electrocromismo.

El electrocromismo es la capacidad de algunos materiales, de cambiar sus propiedades ópticas, cuando a través de él se aplica un voltaje. Cuando la polaridad se invierte, el material recobra su estado inicial.

La modulación óptica de un material electrocrómico se observa experimentalmente cuando forma parte de un sistema multicapas. La Fig. 1.3 muestra un prototipo para la explicación de sistemas electrocrómicos en general. La película electrocrómica es depositada sobre un substrato precubierto con una película conductora transparente, por ejemplo el óxido de indio ITO. Al aplicar un potencial negativo a la película conductora, los iones positivos del electrolito son introducidos dentro de la película electrocrómica y al mismo tiempo, se inyectan electrones para preservar la neutralidad de la carga. Como la densidad electrónica en la película electrocrómica se modifica, entonces sus propiedades ópticas, específicamente, su transparencia, también cambia. Si se interrumpe súbitamente el voltaje aplicado, el estado de coloración alcanzado en ese instante persistirá en el tiempo. Si ahora se aplica un voltaje de polaridad opuesta se recobrará el estado de transparencia inicial de la película electrocrómica. Idealmente, se espera que esta variación de transparencia sea un proceso totalmente reversible.

Los materiales electrocrómicos pueden oscurecerse tanto cuando los cationes del electrolito se intercalan cuanto se deintercalan. Al primer grupo de electrocrómicos se le conoce como *catódicos* mientras que a los del segundo grupo, *anódicos*.

La película almacenadora de iones deberá mostrar un comportamiento similar al de la película electrocrómica. En muchos casos, una película cuyo electrocromismo sea complementario (que sea anódica cuando la película electrocrómica primaria es catódica y viceversa) mejora el contraste final del dispositivo.

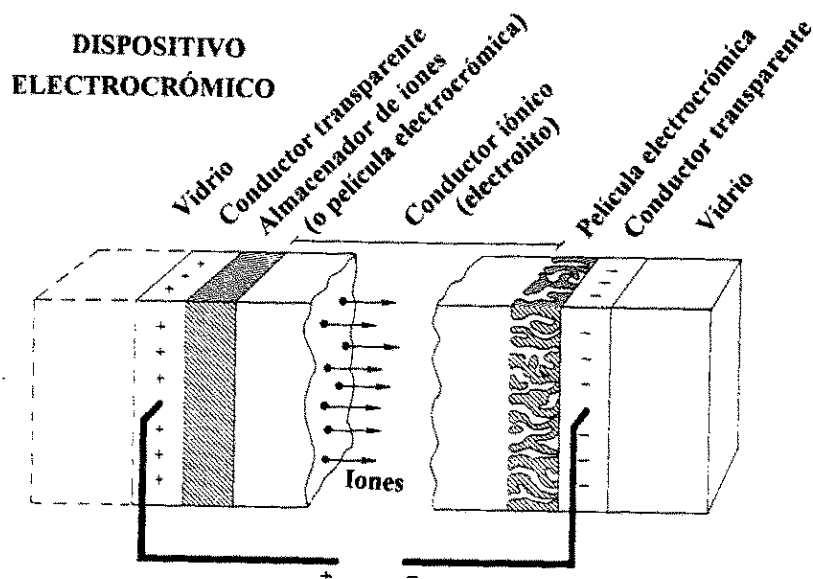


Fig. 1.3. Prototipo de un dispositivo electrocrómico. Las partes y sus respectivas funciones se indican en el texto principal.

El efecto electrocrómico ha sido reportado en muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Dentro de estos últimos predominan los óxidos de metales de transición (OMT). Una lista de materiales electrocrómicos inorgánicos se puede encontrar en la referencia [1]. Los metales de transición cuyos óxidos han sido documentados como electrocrómicos se muestran en la tabla periódica de la Fig. 1.4.

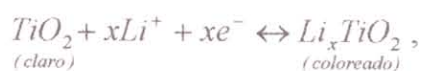
OXIDOS ELECTROCRÓMICOS

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Coloración Catódica
 Coloración Anódica

Fig.1.4. Tabla periódica de los elementos indicando los metales cuyo electrocromismo (como óxido) ha sido reportado [1].

En particular el electrocromismo del TiO_2 ha sido asociado con un proceso de intercalación de Li representado por la ecuación [1]:



donde el óxido puro representa la fase transparente (estado claro) y el óxido con litio, la fase oscura (estado coloreado).

1.3 Trabajos previos en dióxido de titanio

1.3.1 Fabricación de películas de dióxido de titanio.

Se han empleado varias técnicas para fabricar películas delgadas de TiO_2 . Entre las numerosas posibilidades podemos mencionar las técnicas químicas y electroquímicas:

CVD (chemical vacuum deposition) usando alcóxidos, [7] como el $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ [8-15]; *Atomic Layer epitaxy* usando TiCl_4 y agua como reactante [16,17]; *spray pyrolysis* [18], usando acetilacetato de titanio [19] o TiCl_4 [20-22]; *sol-gel* usando $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ [23-25], $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ [26-30], o $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [31]; *plasma spraying* [32], y *thermal oxidation* [33-37]. Con excepción de las dos últimas, éstas técnicas de fabricación de películas pueden dar estructuras de TiO_2 en la fase anatasa. La fabricación de películas vía sol-gel, a partir del tetrabutóxido de titanio produce estructuras desordenadas que podrían ser transformadas en la fase anatasa por tratamiento térmico a 400°C por 2 h. [38] También es posible obtener la fase rutilo ó anatasa dependiendo de las condiciones de fabricación [9, 14].

También se ha utilizado la técnica de sputtering para obtener películas de TiO_2 . Trabajos representativos incluyen sputtering por radiofrecuencia de Ti en $\text{Ar}+\text{O}_2$ [39-41] ó en el mismo gas, con la adición de un componente químico reactivo [46].

1.3.2 Electrochromismo en dióxido de titanio.

Se han reportado mediciones sobre cambios ópticos en TiO_2 anodizado, y polvo de TiO_2 . Inoue et al. [47] publicaron en 1974 resultados de estudios de TiO_2 en polvo, disperso en una resina aglutinante contenido entre dos substratos de vidrio, precubiertos con películas conductoras transparentes. La transparencia del polvo de TiO_2 fue modificada, del estado claro al oscuro aplicándole un voltaje mayor que 20V.

Ohtsuku et al. [48, 49] y Ottaviani et al. [50] han estudiado mas recientemente polvos de anatasa en un electrolito de LiClO_4 disuelto en carbonato de propileno (CP). El efecto de la radiación UV sobre partículas de TiO_2 en fase rutilo ha sido reportado por Highfield y Gratzel [51].

Los efectos de la intercalación de protones, o posiblemente la extracción de hidróxilos, han sido estudiados en películas de TiO_2 producidas por anodización en varios electrolitos. Ohtsuka et al. [52] investigaron muestras en electrolitos con buffer de

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ con $\text{pH} \approx 7$. La coloración bajo la intercalación de H^+ se ha observado para vidrios de TiO_2 preparados por sol-gel [53,54].

El comportamiento electrocrómico bajo la intercalación de Li^+ también se ha estudiado para películas hechas por *reactive e-beam evaporation* [55] y por *sol-gel* [56-58]. La Fig.1.5 muestra los resultados de Doeuff y Sánchez para una película hecha por sol-gel; ésta película fue coloreada en un electrolito $1\text{M LiClO}_4 + \text{CP}$. Obsérvese que la coloración está asociada a una banda de absorción centrada en una longitud de onda de $0.75 \mu\text{m}$.

1.4 Motivación y objetivos

Existe evidencia escrita que el electrocromismo ha sido observado hace mucho tiempo, [1] pero aparentemente este trabajo inicial no condujo a desarrollos futuros. Sin embargo, Deb publicó dos artículos [57,58] sobre electrocromismo en WO_3 entre 1968-69. Deb propuso que la coloración del WO_3 , producido por la aplicación de un campo eléctrico se debía a la presencia de centros de color cuyo origen eran los electrones atrapados en vacancias de oxígenos. Después de éstos trabajos de Deb, se iniciaron muchas investigaciones sobre el tema.

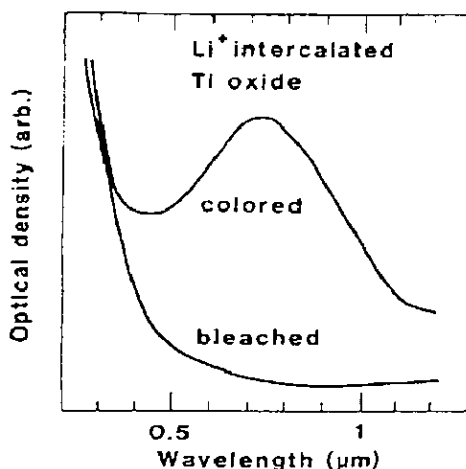


Fig. 1.5 Variación de la densidad óptica en una película de dióxido de titanio producida por sol-gel bajo intercalación de Li^+ . Después de Doeuff y Sanchez [38].

Actualmente, los estudios sobre materiales electrocrómicos incluyen varios óxidos de metales de transición y numerosos compuestos orgánicos [59,60]. Optimizando las técnicas de fabricación e incorporando otros metales dentro del óxido electrocrómico, se han logrado estructuras más estables y de mayor durabilidad. Con estas mezclas también es posible modificar la absorción óptica respecto al material simple.

A pesar de la gran cantidad de investigación realizada, el mecanismo básico del fenómeno electrocrómico no se comprende aún en detalle. La aparición de una banda de absorción en óxidos de metales de transición (~ 1.7 eV para TiO_2 ; ~ 1.3 eV para WO_3 ; ~ 1.4 a 1.8 eV para MoO_3) parece ser independiente del mecanismo de coloración. Esto se desprende claramente de lo que Granqvist llama “los ocho caminos” de coloración para el trióxido de tungsteno, éstos son:

- a) Electroquímico
- b) Campo eléctrico entre electrodos metálicos
- c) Radiación ultravioleta en presencia de ciertos gases
- d) Termocoloración después de tratamiento térmico
- e) Inserción de hidrógeno atómico
- f) Spillover de hidrógeno
- g) Irradiación por haz de iones
- h) Irradiación por electrones

Todos estos mecanismos, a pesar de ser de naturaleza diferente, llevan a un pico de absorción centrado en ≈ 1.4 eV en el caso de películas delgadas de trióxido de tungsteno.

En esta tesis reportamos la mejora del electrocromismo en películas delgadas de TiO_2 fabricadas por la técnica de sputtering. Esta técnica no ha sido aún extensivamente estudiada en lo que concierne a la obtención de películas electrocrómicas, como se deduce de lo expuesto en la sección 1.2.

La eficiencia de coloración (*EFC*) es un parámetro que mide la calidad de una película electrocrómica para aplicaciones prácticas. De la literatura [1], se puede inferir que el TiO_2 tiene una baja eficiencia de coloración cuando es comparado a otros óxidos de metales de transición. En este trabajo se ha logrado incrementar notablemente la eficiencia de coloración del dióxido de titanio por la adición de pequeñas cantidades de flúor durante el crecimiento de la película.

2. MARCO TEORICO

Muchos óxidos de metales de transición muestran electrocromismo en mayor o menor grado. Para entender este comportamiento presentaremos una clasificación abreviada de estos óxidos, teniendo en cuenta su estructura cristalina y propiedades eléctricas.

2.1 Estructura cristalina de óxidos de metales de transición

La manera más común de describir la estructura de un sólido molecular es indicando la coordinación de los enlaces metal-oxígeno. En la Fig. 2.1 se muestra el estado de coordinación de varios óxidos incluyendo algunos electrocrómicos.

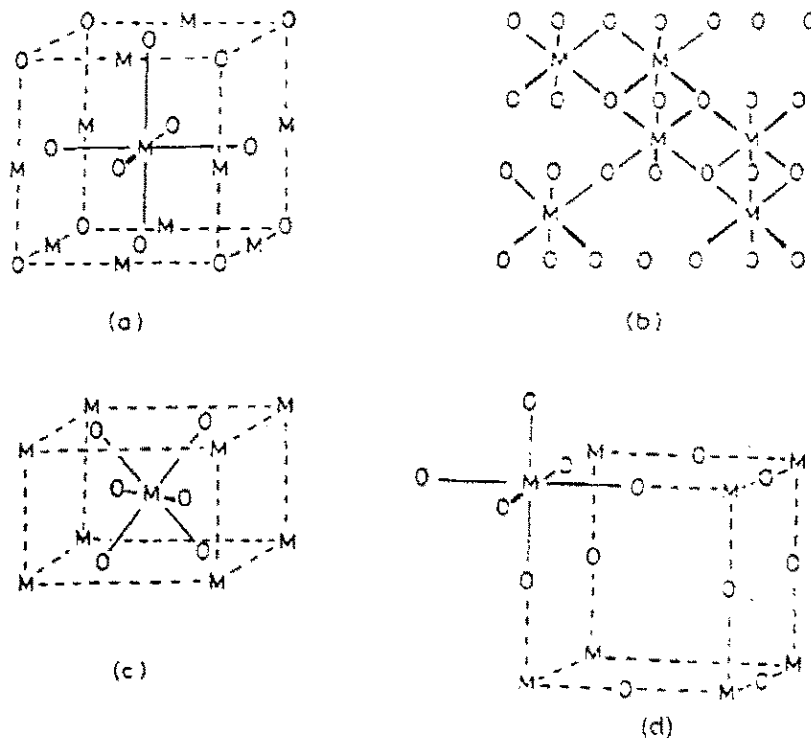


Fig. 2.1 Algunas estructuras binarias importantes, dibujadas de manera que se enfatiza la coordinación metal-oxígeno. (a) Cloruro de sodio; (b) corundum (M_2O_3); (c) rutilo (MO_2); (d) trióxido de renio (MO_3). Se muestran las celdas unitarias para (a), (c) y (d) [40].

La estructura *cloruro de sodio* es típica para los monóxidos MO tales como FeO, MnO, CoO, NiO y algunos no estequiométricos como TiO y VO [61]. También se encuentran en esta clasificación algunos óxidos ternarios AMO_2 . En estos casos un metal alcalino A, tal como el Li, reemplaza la mitad de los átomos del metal (M), frecuentemente por arreglos en capas alternadas.

La estructura *corundum* es común para los óxidos $3d M_2O_3$. La proximidad relativa entre pares de átomos de metal permiten, en algunos casos, el enlace metal-metal. Por ejemplo, los óxidos TiO_2 y V_2O_3 muestran transición metal-metal a diferentes temperaturas [62]. Otros óxidos con estructura corundum son $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, $\beta\text{-Fe}_2O_3$, $\alpha\text{-Mn}_2O_3$, $\beta\text{-Mn}_2O_3$ y Cr_2O_3 . Este último es un material electrocrómico anódico [1]. También es frecuente encontrar variantes ternarias formadas por una sustitución ordenada en la estructura corundum.

El rutilo, es la más importante y común estructura cristalina para el óxido MO_2 (excepto para los iones grandes como Zr^{4+} y Hf^{4+}). Los óxidos electrocrómicos con esta estructura son TiO_2 , IrO_2 y RhO_2 .

La estructura *trióxido de renio* no es tan común; se encuentra en compuestos como ReO_3 , WO_3 y MoO_3 desordenados. Estos constituyen la base de la estructura perovskita, una de la más importante para óxidos ternarios.

En general, los óxidos de metales de transición tienen al átomo metálico en coordinación octaédrica; sin embargo se debe recalcar que la simetría no es perfecta, tanto en la estructura *cloruro de sodio*, *rutilo*, cuanto en la de *corundum*. Las estructuras difieren en la forma como los grupos de octaedros vecinos están interconectados entre sí; esto se muestra de una manera alternativa en la Fig. 2.2. Cada octaedro está constituido por un metal en el centro y seis oxígenos en los vértices. Las conexiones entre los octaedros pueden ser caracterizadas de acuerdo a si comparten vértices, lados o caras. Por ejemplo, la estructura cloruro de sodio

muestra octaedros compartiendo lados; la del trióxido de renio compartiendo vértices, la de corundum compartiendo caras. El rutilo comparte tanto vértices como lados, formando cadenas a lo largo del eje *c* de una celda tetragonal. Obsérvese que las estructuras que comparten caras, presentan una menor distancia metal-metal.

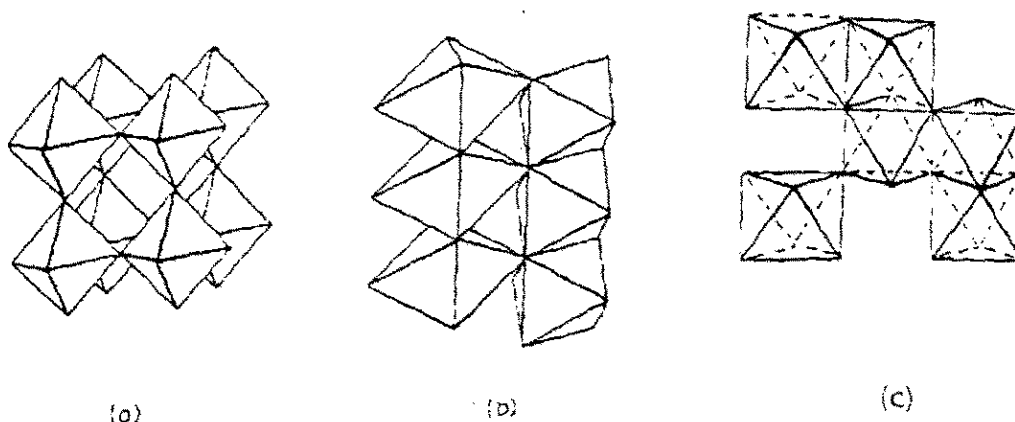


Fig. 2.2 Algunas estructuras binarias dibujadas de manera que muestran la conectividad metal-oxígeno en los octaedros. No se muestran los átomos individuales. Debe imaginarse que cada octaedro está constituido por un átomo metálico en el centro y oxígenos en cada vértice. (a) Trióxido de renio; (b) rutilo; (c) corundum [40].

2.2 Clasificación electrónica de los óxidos de metales de transición (OMT).

La estructura de bandas de los OMT muestran características peculiares que lo distinguen de los aisladores, metales o semiconductores, que no contienen metales de transición. En general, sus bandas de energía son estrechas (1-2 eV, comparados a los 5-15 eV que se encuentran en la mayoría de los metales). Esto se debe al pequeño solapamiento entre los orbitales *s* de los metales de transición con los orbitales *p* del oxígeno.

Dos clases de estos materiales se pueden distinguir inmediatamente: i) los óxidos saturados, en los casos de configuraciones d^0 y d^{10} , y ii) los óxidos no saturados, en los cuales existen electrones *d* en capas semi llenas.

En la tabla 2.1 se muestran los óxidos electrocromicos agrupados de acuerdo a la configuración del nivel d . Los óxidos saturados tienen llena la banda $2p$ del oxígeno que a su vez constituye la banda de valencia y la banda metálica vacía d del metal, constituye la banda de conducción. Todos ellos muestran coloración catódica. Por otro lado, los óxidos electrocromicos no saturados tienen su último orbital d parcialmente lleno, y presentan coloración anódica.

Oxido electrocromico	Configuración del electrón d	Tipo de coloración
TiO ₂	$3d^0$	catódica
V ₂ O ₅	$3d^0$	catódica
Nb ₂ O ₅	$4d^0$	catódica
Ta ₂ O ₅	$5d^0$	catódica
MoO ₃	$4d^0$	catódica
WO ₃	$5d^0$	catódica
Cr ₂ O ₃	$3d^3$	anódica
MnO ₂	$3d^3$	anódica
FeO ₂	$3d^4$	anódica
CoO ₂	$3d^5$	anódica
RhO ₂	$4d^5$	anódica
IrO ₂	$5d^5$	anódica
NiO	$3d^8$	anodica

Tabla 2.1 Oxidos electrocromicos clasificados de acuerdo a su configuración orbital d . Excepcionalmente, el pentóxido de vanadio V₂O₅ tiene comportamiento catódico o anódico dependiendo de la longitud de onda y del estado de valencia del vanadio [49].

En primera aproximación podemos considerar que el átomo de Ti está localizado en el centro de un octaedro perfecto con seis oxígenos rodeándolo. El campo ligando (Ver Fig. 2.3),

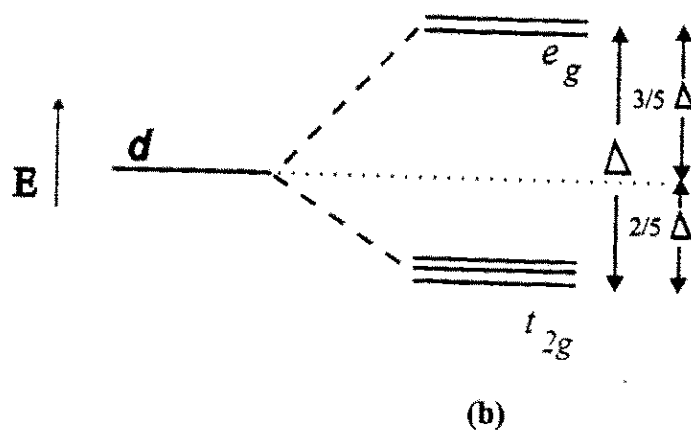
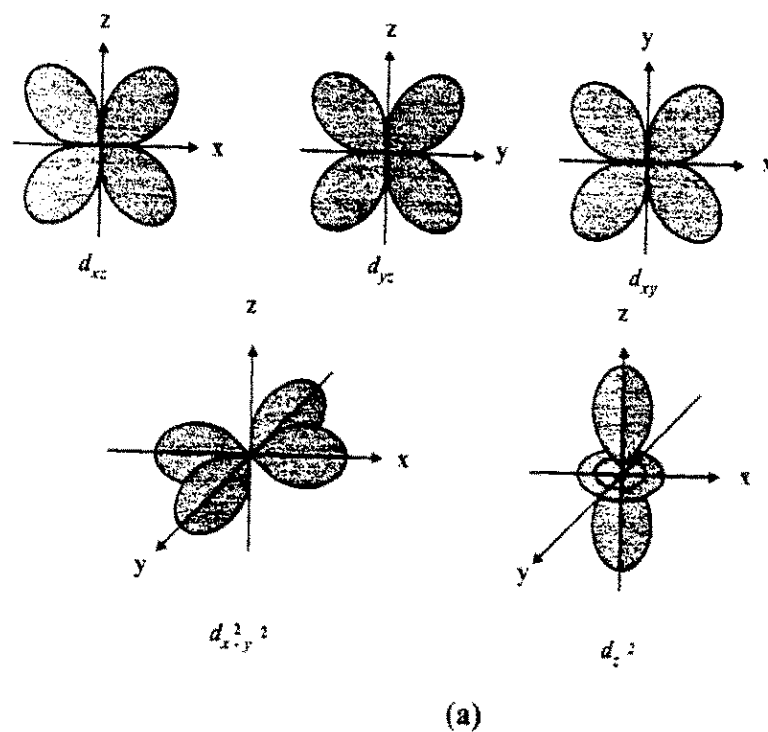


Fig. 2.3 (a) Representación de los orbitales d . (b) El desdoblamiento de los orbitales d producido por el campo ligando de un octaedro. La diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales está representado por el símbolo Δ . Las energías de los orbitales t_{2g} y e_g están medidos desde el orbital d degenerado y su valor es inverso a su degeneración.

causa una degeneración de los estados d en la banda de conducción de modo que se parte en estados e_g doblemente degenerados conocidos como los orbitales d_z^2 y $d_x^2 - y^2$, los cuales están dirigidos hacia los ligandos, y los triplemente degenerados t_{2g} denominados orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} , los cuales están dirigidos entre los ligandos. Las distorsiones de la simetría octaédrica causan un desdoblamiento adicional, el cual es generalmente más débil que la producida por el campo octaédrico principal; sin embargo, aún así es posible identificar los orbitales tipo e_g y t_{2g} .

2.3 Estructuras electrónicas y cristalinas del dióxido de titanio.

El dióxido de titanio muestra tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. La tabla 2.2 resume los principales parámetros cristalográficos de las tres fases.

	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura cristalina	tetragonal	tetragonal	ortorrómbica
Constante de red (Å)	a = 4.5936 c = 2.9587	a = 3.784 c = 9.515	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Grupo espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Moléculas/celda	2	4	8
Volúmen/molécula (Å ³)	31.2160	34.061	32.172
Densidad (g/cm ³)	4.13	3.79	3.99
Ti-O Longitud de enlace(Å)	1.949(4) 1.980(2)	1.937(4) 1.965(2)	1.87~2.04
O-Ti-O Ángulo de enlace	81.2° 90.0°	77.7° 92.6°	77.0° ~ 105°

Tabla 2.2 Parámetros cristalográficos para el óxido de titanio [62].

El rutilo y la anatasa son ambos tetragonales, y contienen seis y doce átomos respectivamente por celda unitaria, y cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos

de titanio. En cada caso, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con dos enlaces Ti-O ligeramente mayores que los otros cuatro, y con algunos de los ángulos de enlace O-Ti-O diferentes de 90° . La distorsión es mayor en anatasa que en rutilo. Las estructuras de anatasa y rutilo pueden visualizarse alternativamente como cadenas de octaedros de TiO_6 , compartiendo dos y cuatro lados para rutilo y anatasa respectivamente. La Fig. 2.4 muestra las celdas unitarias para (a) rutilo y (b) anatasa. La fase brookita no ha sido encontrada en este trabajo.

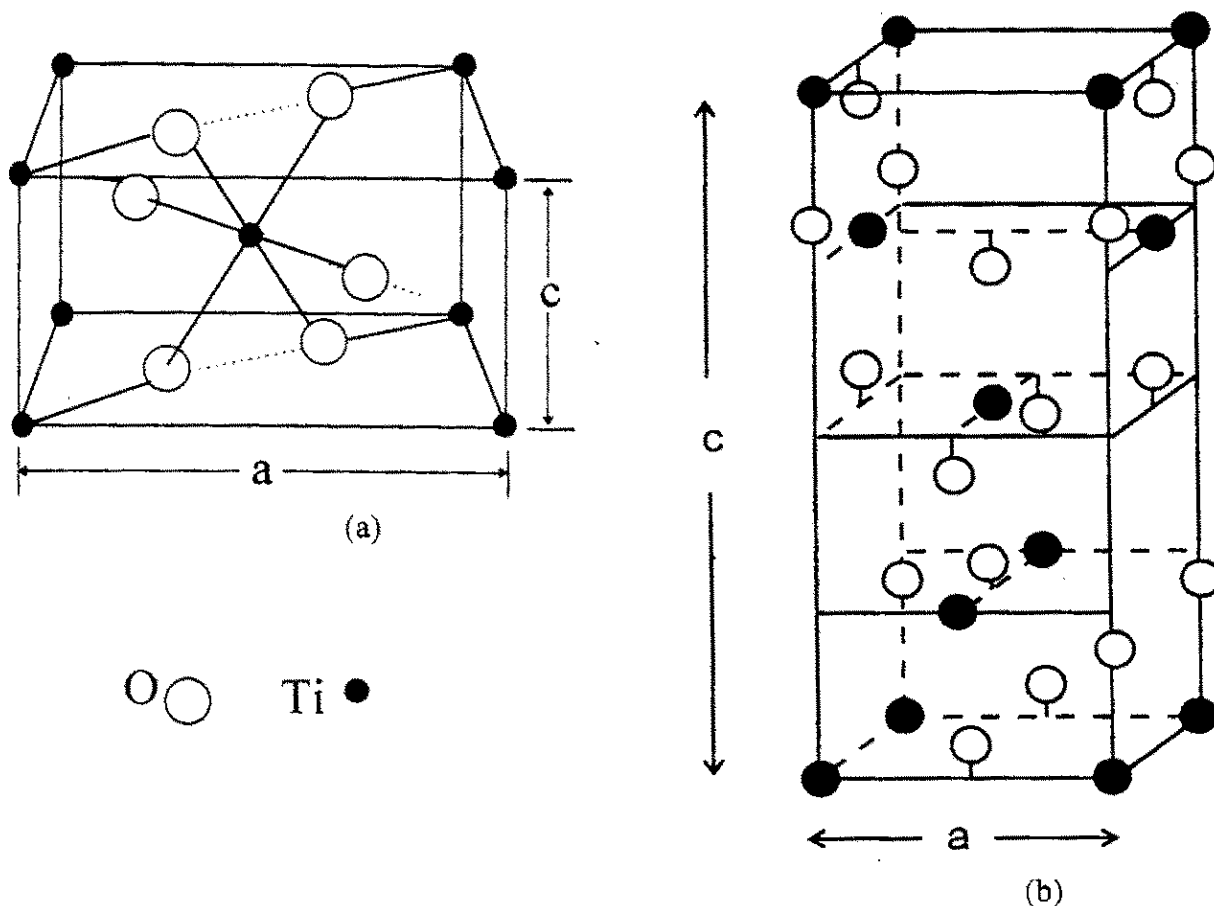


Fig. 2.4 Celda unitaria para (a) rutilo y (b) anatasa.

Los mayores avances en la comprensión de la estructura electrónica de los compuestos de metales de transición durante los últimos años se han obtenido empleando espectroscopías de alta resolución tales como la espectroscopía de fotoemisión (PES), espectroscopía de

fotoemisión inversa (IPES), espectroscopia de absorción de rayos-X (XAS) y espectroscopia de emisión de rayos-X (XES).

Actualmente se pueden alcanzar resoluciones del orden de 10 meV [41], lo cual permite estudiar detalladamente los efectos de la temperatura sobre los espectros de excitación de sólidos cerca al nivel de energía de Fermi.

Durante los últimos años, se ha realizado mucho trabajo teórico y experimental sobre la estructura electrónica del TiO_2 . Por esta razón se puede ubicar, de manera confiable, perfiles de la densidad de estados para rutilo y anatasa en la literatura [42-46][64,65].

En la Fig. 2.5 se muestra la estructura de bandas de rutilo considerando la simetría real D_{2h} . Los rectángulos tienen indicados dentro, entre corchetes, los números máximos de ocupación electrónica. También se indican los orbitales $2p$ del oxígeno y $3d$ del titanio.

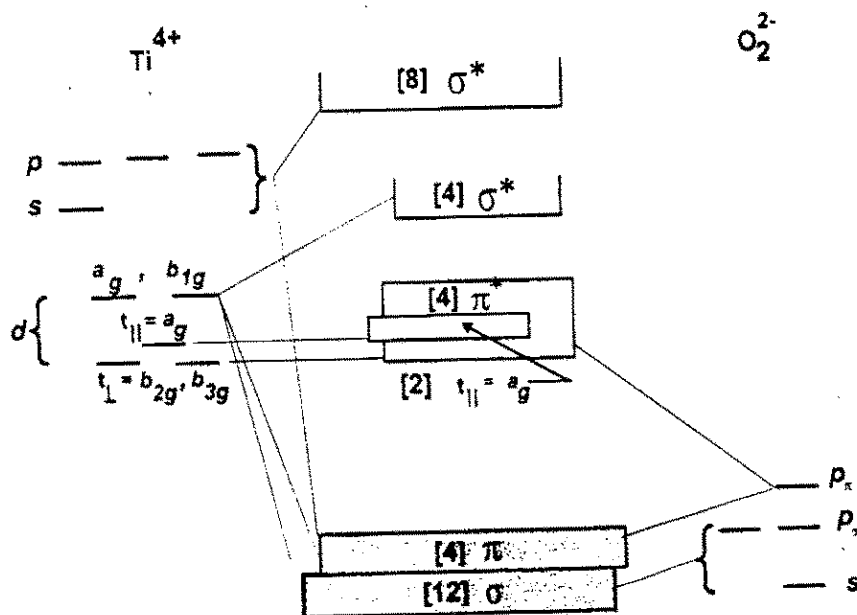


Fig. 2.5 Estructura de bandas para el TiO_2 deducida para la simetría D_{2h} [63].

Los niveles atómicos $3d$ debido al titanio son desdoblados en cinco niveles de energía: dos a_g , un b_{3g} , un b_{2g} y un b_{1g} . Basado en sus eigenvalores, estos niveles pueden ser agrupados

en dos conjuntos: el primero consiste de un b_{3g} , un a_g y un b_{2g} y el otro consiste de un b_{1g} y un a_g .

Pensando esquemáticamente, estos niveles pueden ser entendidos como originados de orbitales moleculares tipo t_{2g} y tipo e_g asociados con el grupo de simetría puntual O_h . Los centroides de estos orbitales moleculares están separados por 3.2 eV, lo cual puede ser atribuido al campo cristalino de los orbitales d del ion titanio. La distancia entre el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, esto es, el **band gap**, es ~3eV.

La Fig. 2.6 muestra la densidad de estados para TiO_2 cristalino obtenido por fotoemisión.

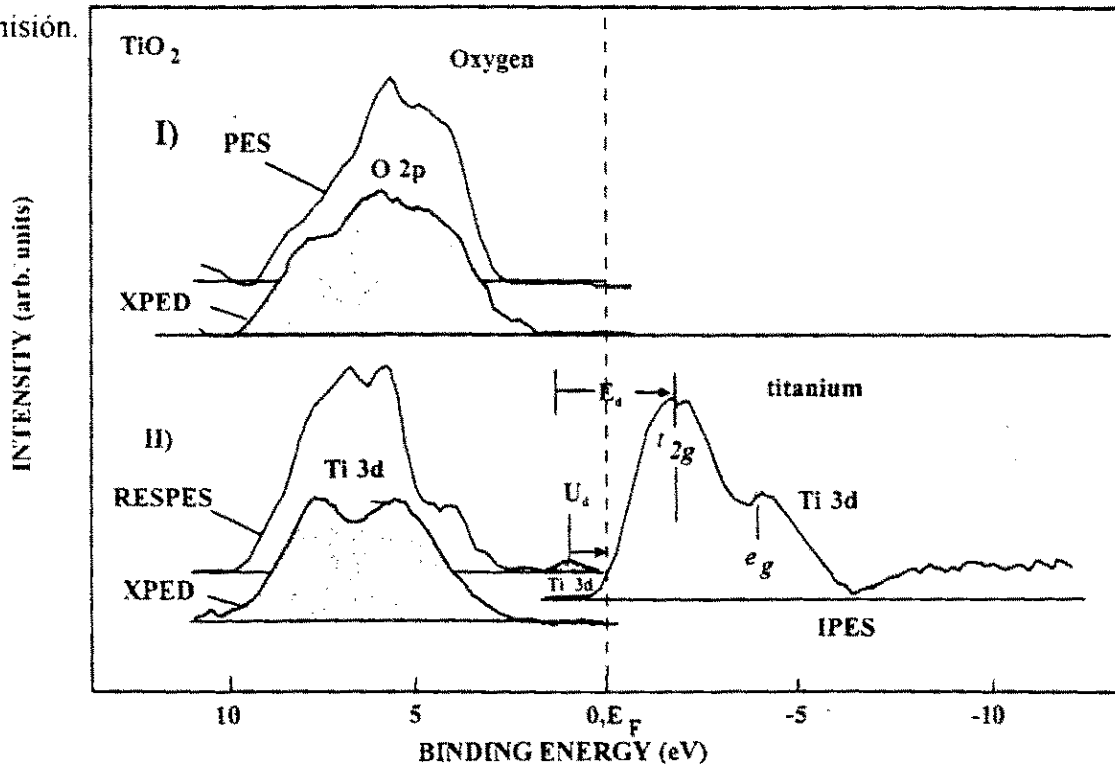


Fig. 2.6 Densidad de estados del TiO_2 obtenido experimentalmente. I) Densidad de estados parcial del oxígeno obtenidos por fotoemisión (PES) y difracción de fotoelectrones de rayos-X (XPED); II) Densidad de estados parcial del titanio obtenido por fotoemisión resonante (RESPES), difracción de fotoelectrones de rayos-X (XPED) y fotoemisión inversa (IEPS) [41]. E_F representa el nivel de Fermi. U_d y E_d son los niveles de energía debido a los defectos de oxígeno medidos desde el nivel de Fermi, y desde el nivel t_{2g} respectivamente.

El TiO_2 tiene la configuración $3d^0$ con la hibridación de los estados $Ti\ 3d$ y $O2p$. La banda U_d localizada a $U_d \sim 0.8\ eV$ debajo del nivel de Fermi E_f pertenece al $Ti^{+3}\ 3d1$; ésta energía es asociada a la vacancia de oxígeno. Se sabe que ésta banda localizada puede obtenerse calentando el material en una atmósfera reductora o bombardeándola con iones energéticos. Este último efecto se puede apreciar claramente en la Fig. 2.7 [66].

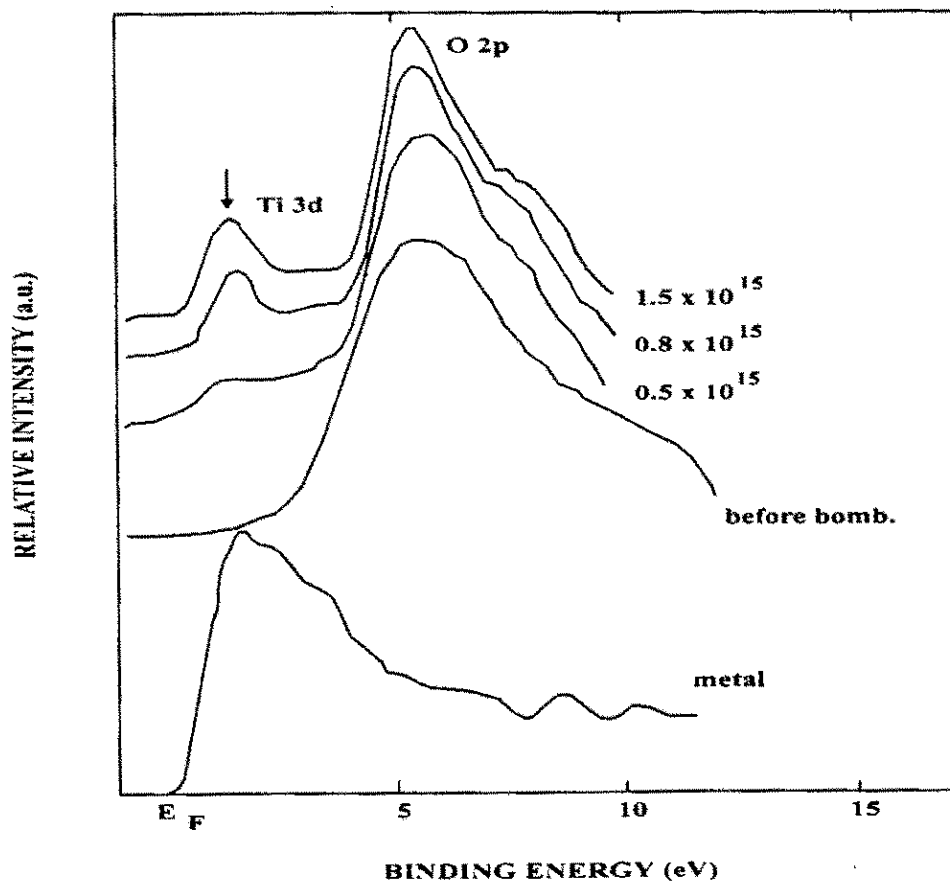


Fig. 2.7 Espectro de fotoelectrones ultravioleta para TiO_2 antes y después de bombardear la muestra con iones de argon Ar^+ a diferentes flujos ($ions/cm^2$). Una banda $3d'$ cerca al nivel de Fermi es inducida por el bombardeo de iones. También se presenta el espectro del titanio metálico, para comparación.

3. METODOS EXPERIMENTALES

3.1 Equipo de Sputtering

Cuando un haz de iones colisionan con una superficie (blanco), tienen lugar diferentes tipos de interacción dependiendo del tipo de ion (masa, forma), su energía, y el tipo de átomo que compone la superficie. Cuando el ion impacta en el blanco se produce una secuencia de eventos que conducen a la eyección de los átomos que lo componen, depositándose sobre un substrato cercano, este proceso es denominado sputtering. Diversos resultados experimentales publicados indican que el proceso de sputtering está relacionado con la transferencia de momentum desde las partículas energéticas a los átomos del blanco. Aun cuando los átomos de un sólido están enlazados uno al otro por un potencial atómico complejo, la teoría del sputtering asume que las colisiones son elásticas binarias.

Los procesos de sputtering pueden ser divididos en cuatro categorías: (1) dc, (2) rf, (3) magnético, (4) reactivo. Existen importantes variantes en cada categoría (ejemplo, dc bias) y combinaciones entre las diferentes categorías (ejemplo: rf reactivo). Para este método de fabricación de películas, están disponibles comercialmente, casi todos los materiales importantes.

Bajo condiciones especiales de presión, temperatura y atmósfera controlada se pueden fabricar blancos a partir de diferentes metales y aleaciones. Por medio de técnicas de alta temperatura y presión, se pueden obtener blancos de refractarios como por ejemplo Ti-W. Los blancos metálicos pueden obtenerse con purezas de 99.99% o mayores, mientras que para los no metales, generalmente se obtienen purezas menores. El tamaño y la forma de los blancos puede ser variable; toroides, discos etc. Debido a la energía térmica disipada durante las

colisiones, los blancos pueden alcanzar temperaturas elevadas, por lo cual, son puestos en contacto con un disco frío para evitar rajaduras por dilatación.

En el proceso de sputtering reactivo, las películas son depositadas sobre un sustrato en presencia de un gas reactivo como el oxígeno, mezclado con un gas de trabajo ionizado como el Ar. Ver Fig. 3.1 [67].

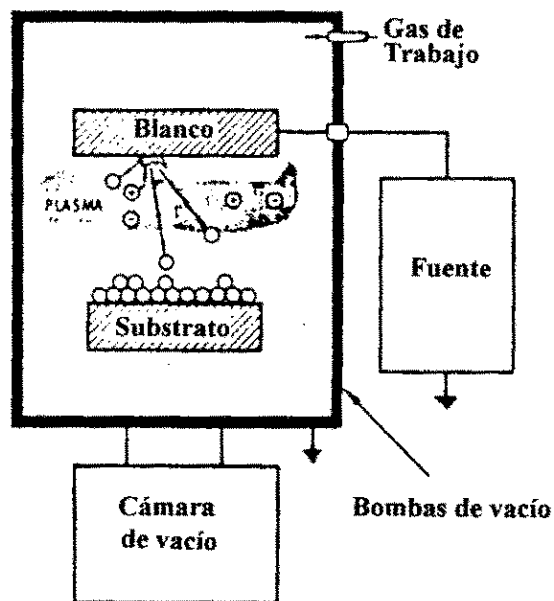


Fig. 3.1 Esquema que muestra las partes principales de un sistema de fabricación de películas delgadas por sputtering.

Algunos de los compuestos más comunes obtenidos por sputtering reactivo son los siguientes:

Oxidos (Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5), nitruros (TaN , TiN , AlN , S_3N_4 , etc), carburos (TiC , WC , SiC), sulfuros (CdS , CuS , ZnS), oxicarburos y oxinitruros de Ti, Ta, Al, y Si.

Dependiendo del material que conforma el blanco, durante el sputtering reactivo se podrá obtener un compuesto sólido no estequiométrico que contenga el metal del blanco y el compuesto del gas reactivo como por ejemplo TaN_x , o un compuesto estequiométrico como TiN o alguna mezcla de ambos.

En el sputtering magnético (magnetron sputtering), Véase la Fig. 3.2, los electrones no alcanzan el ánodo (substrato) sino que son atrapados cerca del blanco, lo cual eleva la eficiencia de ionización en esa zona. Este efecto se logra aplicando un campo magnético orientado paralelamente al blanco y perpendicular al campo eléctrico. En la práctica, para lograr esto se ubica un imán en forma de barra o herradura detrás del blanco. El sputtering magnético es el método más utilizado comercialmente. La razón es que eleva la velocidad de crecimiento de las películas, un orden de magnitud respecto a los otros métodos convencionales.

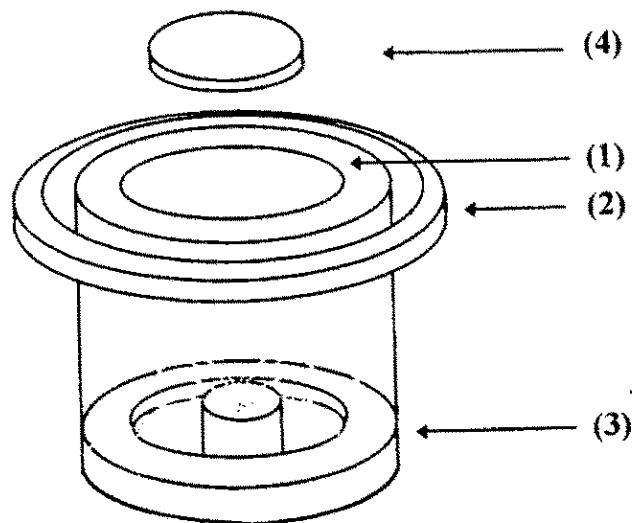
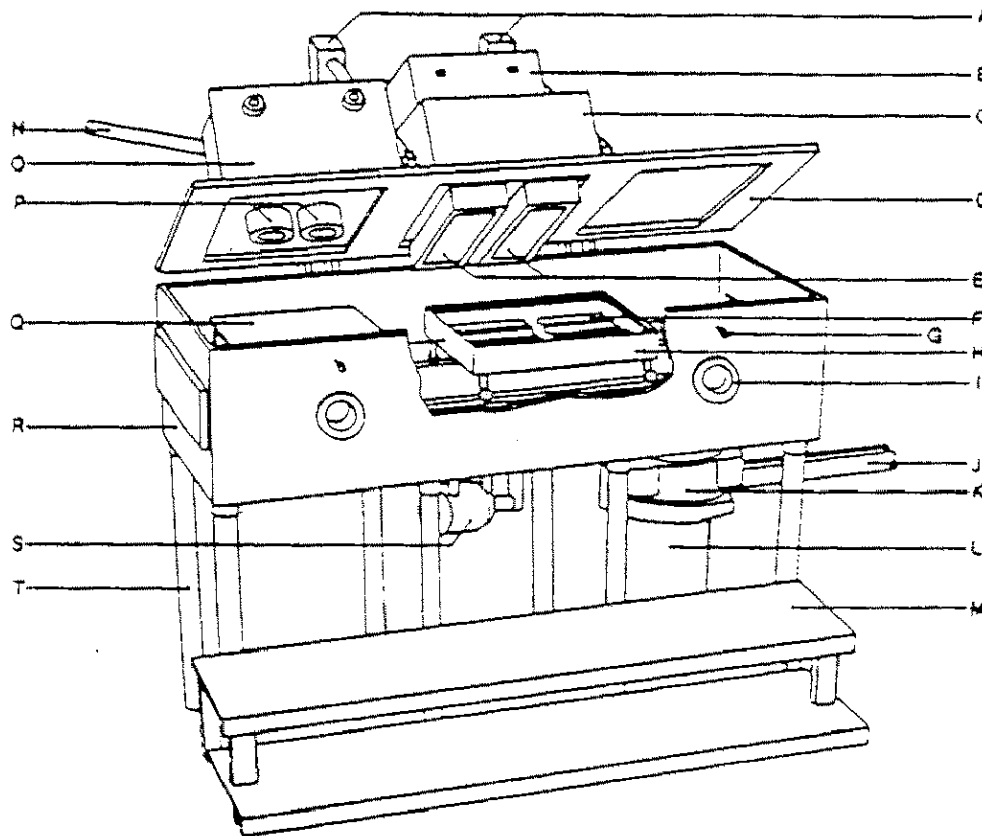


Fig. 3.2 Esquema de un magneto plano circular: (1) blanco, (2) ánodo, (3) imán que proporciona el campo magnético en frente y paralelo al blanco, se ubica en la parte posterior del blanco. (4) Substrato [67].

A continuación describimos el sistema de sputtering usado en este trabajo. La cámara de vacío es de acero inoxidable de dimensiones $186 \times 74 \times 49 \text{ cm}^3$. Véase la Fig.3.3. La tapa

esta sujeta por bisagras en la parte posterior y es levantada por medio de actuadores lineales.



- | | |
|---|--|
| A. Actuadores lineales | K. Válvula |
| B. Control automático de impedancia | L. Bomba por enfriamiento |
| C. Dispositivo de acople | M. Plataforma |
| D. Tapa | N. Cable de radiofrecuencia |
| E. Imanes rectangulares de 50 x 12.5 cm ² . | O. Control manual de impedancia |
| F. Calentadores por radiación | P. Imán de disco de 10 cm. de diámetro |
| G. Perilla de shutter | Q. Soporte de muestras |
| H. Soporte móvil de sustratos | R. Cámara de vacío |
| I. Ventana | S. Motor para transporte de sustrato |
| J. Conexiones para sistema de vacío
(tubería de agua, cables etc.) | T. Soporte mecánico |

Fig. 3.3 Esquema de la unidad de sputtering usada en este trabajo [68].

La presión en la cámara antes de empezar el proceso de sputtering (presión de pre-sputtering) es de aproximadamente 10^{-7} mbar, la cual se obtiene por medio de una bomba de vacío por enfriamiento (cryopump).

El imán tiene la forma de disco circular de 10 cm de diámetro y está ubicado detrás del cátodo. Este a su vez, está conectado a una fuente de poder de 1.5 kWdc o a una fuente de radiofrecuencia. El sistema permite el ingreso de hasta tres gases simultáneamente para cuando se desee obtener compuestos por sputtering reactivo.

3.2 Métodos electroquímicos

Varios procesos importantes que ocurren en la interfase electrodo/electrolito, pueden ser estudiados por métodos electroquímicos. En la Fig.3.4. se muestra una celda típica de tres electrodos adecuada para estudios electroquímicos. La celda incluye un electrodo de referencia (ER), un contraelectrodo (CE), y un electrodo de trabajo (ET).

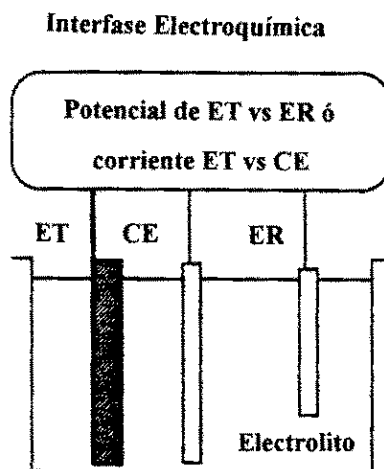


Fig.3.4. Esquema de una celda electroquímica usada para estudiar electrocromismo.

Una interfase electroquímica controla el potencial $\varepsilon(t)$ o la corriente $i(t)$ del electrodo de trabajo vs. el electrodo de referencia, para una velocidad de barrido adecuada. Un sistema computarizado para adquisición de datos almacena los valores de voltaje y corriente en función del tiempo para un posterior análisis.

3.2.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica, es un método electroquímico dinámico para la medición de procesos de oxidación-reducción (*Red-Ox*). Esta técnica puede ser usada para estudiar el comportamiento electroquímico de especies que se difunden hacia la superficie de un electrodo, la intercalación de iones dentro de una matriz sólida, y/o fenómenos de interfase en la superficie del electrodo.

La información que se obtiene de una medición de voltametría cíclica es la curva de corriente que circula por la celda versus el potencial de barrido aplicado.

La reacción *Red-Ox* heterogénea se discute en varios textos estándar de electroquímica [69, 70]. En general, un proceso *Red-Ox* de las especies presentes en el electrolito puede representarse por la ecuación:



Los iones de la especie *Ox*, cerca del electrodo, son reducidos cuando un potencial apropiado se aplica al ET. La especie *Red*, producto de la reducción, se difunde desde el electrodo hacia el electrolito. Este proceso establece la corriente de la celda. Asumiendo que la rapidez de transferencia de carga es suficientemente rápida, entonces el flujo de corriente

estará solamente limitado por la rapidez de difusión de la especie *Ox* desde el electrolito a la interfase. La descripción matemática de éste proceso está dada por la ley de Fick [79]:

$$\frac{\partial C_{Ox, Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox, Red} \frac{\partial^2 C_{Ox, Red}(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

donde $C_{Ox, Red}$ es la concentración de la especie *Ox* o *Red*, y $D_{Ox, Red}$ es el coeficiente de difusión.

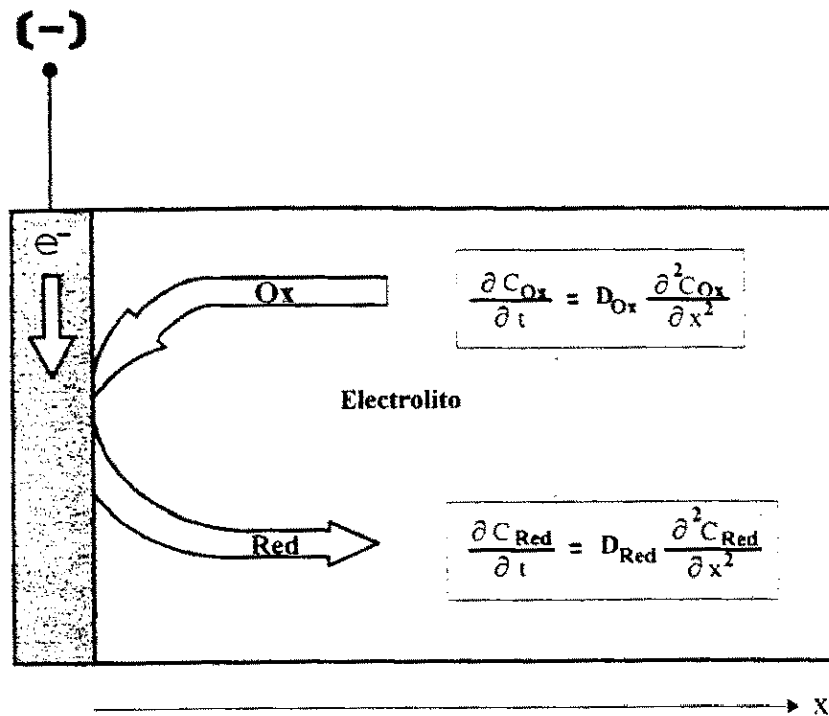


Fig. 3.5 Proceso *Red-Ox* en una reacción heterogénea. La transferencia de carga tiene lugar en la interfase electrodo-electrolito.

La solución de la Ec. (3.2) se obtiene considerando las siguientes condiciones de contorno:

i) En $t = 0$ sólo la especie Ox está presente, a la concentración C_{Ox}^{Soluc} ; i.e.

$$C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}^{Soluc}, \quad C_{Red}(x,0) = 0 \quad (3.3)$$

ii) La concentración en la solución permanece constante:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}^{Soluc}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_{Red}(x,t) = 0 \quad (3.4)$$

iii) La continuidad del flujo se establece por la condición:

$$D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (3.5)$$

La Eq. 3.2 y las condiciones de contorno nos dan la concentración de las especies Ox o Red en la interfase ($x = 0$). La densidad de corriente $j(t)$ en la interfase es proporcional al gradiente de concentración [69] según:

$$j(t) = zFD_{Ox/Red} \left(\frac{\partial C_{Ox/Red}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.6)$$

donde z y F representan la carga iónica y la constante de Faraday respectivamente.

La ecuación 3.6 tiene implícita una función integral evaluada numéricamente y que denominamos $\chi(t)$, de tal manera que puede reescribirse como:

$$j(t) = zFC_{Ox}(\pi D_{Ox} \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (3.7)$$

donde σ es una constante definida por:

$$\sigma \equiv \left(\frac{zF}{R_g T} \right) v, \quad (3.8)$$

donde R_g es la constante de los gases y v es la velocidad de barrido del potencial generado por la interfase electroquímica, es decir, $\varepsilon = \varepsilon_o \pm vt$.

En un proceso de intercalación, los iones del electrolito se insertan en el electrodo y el proceso produce una curva voltaje-corriente característica en la voltametría cíclica. Debido a la baja movilidad de los iones en el electrodo, se espera un proceso controlado por difusión. Los experimentos realizados en materiales electrocromáticos (ejm. WO_3) indican que la especie que se reduce en el proceso, es el metal de transición del electrodo de trabajo, en lugar de los iones móviles que están en la solución. Esto significa que la Eq. (3.5) que describe un proceso *Red-Ox* heterogéneo convencional no puede ser aplicado directamente a un proceso electrocromático. Como se mostrará luego, la intercalación puede explicarse mejor por métodos termodinámicos teniendo en cuenta las variaciones de potencial químico debido a cambios en la composición del electrodo.

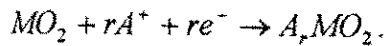
3.2.2 Intercalación por titulación coulométrica

El proceso de inserción de cationes por el método electroquímico en electrodos sólidos (electrodos de intercalación) ha sido estudiado ampliamente. El potencial de un electrodo de intercalación es una función del grado de inserción y es medido con respecto a un electrodo de referencia. Esta relación es conocida como titulación coulométrica.

Los electrodos de intercalación son materiales con estructuras rígidas los cuales tienen cavidades energéticamente favorables para la inserción de iones. El ingreso de estos iones

produce solamente ligeros cambios en la matriz huésped durante la inserción, dejándola intacta después de la extracción del ion.

La intercalación de iones A^+ en la matriz de un óxido metálico MO_2 puede ser representado por la ecuación,



En el apéndice A mostramos que el potencial ε entre el electrodo de intercalación y el de referencia en función de la fracción molar r , se puede expresar como,

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{R_g T}{F} \ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - \frac{\mu_e^{Ox}}{F} - br, \quad (3.9)$$

donde el primer término ε° es el potencial estándar del electrodo. El segundo término representa el aporte al potencial por configuración, debido a la distribución de los iones sobre sitios idealmente equivalentes. μ_e^{Ox} representa el potencial químico del electrón en el óxido. Considerando que los electrones insertados siguen la distribución de Fermi, se demuestra en el apéndice A, que al igual que para iones, para electrones también se obtiene un término de configuración cuando se evalúa el potencial químico. El último término en la Eq. 3.9. representa la interacción entre los iones insertados. Su contribución al potencial es proporcional a la fracción molar r . El prefactor b es llamado el *parámetro de interacción*. Al inicio del proceso de intercalación, el término de interacción iónica puede ser despreciado ($r \rightarrow 0$). Si suponemos el mismo término configuracional para dos materiales X , Y , podemos hacer la diferencia de sus respectivos potenciales electroquímicos a partir de la Eq. 3.9. Haciéndolo, obtenemos,

$$\Delta\varepsilon = \text{constante} - \frac{1}{F}(\mu_e^X - \mu_e^Y). \quad (3.10)$$

Tomando la derivada a ambos lados de la ecuación obtenemos,

$$\frac{d(\Delta\varepsilon)}{dr} = -\frac{1}{F} \left[\left(\frac{d\mu_e^X}{dr} \right) - \left(\frac{d\mu_e^Y}{dr} \right) \right] = -\frac{1}{F}(m^X - m^Y), \quad (3.11)$$

donde m^X y m^Y representan las pendientes en un gráfico carga-potencial, (conocido como gráfico titulación coulométrica, ver capítulo 4.2.2) en el instante inicial de la intercalación. La Eq. 3.11 nos proporciona una forma cualitativa de determinar diferencias en los estados energéticos de los electrones entre diferentes materiales.

3.2.3 Espectroscopía por impedancia

La espectroscopía por impedancia es un importante método para caracterizar un sistema electroquímico. Las mediciones se llevan a cabo aplicando un pequeño voltaje alterno $\varepsilon(\omega)$ al electrodo de trabajo (muestra), respecto al electrolito. Simultáneamente se aplica un voltaje continuo para polarizar el electrodo de trabajo, como se hace normalmente en pruebas de potenciometría. La amplitud de la señal alterna es generalmente de unos pocos mV, de manera que puede ser considerado como una perturbación lineal sobre el sistema. La frecuencia de la señal es típicamente de 10^{-4} a 10^6 Hz. Las partes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia son funciones de la frecuencia ω . Las dos formas más frecuentes de presentarlos son graficando cualquiera de las partes de impedancia versus el logaritmo de la frecuencia, gráfico conocido como de Bode, ó graficando Z'' versus Z' , los cuales se conocen como gráficos de Nyqvist.

Los resultados pueden ser representados por un circuito equivalente que reproduce el comportamiento del sistema en el rango de frecuencias analizado. La ubicación de los

elementos del circuito y sus magnitudes, permiten cuantificar los parámetros electroquímicos tales como el coeficiente de difusión y la conductividad del electrodo.

El circuito llamado de Randles mostrado en la Fig. 3.6 representa un sistema electroquímico simple al cual se le ha aplicado un potencial alterno. En este caso, los factores limitantes del proceso electroquímico pueden ser tanto el proceso de transferencia de carga o el proceso de difusión de las especies hacia la interfase.

Los elementos de circuito en el modelo de Randles son:

- R_I : resistencia ohmica entre el electrolito y la película conductora del sustrato.
- C_{DL} : capacitancia de la doble capa de la interfase electrodo electrolito.
- Θ : resistencia debido a la transferencia de carga.
- Z_w : impedancia compleja debido a la difusión de las especies electroactivas. Es llamada impedancia de Warburg.

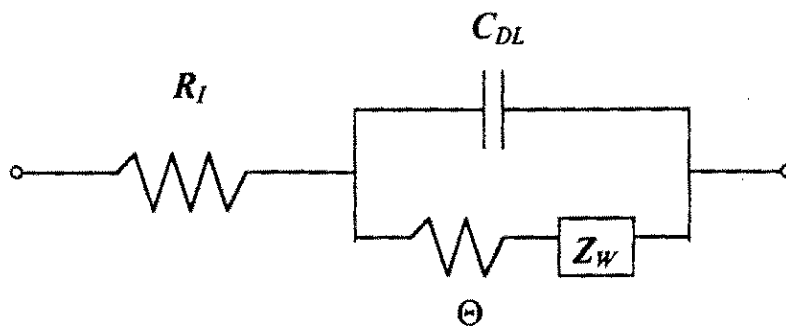


Fig. 3.6 El circuito equivalente de Randles para la respuesta ac de un sistema con elementos que representan la transferencia de carga y difusión de las especies electroactivas.

Ho et.al. [7] desarrollaron un análisis de la impedancia compleja en procesos de intercalación de carga considerando que el material en el cual se produce la intercalación tiene

un *espesor finito*. En ese trabajo, Ho analizó la difusión de Li^+ en electrodos constituidos por películas delgadas de Li_xWO_3 . Concluyó que si la especie intercalada alcanza el sustrato conductor (el cual es impermeable al catión), el gráfico de Nyqvist deberá mostrar una línea vertical a bajas frecuencias. De acuerdo a éste modelo, el circuito de Randles convencional deberá modificarse considerando el elemento de impedancia por longitud finita del sustrato conocido como elemento de Warburg (Finite Length Warburg) dado por,

$$Z_{FLW} = \frac{V_M \left(\frac{d\varepsilon}{dr} \right)}{zF(i\omega\tilde{D})^{1/2}} \coth \left(l \sqrt{\frac{i\omega}{\tilde{D}}} \right). \quad (3.12)$$

donde \tilde{D} es el coeficiente de difusión químico, V_M es el volumen molar del electrodo intercalado, l es el espesor de la película, $d\varepsilon/dr$ se puede obtener de la pendiente del gráfico de titulación coulométrica ε vs. r , (capítulo 4.2.2). La demostración de la Eq. (3.12) se encuentra en el apéndice B.

El coeficiente de difusión química \tilde{D} es un parámetro importante que describe la habilidad de un electrodo de intercalación para aceptar iones externos como especies huéspedes. Esta cantidad debe ser diferenciada del coeficiente de difusión. A continuación damos una explicación de ésta diferencia.

Un electrodo de intercalación es un conductor mixto, tal que admite tanto el transporte electrónico como el iónico. La ecuación general para el flujo de partículas cargadas dentro de un electrodo está dada por [72]:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{Z_i F}{R_g T} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}, \quad (3.13)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión, a_i el coeficiente de actividad, c_i la concentración y $\phi(x)$ el potencial eléctrico dentro del electrodo.

La neutralidad de la carga para iones y electrones queda establecida por,

$$|z_{\text{iones}} J_{\text{iones}}| = |J_{\text{electrones}}|, \quad \text{y,} \quad (3.14)$$

$$|z_{\text{iones}} C_{\text{iones}}| = |C_{\text{electrones}}| \quad (3.15)$$

Combinando las ecuaciones (3.13), (3.14) y (3.15), se obtiene que el flujo de iones está dado por,

$$J_{\text{iones}}(x) = -D_{\text{iones}} t_{\text{electrones}} \left[\frac{\partial \ln a_{\text{iones}}}{\partial \ln C_{\text{iones}}} + z_{\text{iones}} \frac{\partial \ln a_{\text{electrones}}}{\partial \ln C_{\text{iones}}} \right] \frac{\partial c_{\text{iones}}(x)}{\partial x}, \quad (3.16)$$

donde el número de transferencia electrónica es definida por,

$$t_{\text{electrones}} = \frac{D_{\text{electrones}}}{D_{\text{electrones}} + z_{\text{iones}} D_{\text{iones}}} \quad (3.17)$$

La Eq. (3.16) puede ser reescrita en forma conveniente como,

$$J_{\text{iones}} = -D_{\text{iones}} W_{\text{iones}} \frac{\partial c_{\text{iones}}(x)}{\partial x} = -\tilde{D}_{\text{iones}} \frac{\partial c_{\text{iones}}(x)}{\partial x} \quad (3.18)$$

donde el “coeficiente de refuerzo”, W_{iones} es definido como,

$$W_{iones} = t_{electrones} \left[\frac{\partial \ln a_{iones}}{\partial \ln C_{iones}} + z_{iones} \frac{\partial \ln a_{electrones}}{\partial \ln C_{iones}} \right] \quad (3.19)$$

El nuevo coeficiente \tilde{D} definido en la Eq. (3.18) se denomina *coeficiente de difusión química*.

En la Fig. 3.7 se ilustra un gráfico de Nyquist cualitativo para una película delgada de acuerdo al modelo de Ho, es decir, considerando el elemento de Warburg Z_{FLW} . La curva muestra tres zonas principales: la zona semicircular está relacionada a la impedancia a alta frecuencia, la línea con pendiente de 45° corresponde a frecuencias intermedias y bajas y la línea vertical está asociada al límite de difusión de la especie por haber llegado al conductor.

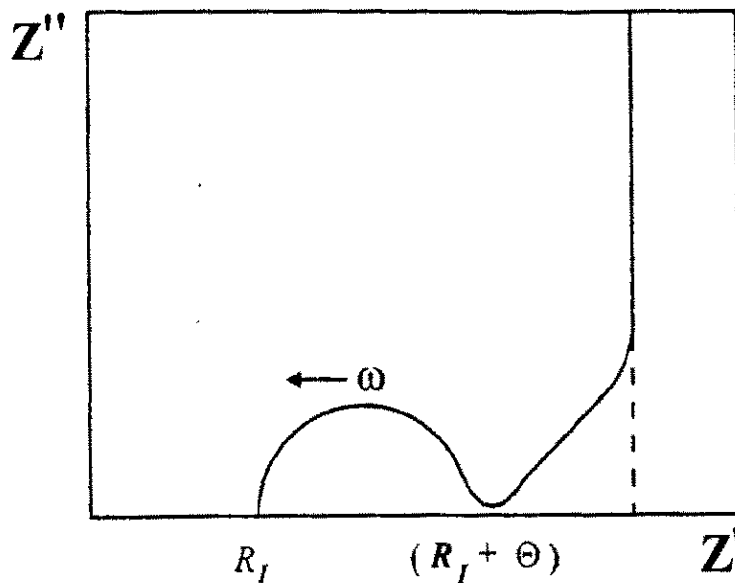


Fig. 3.7 Gráfico de Nyquist para un electrodo de intercalación de longitud finita. Los símbolos fueron especificados en la Fig. 3.6.

3.3 Medidas ópticas

3.3.1 UV-visible

3.3.1.1 Cambios del band gap

La forma más directa, y quizás más simple de estudiar la estructura de bandas de un semiconductor es medir su coeficiente de absorción, α . Durante el proceso de absorción, los electrones son excitados desde los niveles más bajos de energía hacia los de mayor energía, por medio de los fotones. El coeficiente de absorción puede ser obtenido de mediciones espectrofotométricas.

La absorción fundamental producida por los fotones incidentes se conoce como *band gap óptico*, y se define como la mínima energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción. Midiendo la absorción podemos determinar la influencia de defectos, impurezas etc. sobre el band gap de un semiconductor.

La mayoría de óxidos de metales de transición tienen band gaps entre 3-4 eV, lo que permite la excitación fundamental con fuentes de radiación ultravioleta-visible.

Para un semiconductor cristalino, las transiciones interbandas son consideradas desde el punto de vista de la dispersión de ondas de Bloch por un potencial periódico. Las transiciones directas se caracterizan por la conservación del número de onda cuando el electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción.

La ecuación general que describe el coeficiente de absorción para transiciones directas está dada por [73]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{ZB} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})|^2 \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega], \quad (3.20)$$

con el elemento de matriz definido como:

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) \equiv \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_c(\mathbf{k}) | \mathbf{r} | \psi_v(\mathbf{k}) \rangle, \quad (3.21)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector de polarización del campo eléctrico de la radiación, \mathbf{r} el vector posición, y ψ_c, ψ_v son las funciones de Bloch que definen las bandas de valencia y conducción respectivamente. Retornando a la Eq. (3.20), n representa el índice de refracción, c la velocidad de la luz, e y m la carga y masa del electrón. La integración se realiza sobre la Zona de Brillouin (ZB).

Dependiendo de las funciones de onda, la expresión dada por la Eq. (3.21) puede tomar valor nulo o no. En el primer caso decimos que la transición es prohibida en el segundo, permitida.

Hay algunos valores del número de onda \mathbf{k} , para los cuales se satisface,

$$\nabla_{\mathbf{k}} [E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})] = 0 \quad (3.22)$$

éstos son llamados *puntos críticos* y puede demostrarse que para éstos valores de \mathbf{k} el coeficiente de absorción alcanza valores máximos.

Si las transiciones ocurren entre diferentes números de onda se denominan *transiciones indirectas*. En este caso es necesario la presencia de un fonón intermediario para preservar el momentum.

Se demuestra [73] que el cálculo del coeficiente de absorción para aquellos casos explicados anteriormente, se pueden resumir en la ecuación,

$$\alpha\hbar\omega = (\hbar\omega - E_g)^\eta, \quad (3.23)$$

donde E_g es el *gap optico* y,

$\eta = 1/2$	para transiciones directas permitidas
$\eta = 3/2$	para transiciones directas prohibidas
$\eta = 2$	para transiciones indirectas permitidas
$\eta = 3$	para transiciones indirectas prohibidas

En semiconductores amorfos, las transiciones interbandas se pueden analizar usando el modelo de *aproximación de fase aleatoria* (AFA); en este caso no es aplicable la regla de selección del vector k , de manera que se pueden distinguir las transiciones directas de las indirectas. Se ha demostrado [74] que en el caso de materiales amorfos, y asumiendo que la densidad de estados puede expresarse en forma de potencia, la absorción está dada por,

$$\alpha\hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_g)^2. \quad (3.24)$$

Esta expresión ha sido usada muchas veces para obtener un “band gap óptico” en materiales amorfos aunque su significado difiere del que se considera para materiales cristalinos.

El comportamiento de la absorción dado por la Eq.(3.24) se observa usualmente en la región de altas energías de un espectro obtenido experimentalmente. En el ejemplo de la Fig. 3.8, denominamos A a ésta región. Sin embargo a menores energías, zona B en el gráfico de la

Fig. 3.8 es posible encontrar un perfil exponencial en varios semiconductores amorfos. Estas zonas se conocen como *perfiles de Urbach*, y están dados por,

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\left[-\Gamma(E_0 - \hbar\omega)\right]}, \quad (3.25)$$

donde Γ es un parámetro que describe la agudeza del perfil y E_0 es un término de energía que representa el levantamiento del perfil. A pesar de los datos experimentales, aún es incierto el origen de los perfiles de Urbach. Dow y Redfield [75] han demostrado que en presencia de un campo eléctrico interno el perfil de absorción toma forma exponencial.

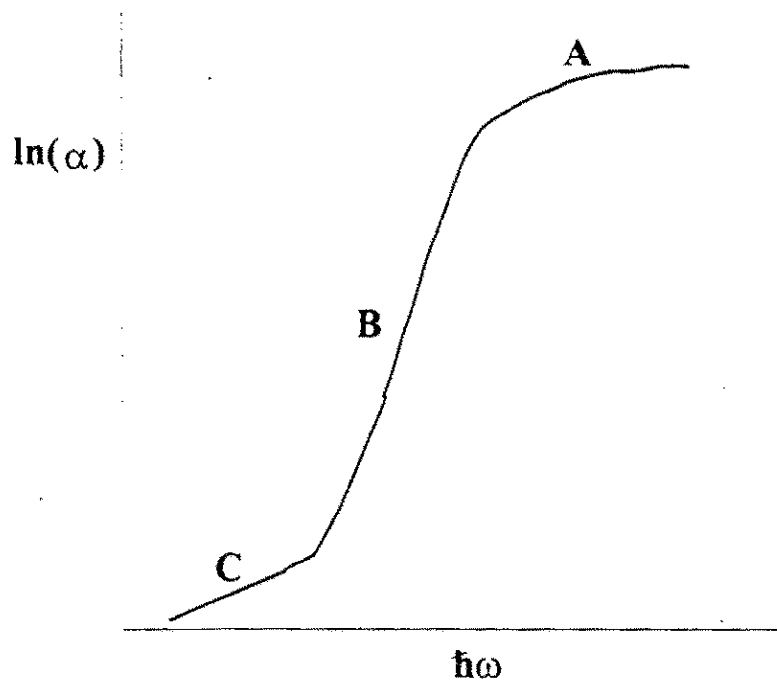


Fig. 3.8 Esquema cualitativo del perfil de absorción óptica para un material amorfo. La zona A sigue una ley de potencia (Eq.(3.24)). La parte B representa el perfil de Urbach dado por la Eq. (3.25). La parte C es una zona originada por la presencia de defectos, visible a bajas energías.

Tales campos pueden producirse por defectos específicos (como la presencia de centros cargados) o simplemente de distorsiones de los ángulos de enlace. Otra explicación de los perfiles de Urbach sería la existencia de bordes exponenciales de las bandas pero no hay una prueba clara de lo que originaría este tipo de bordes [76]. La zona C del perfil de absorción óptico en la Fig. 3.8 es determinada por defectos. Esta región puede ser originada por dispersión de Rayleigh mas que por absorción de defectos [77, 78].

En este trabajo, la absorbancia A de las películas, se ha calculado a partir de las mediciones experimentales de R y T . Para ello se ha utilizado la ecuación general,

$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda). \quad (3.26)$$

Para obtener el coeficiente de absorción de la película, partimos de la expresión aproximada,

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha l}, \quad (3.27)$$

donde l es el espesor de la película.

En la deducción de la Eq. (3.27) no se han considerado efectos de interferencia. Esto es particularmente válido cerca al borde de absorción, donde los efectos de interferencia son pequeños [79].

De la Eq.(3.27) obtenemos el coeficiente de absorción,

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \frac{(1 - R)^2}{T}. \quad (3.28)$$

Los valores del coeficiente de absorción, tanto obtenidas por la Eq. (3.28) como los obtenidos por métodos iterativos fueron similares, por lo tanto decidimos usar la Eq. (3.28) en la mayor parte de éste trabajo.

Un efecto importante relacionado al band gap óptico en algunos óxidos es el llamado efecto Burstein-Moss (B-M). Este ocurre en semiconductores altamente dopados, donde los electrones donadores ocupan el tope de la banda de conducción. El band gap óptico se *ensancha* debido a que los niveles mínimos de la banda de conducción están llenos. Este efecto se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.9. Considerando el principio de exclusión de Pauli, y transiciones directas permitidas, el band gap óptico se ensancha una cantidad ΔE^{BM} dado por [80]:

$$\Delta E^{BM}(n) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2)^{2/3} n, \quad (3.29)$$

donde n es la densidad electrónica y m^* es la *masa efectiva reducida* definida por,

$$m^* = \left(\frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \right)^{-1}, \quad (3.30)$$

donde m_v y m_c representan las masas efectivas de valencia y conducción respectivamente.

El efecto B-M se compensa con un estrechamiento del band gap debido al movimiento correlativo de los portadores de carga (polarón) y por la dispersión electrónica contra los centros de impurezas ionizadas [80]. Estos dos efectos producen un estrechamiento del band gap, cuyo valor de energía es mucho más pequeño que el ensanchamiento producido por el efecto B-M.

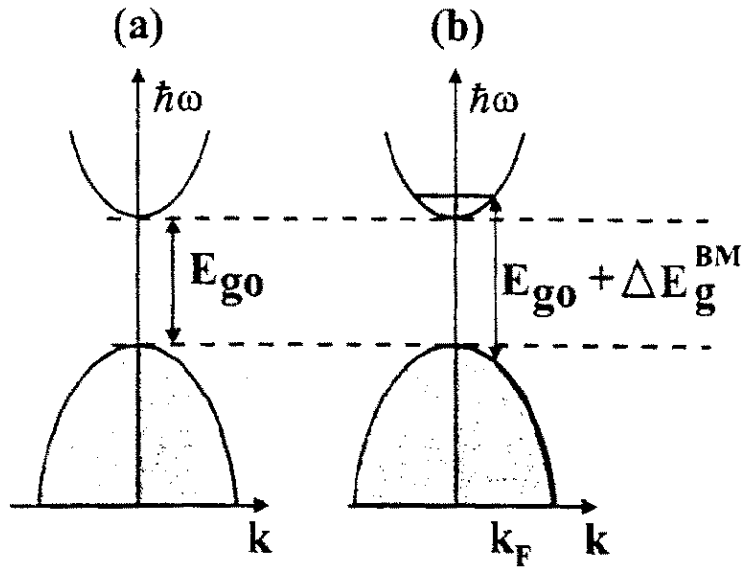


Fig. 3.9 Esquema de una estructura de bandas parabólicas separadas por E_g (a). Se asume que el único efecto de la adición del dopante es el de bloquear los mínimos estados en la banda de conducción, el band gap óptico se ensancha una cantidad ΔE_g^{BM} (b). Las áreas sombreadas denotan estados ocupados. Se indica el vector de onda de Fermi k_F [80].

Teniendo en cuenta únicamente el efecto B-M, el band gap óptico E_g cambiará a consecuencia de la densidad de carga inyectada n , de acuerdo a la expresión,

$$E_g(n) = E_{g0} + \Delta E^{BM}(n) \quad (3.31)$$

donde E_{g0} representa el band gap de las películas tal como fueron depositadas.

3.3.1.2 Eficiencia de coloración

La eficiencia de coloración (*EFC*) indica cuan apropiada es una película electrocrómica para ser usada en dispositivos prácticos. La eficiencia de coloración se define como el cambio de densidad óptica ΔDO por unidad de carga intercalada ΔQ ,

$$EFC = \frac{\Delta DO}{\Delta Q} \quad (3.32)$$

Teniendo en cuenta la Eq. (3.28), la densidad óptica puede obtenerse evaluando la reflectancia y transmitancia de la película cuando cambia de estado claro a estado oscuro. La expresión resultante es,

$$\Delta DO = \ln \left[\frac{(1 - R_d)^2 T_c}{(1 - R_c)^2 T_d} \right] \quad (3.33)$$

donde:

R_d = reflectancia en el estado oscuro,

R_c = reflectancia en el estado claro,

T_d = transmitancia en el estado oscuro, y

T_c = transmitancia en el estado claro.

3.3.2 Absorción infrarroja en películas de óxido de titanio.

Como fue mencionado en el capítulo 2, el dióxido de titanio tiene dos fases tetragonales: rutilo y anatasa. Aunque el tipo exacto de simetría del rutilo es D_{2h} y el de

anatasa es D_{2d} , las posiciones atómicas hacen que la simetría sea muy parecida a D_{4h} , por lo cual vamos a considerarla para el análisis de absorción infrarroja.

En la Fig. 3.10 se muestran los modos vibracionales para anatasa y las frecuencias se presentan en la tabla 3.1. El factor de grupo, [82, 83] está dada por:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u.$$

Frecuencia	cm ⁻¹	asignación
ν_1	640	$E_g(R)$
ν_2	519	$B_{1g}(R)$
ν_3	507	$A_{1g}(R)$
ν_4	400	$B_{1g}(R)$
ν_5	197	$E_g(R)$
ν_6	144	$E_g(R)$
ν_7	654	$A_{2u}(IR)$
ν_8	643	$E_u(IR)$
ν_9	507	$B_{2u}(R)$
ν_{10}	169	$E_u(IR)$

Tabla 3.1 Números de onda y asignación de modos Infrarojos (IR) y Raman (R) para anatasa.

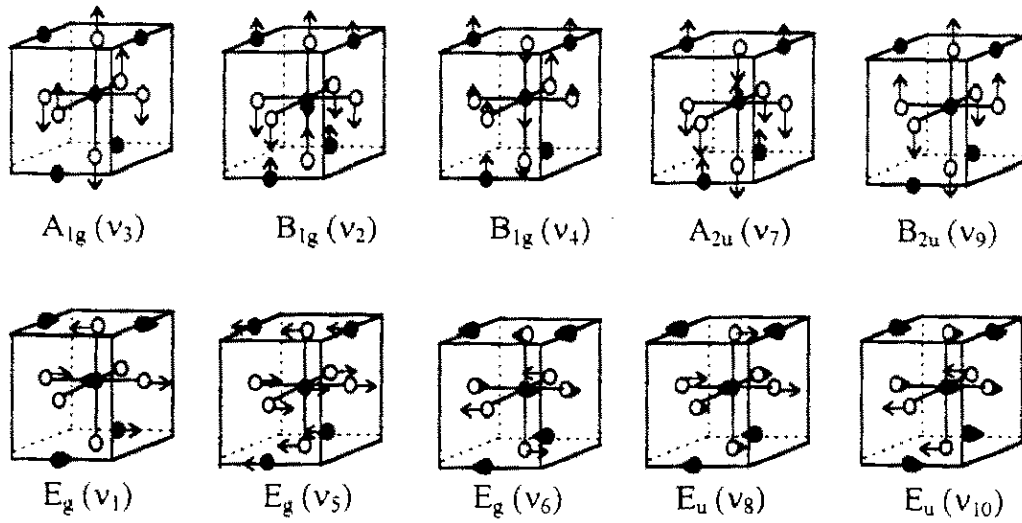


Fig. 3.10 Modos y desplazamiento atómico para una celda unitaria de anatasa. Los círculos sólidos denotan los átomos de titanio y los círculos abiertos los átomos de oxígeno. Las longitudes de las flechas son proporcionales a $\sqrt{M}\Delta\rho$, donde $\Delta\rho$ es la amplitud y M es la masa de cada átomo.

En la Fig. 3.11 y la tabla 3.2, se muestra los modos vibracionales para rutilo. El factor de grupo es [83, 84]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + B_{1u} + E_g + 3E_u$$

Frecuencia	cm ⁻¹	asignación
ν_1	172	A_{2u} (IR)
ν_2	183	E_u (IR)
ν_3	143	B_{1g} (R)
ν_4	450	E_g (R)
ν_5	388	E_u (IR)
ν_6	500	E_u (IR)
ν_7	612	A_{1g} (R)
ν_8	826	B_{2g} (R)

Tabla 3.2. Números de onda y asignaciones de los modos infrarrojo (IR) y Raman (R) para rutilo.

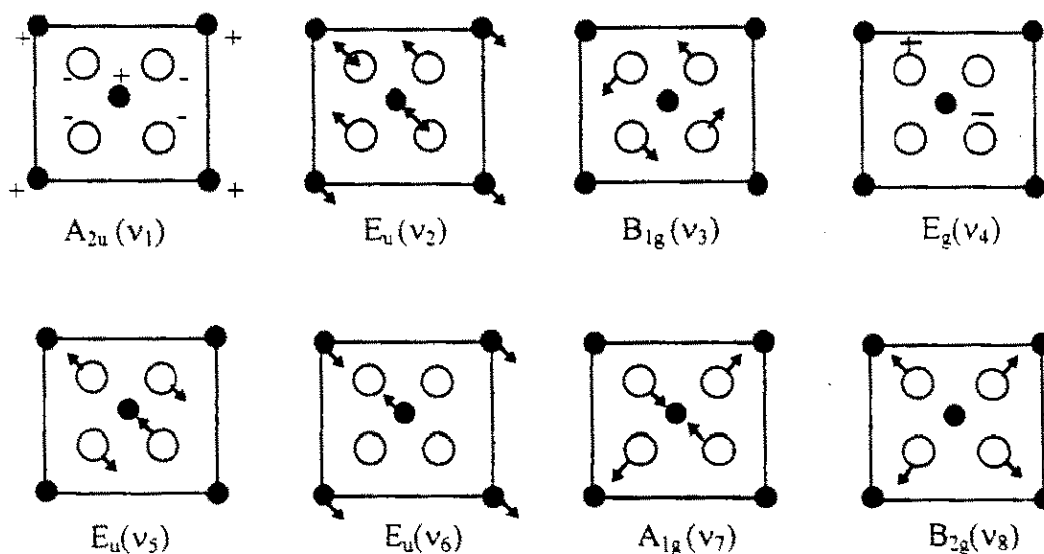


Fig. 3.11 Modos y desplazamientos atómicos para la estructura rutilo, visto a lo largo de la dirección c . Las designaciones son las mismas que las mostradas en la Fig. 3.10.

3.3.3 Absorción de fonones ópticos longitudinales.

La inserción iónica, la cual se considera asociada al efecto electrocrómico, podría modificar los modos vibracionales de la red debido a la presencia de los iones extraños. Por otro lado, los parámetros de red podrían ser modificados si una cantidad importante de carga electrónica se inserta en el material.

Las películas electrocrómicas fabricadas en este trabajo tuvieron entre 100 y 300nm de espesor, fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con un sustrato conductor de óxido de indio-estaño (ITO). Las mediciones de transmitancia con este tipo de sustrato no son apropiadas debido a la alta reflectancia del ITO en el rango infrarrojo. Además, el contacto de la película electrocrómica con el ITO podría producir modificaciones estructurales en la interfase, que afectarían los resultados de las mediciones ópticas.

Como veremos a continuación, la configuración multicapas de estos electrodos es apropiada para la aplicación de una técnica selectiva al infrarrojo, que fué formulada inicialmente por Berreman [85] y revisada por Yu Sze [86]. Esta técnica ha resultado útil para analizar la estructura y el espesor de películas delgadas [87].

Se sabe que los fonones longitudinales ópticos (LO) no pueden interactuar con un campo electromagnético transversal en un cristal infinito. Sin embargo bajo condiciones de película delgada y para incidencia no-normal, tanto los modos longitudinales como transversales pueden ser excitados [88]. En la tabla 3.3 se reportan los valores experimentales de las frecuencias de resonancia para los modos LO para el dióxido de titanio en fase rutilo [89].

freq.	cm ⁻¹ (LO)	asignación
ν_1	796	$A_{2u}(\parallel c)$
ν_4	444	$E_u(\perp c)$
ν_5	367	$E_u(\perp c)$
ν_6	831	$E_u(\perp c)$

Tabla 3.3 Número de onda de los modos longitudinales ópticos para rutilo [89]. Se indica la orientación de los modos de vibración relativos al parámetro c de la celda unitaria. Ver también la Fig.3.11.

Se demuestra analíticamente que cuando una película electrocrómica se encuentra depositada sobre un substrato conductor, la componente s (perpendicular al plano de incidencia) de la radiación no es absorbida. En esta condición, la reflectancia de la componente s -polarizada está dada aproximadamente por el valor constante [86],

$$R_s \approx \left| \frac{J_b - \cos\theta}{J_b + \cos\theta} \right|^2, \quad (3.34)$$

y la reflectancia p -polarizada está dada por,

$$R_p \approx \left| \frac{J_b - \tilde{\epsilon}_b \cos\theta}{J_b + \tilde{\epsilon}_b \cos\theta} \right|^2 \left[1 - \frac{4\delta \sin^2\theta}{\cos\theta} \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\tilde{\epsilon}}\right) \right] \quad (3.35)$$

donde,

$$J_b = (\tilde{\epsilon}_b - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (3.36)$$

θ es el ángulo de incidencia, y los parámetros ópticos de la película son,

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i\epsilon_i, \quad (3.37)$$

$$\epsilon_r = n^2 - k^2, \quad (3.38)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (3.39)$$

y,

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \quad (3.40)$$

$\tilde{\epsilon}_b$ es la función dieléctrica compleja del sustrato.

Si asumimos la condición $n^2 \gg k^2$, la ecuación (3.35) puede ser reescrita como

$$R_p = \left| \frac{J_b - \tilde{\epsilon}_b \cos \theta}{J_b + \tilde{\epsilon}_b \cos \theta} \right| [1 - F\alpha], \quad (3.41)$$

donde el factor F se define como

$$F = \frac{4 \operatorname{sen} \theta \operatorname{tg} \theta}{n^3} \quad (3.42)$$

y α es el coeficiente de absorción,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.43)$$

De la ecuación (3.42) puede verse que para grandes ángulos de incidencia, el factor F puede ser mayor que la unidad, de manera que actúa como un factor de amplificación para la absorción infrarroja. Además, el primer término en barras de la ecuación (3.41) representa la reflectancia del sustrato, el cual puede tomarse como la referencia al 100% de reflectancia. Es claro por lo tanto, que la calidad de las medidas puede ser mejorada escogiendo un sustrato de alta reflectancia.

En resumen, para mejorar la detección de la absorción de la frecuencia LO, deben cumplirse las siguientes condiciones:

- (1) Incidencia rasante (θ grande).
- (2) Haz p-polarizado
- (3) Película electrocrómica depositada sobre una capa conductora (como ITO).

3.4 Mediciones de estructura y composición

3.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica bien conocida que nos permite caracterizar estructuras sólidas cristalinas. Es una técnica no destructiva y que no requiere una preparación especial de las muestras.

Se basa en un haz monocromático reflejado sucesivamente en los planos cristalográficos de modo que se presenta interferencia constructiva de acuerdo a la ley de Bragg,

$$N\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.44)$$

donde d es la distancia interplanar, y N es el orden de difracción.

Usualmente la fabricación de películas por sputtering produce estructuras policristalinas de grano muy pequeño. Para estimar el tamaño promedio de grano usamos la ecuación de Scherrer,

$$\overline{TG} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.45)$$

donde β es el ancho del pico de difracción a la mitad de su altura, θ la dirección del haz incidente.

Como una regla, podemos decir que es difícil obtener picos definidos de difracción en tamaños de grano menores que 10 nm.

Debido a la capacidad de penetración de los rayos X, se debe tener en cuenta que si la muestra es una película muy delgada podría incrementarse notablemente el ruido que proviene del sustrato. En estos casos es necesario tomar largos tiempos de conteo para incrementar la relación señal/ruido.

Es posible determinar el crecimiento preferencial respecto del sustrato, de determinados planos cristalográficos comparando el espectro de difracción de una muestra, con la que se obtiene del mismo material en polvo. En el caso de TiO_2 se han encontrado

crecimientos preferenciales sobre sustratos de zafiro [8, 90], en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14], vidrio a diferentes temperaturas [91], etc.

Se sabe que por la técnica de sputtering se produce un crecimiento relativamente rápido de la película. Como consecuencia de éste hecho, el crecimiento es un proceso que no alcanza el equilibrio termodinámico, por lo tanto no se produce fácilmente coalescencia uniforme de granos. En estas condiciones, una pequeña variación de la temperatura del sustrato puede producir notables cambios en la estructura final de las películas.

Los materiales amorfos no producen patrones de difracción definidos, como los esperados en películas cristalinas o policristalinas, por el contrario, estos materiales producen halos difusos. En esos casos, donde no hay estructura, no puede aplicarse la ley de Bragg sino aquellas condiciones de difracción de un sistema random [74].

3.4.2 Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford

La espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) es una técnica muy útil para determinar la composición elemental de películas delgadas. Por medio de ésta técnica, un haz de $^4\text{He}^+$ de algunos MeV de energía, impacta sobre la superficie. Estos iones pierden su energía por excitación electrónica y ionización de los átomos impactados.

La energía incidente (E_o) y la energía emergente del ion están relacionados según la relación:

$$E_1 = \left\{ \frac{(M^2 - M_o^2 \text{sen}^2 \Phi)}{M_o + M} \right\}^2 E_o, \quad (3.46)$$

donde M y M_o son las masas atómicas del blanco y del ion incidente respectivamente y Φ es el ángulo de scattering. La ecuación (3.46) puede reescribirse como,

$$E_1 = K_M E_o, \quad (3.47)$$

donde K_M se conoce como el factor cinemático. Para el caso del $^4H_e^+$, tenemos $M_o = 4$, de modo que K_M depende solamente de la masa atómica del blanco y del ángulo de scattering.

En general, la técnica RBS puede detectar niveles de concentración de alrededor de 1%. La profundidad de resolución puede alcanzar hasta 20 Å [92]. Debido a que iones con energías de MeV solo pueden ser focalizados en áreas de aproximadamente 1 mm, la resolución espacial de la técnica RBS no proporciona gran resolución lateral.

En un espectro de energía como el que proporciona RBS, la altura del pico es proporcional a la concentración atómica y el ancho del pico depende de la longitud máxima que atraviesa el haz de iones dentro de la película.

Como la señal RBS es dependiente del espesor, es conveniente usarlo sobre sustratos planos y en películas de espesor uniforme.

3.4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica, pertenece al grupo de instrumentos llamados microscopios por sonda de barrido. El primero de ellos desarrollado fue el microscopio de barrido por efecto túnel en 1981. El microscopio de fuerza atómica fue introducido en 1986

como un nuevo instrumento para analizar la superficie de cristales dieléctricos, sin embargo, no fue sino hasta 1993 que la resolución de este microscopio se obtuvo de manera reproducible [93, 94].

En un microscopio de fuerza atómica, la punta está montada en el extremo de un fleje. Cuando la punta barre la superficie, le aplica a ésta pequeñas fuerzas ($\approx 10^{-9}$ N) que causan la deflexión del fleje, que de ésta manera, va siguiendo la topografía de la muestra. Es posible detectar deflexiones del orden de 0.01nm. La forma común de detección consiste en reflejar un haz de luz láser sobre el fleje y captarlo por un fotodetector de desplazamiento de cuatro segmentos como puede apreciarse en la Fig. 3.12 [95]. La diferencia de señal que llega a los segmentos del detector es proporcional a la amplitud de deflexión. La deflexión del haz reflejado sobre el fleje es proporcional a su desplazamiento por un factor de ganancia g cuyo valor típico es de 300-1000. De esta forma, una deflexión en el fleje de 0.01 nm se recibe en el fotodetector como un desplazamiento de 3-10 nm, lo cual es suficientemente grande para que el fotodetector emita una señal de voltaje medible. En realidad, el factor limitante para la resolución no es la sensibilidad del detector mismo sino las vibraciones del fleje debido a fluctuaciones térmicas.

La resolución alcanzada en microscopios de fuerza atómica está determinada por la agudeza de la punta la cual es típicamente de 5 a 10 nm.

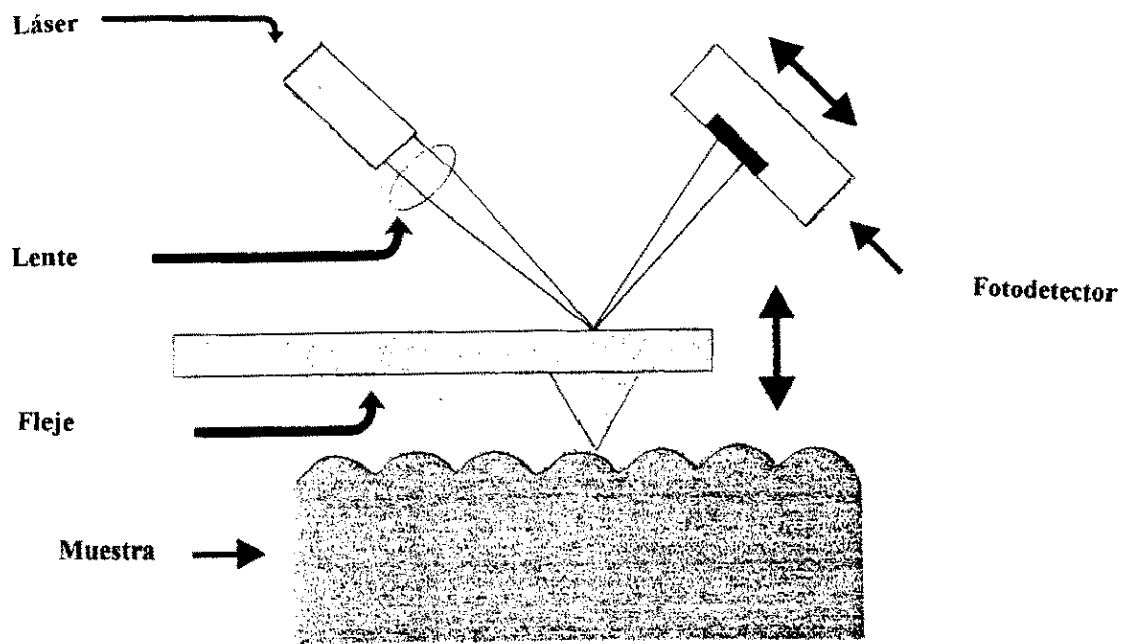


Fig. 3.12 Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Fabricación de las películas delgadas

Como se mencionó en el Capítulo 3, se utilizó la técnica de sputtering para obtener películas de óxido de titanio y óxido de titanio fluorado. Las partes principales de un sistema de sputtering fue mostrado en la Fig. 3.3.

El proceso de sputtering parte de un cátodo de titanio (99%) de 100 mm de diámetro en una mezcla de Ar (99.95%) y O_2 (99.98%) y para muestras fluoradas se ingresa además gas CF_4 (99.995%). El argón se introduce en la vecindad del cátodo de titanio a un flujo de 14 ml/min, y el oxígeno se introduce cerca del sustrato. La mayor parte de éste trabajo se realizó a potencia constante y a presión total de 12×10^{-3} mbar.

Se utilizaron diferentes tipos de sustratos de acuerdo a los análisis requeridos. Para los estudios de difracción y electroquímicos se utilizaron sustratos que consisten en láminas de vidrio precubiertas con una película conductora y transparente de óxido de indio dopado con estaño (ITO) y que presentan una resistencia superficial de $10 \Omega/\square$. Para los estudios espectroscópicos por medio de retrodispersión de Rutherford se utilizaron sustratos de carbón. Durante el crecimiento de la película, se mantuvo el sustrato a diferentes temperaturas entre 25 a 400 °C. La distancia cátodo sustrato se fijó a 95 mm. Para limpiar el cátodo de contaminantes y capas de óxido, durante 15 min se aplica un pre-sputtering en atmósfera de argón. El espesor de las películas se mide con un perfilómetro tipo Alpha-Step con una precisión de ± 2.5 nm. Los espesores de las películas de óxido de titanio y óxido de titanio fluorado fueron de 290 y 245 nm respectivamente. La Fig. 4.1 muestra la velocidad de crecimiento de la película vs. la proporción de oxígeno/argón en la mezcla de gases. Para una potencia fija de 200W, la velocidad de crecimiento disminuye conforme se incrementa la cantidad de oxígeno en la cámara. La velocidad de crecimiento permanece casi constante a 4 nm/min cuando el proceso es realizado a 10 mTorr y a una

proporción O_2/Ar mayor que 20%. La composición de la película depende fuertemente de las condiciones de sputtering. Cuando el flujo de oxígeno excede 20% del flujo total de gas, se obtienen películas de óxido de titanio con y sin fluor con propiedades electroquímicas reproducibles. Cuando el flujo de oxígeno es menor de 10% se obtiene una película de características metálicas que denominaremos sub-oxidada.

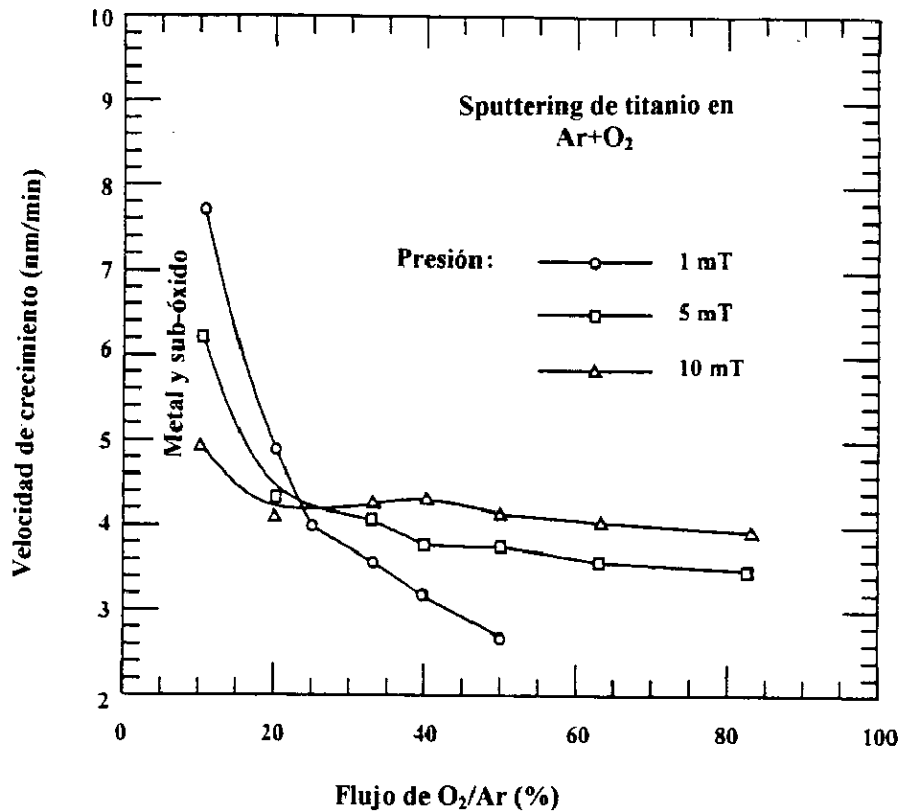


Fig. 4.1 Velocidad de crecimiento para películas de óxido de titanio vs. la razón de flujo O_2/Ar . La presión total fue variada entre 1 y 10 mTorr. La zona sombreada indica el rango de obtención de películas sub-oxidadas. La potencia de descarga se fijó en 200W.

La Fig.4.2 muestra en forma detallada las condiciones de sputtering para bajas proporciones de flujo de oxígeno. Se pueden distinguir tres zonas de trabajo que producen diferentes tipos de películas. Para proporciones de oxígeno menores a 3% (zona METAL) se obtienen altas velocidades de crecimiento de hasta 25 nm/min. En el intervalo de 3-7% de razón de oxígeno, la velocidad de crecimiento se modifica abruptamente y disminuye hasta 5 nm/min, al mismo tiempo, la potencia de descarga se incrementa de 400V a 560V a una potencia de 100W. En esta zona (zona SUB-OXIDO), se obtienen películas de coloración azul. De acuerdo a la literatura, [96-100] en estas condiciones se espera el crecimiento de óxidos no-estequiométricos con alta deficiencia de oxígeno. Cuando se incrementa la cantidad de oxígeno se obtiene una zona estable con baja velocidad de crecimiento y buena reproducibilidad. El aspecto visual de las películas así obtenidas es transparente y con buenas propiedades electrocrómicas.

Las películas fluoradas de TiO_2 se obtuvieron adicionando CF_4 a la mezcla de $Ar+O_2$. El flujo de $Ar+O_2$ se fijó a 140 ml/min y 7.5 ml/min respectivamente, variando la proporción de CF_4 .

La Fig. 4.3 muestra que la rapidez de crecimiento de la película se incrementa con la adición de CF_4 . La máxima rapidez se obtiene a 10% de CF_4 , decreciendo para valores mayores. Se pudo apreciar que un exceso de CF_4 extingue el plasma y produce una película de coloración oscura, debido probablemente a la deposición de carbón sobre el blanco. Como se verá luego, la adición de CF_4 en el proceso de sputtering mejora notablemente las propiedades electrocrómicas de las películas de TiO_2 .

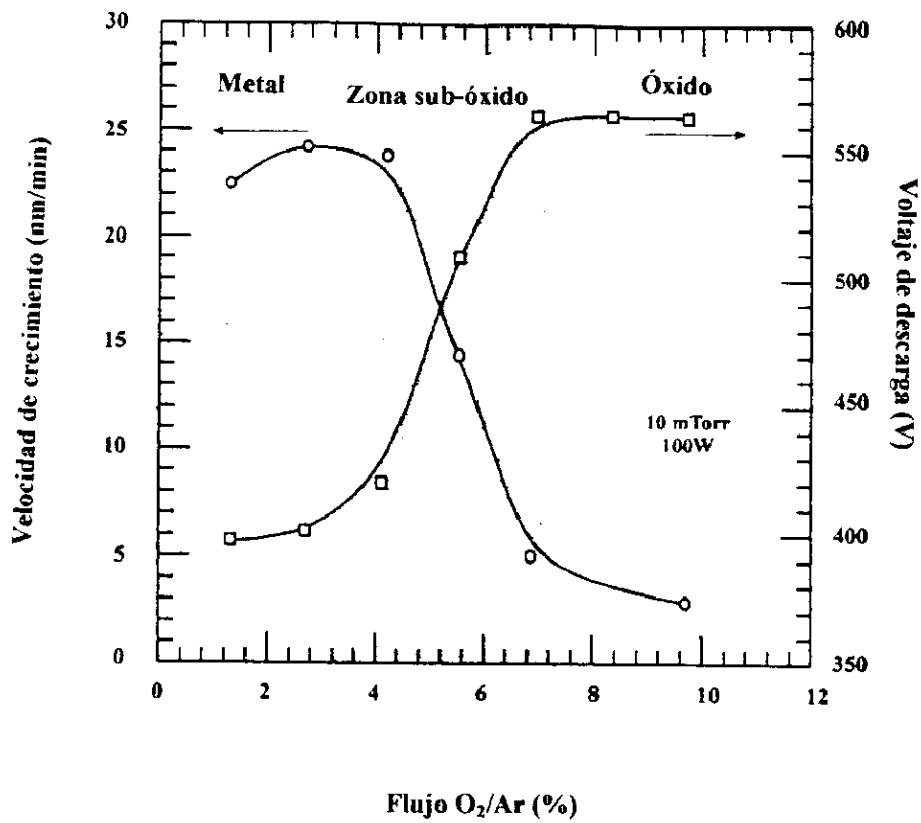


Fig. 4.2 Influencia de la presión parcial de oxígeno sobre la rapidez de crecimiento de las películas delgadas de TiO_2 . También se indica la variación del potencial de descarga durante el proceso.

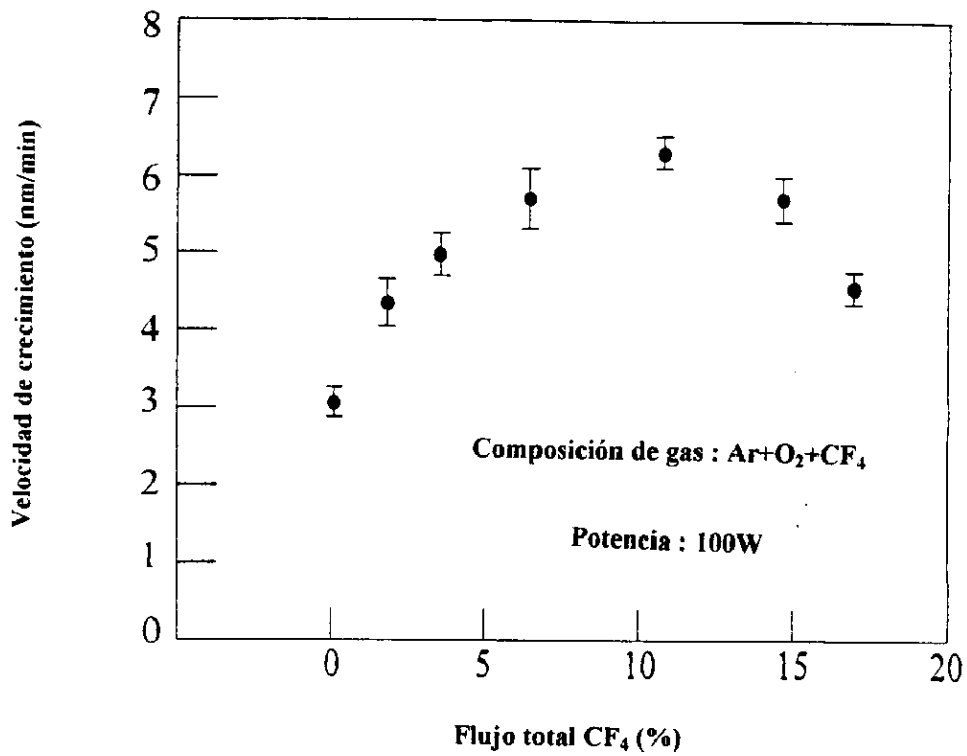


Fig. 4.3 Influencia del flujo parcial de CF_4 sobre la rapidez de crecimiento de películas delgadas de TiO_2 .

4.2 Resultados electroquímicos

Para las mediciones electroquímicas se utilizó una celda estándar de tres electrodos. En ella, el electrodo de trabajo (ET) lo conforma la película electrocrómica sobre un sustrato conductor (ITO), y se utilizan dos láminas de Li como electrodo de referencia (ER) y contraelectrodo (CE). El electrolito utilizado fue carbonato de polipropileno con 1M de LiClO_4 . Los experimentos se efectuaron en atmósfera de Ar con un contenido de vapor de agua de menos de 5 ppm. Las pruebas electroquímicas se realizaron sobre muestras fabricadas a temperatura ambiente.

4.2.1 Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica es una técnica muy útil (ver capítulo 3.2) particularmente para comparar cualitativamente la respuesta electroquímica de diferentes electrodos cuando se les aplica el mismo tipo de potencial (forma y periodo).

En este trabajo en particular nos interesa utilizar la voltametría cíclica para analizar la influencia de la adición de fluor sobre las películas de TiO_2 . Para estas pruebas se utilizó una interfase electroquímica marca Solartron 1286 con ella se aplicó un potencial triangular periódico al electrodo de trabajo para diferentes velocidades de barrido y rangos anódicos y catódicos.

La Fig. 4.4 muestra los voltagramas de muestras de óxido de titanio puro y con diferentes cantidades de CF_4 en el flujo de gases en la cámara. Se observa claramente el aumento drástico de la densidad de corriente con la proporción de CF_4 . Específicamente, el área encerrada por el voltagrama de una película depositada a 3.5 ml/min de CF_4 es 15 veces mayor que la que corresponde al voltagrama de la película depositada sin CF_4 . Al parecer, para los mismos valores de potencial ε y velocidad de barrido ν , más iones Li^+ se insertan en las películas fluoradas que en las de TiO_2 puro.

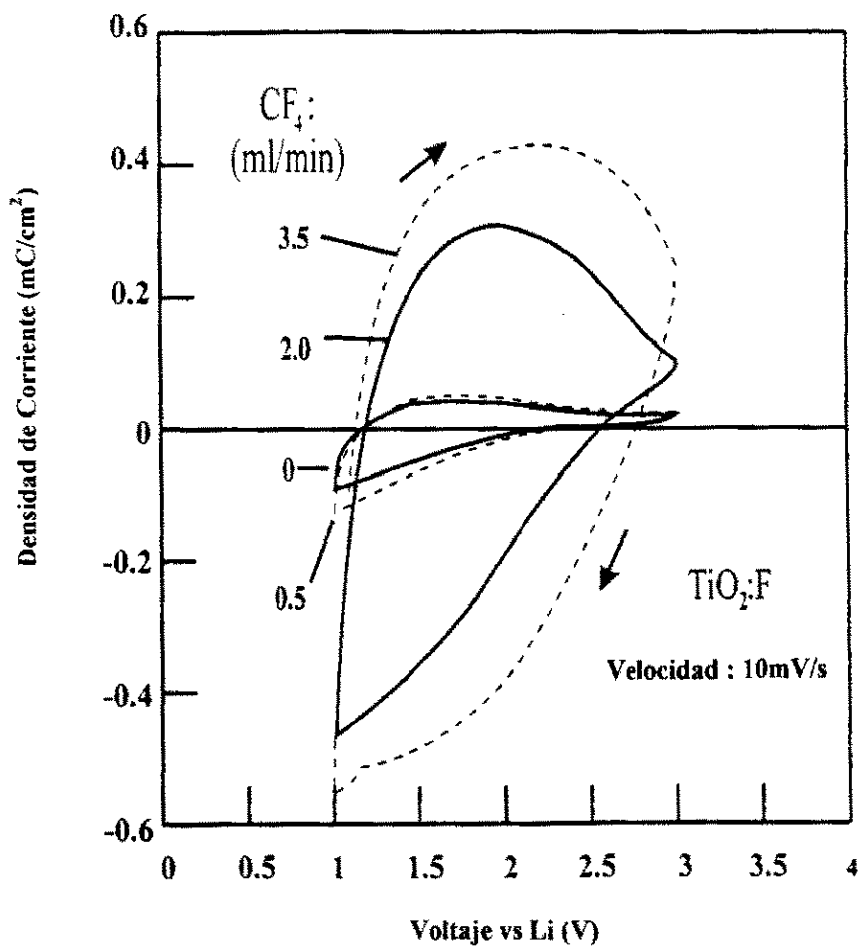


Fig. 4.4 Voltametría cíclica de películas de TiO_2 fabricadas con diferentes proporciones de CF_4 . El electrolito fue carbonato de propileno y $LiClO_4$. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s.

4.2.2 Respuesta a potencial escalón

El efecto del fluor sobre el dióxido de titanio puede ser apreciado cuando se aplica un potencial escalón a la muestra (electrodo de trabajo). La Fig. 4.5 muestra la respuesta corriente-tiempo de películas fluoradas y óxidos puros cuando se les aplica un potencial

escalón cuya amplitud va desde 1.4V a 3.0V. El potencial de equilibrio fue de 2.2V, de modo que cuando se aplica 1.4V se ha aplicado un potencial catódico, y por lo tanto tiene lugar la inserción de Li^+ . Al aplicarle 3.0V, el electrodo se encuentra en polarización anódica y la carga insertada es extraída. Este proceso alterno se repite sucesivamente mientras el potencial escalón es aplicado. La cantidad de carga insertada o extraída se calcula a partir del área bajo las curvas. En los gráficos de la Fig. 4.5 se observa claramente el incremento de área, y por lo tanto de carga, de las películas fluoradas. Después de 20s, la película fluorada de TiO_2 acepta hasta 46.0 mC/cm^2 mientras que una película de TiO_2 puro solo acepta 5.4 mC/cm^2 , bajo las mismas condiciones.

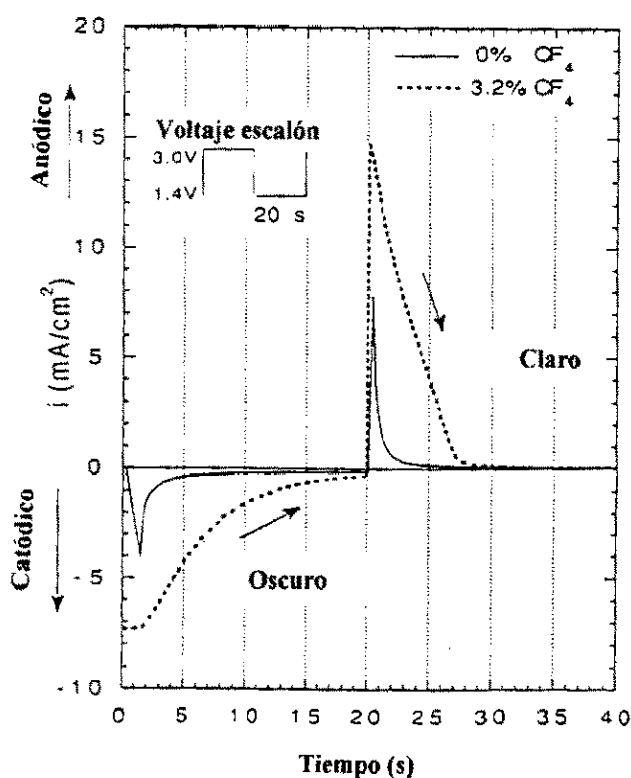


Fig. 4.5 Inserción y extracción de carga de una película delgada de dióxido de titanio (—) y de una película delgada de dióxido de titanio fluorada (-----). Se indican la amplitud y periodo del voltaje escalón.

También se aplicó un voltaje escalón para evaluar la durabilidad de las películas después de varios ciclos de trabajo. La carga insertada o extraída en cada ciclo se calculó a partir de los gráficos corriente-voltaje (Fig.4.5). Se observa claramente la fuerte dependencia de la durabilidad con el rango del voltaje aplicado. Para un potencial escalón cuya amplitud va de 1V a 4V se observa una disminución drástica de la corriente después de aproximadamente 1,000 ciclos.

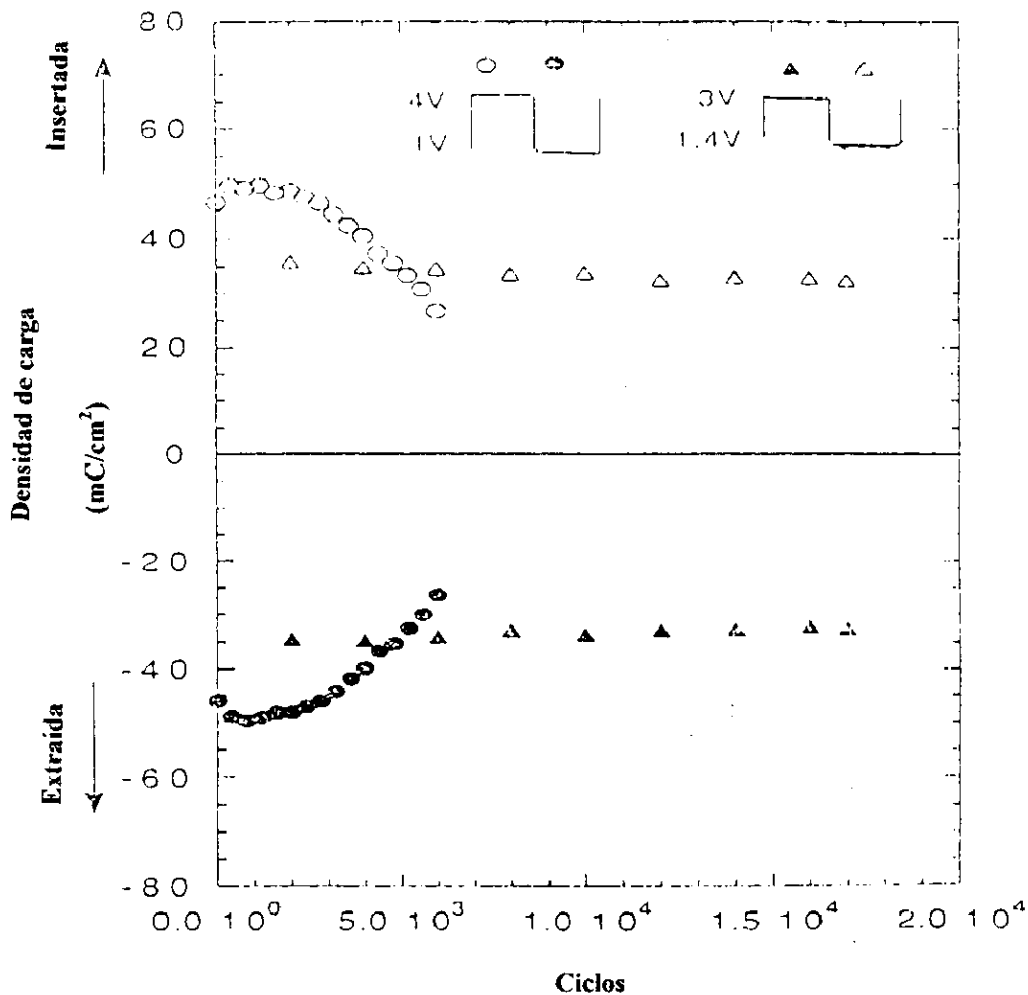


Fig. 4.6 Cantidad de carga insertada o extraída para una película de dióxido de titanio fluorada durante tiempos prolongados. Para un potencial escalón de 1V a 4V de amplitud (circunferencias), la degradación es evidente después de unos 1,000 ciclos. Sin embargo para un intervalo menor, de 1.4V a 3.0V no se observa ninguna degradación después de 10,000 ciclos.

Sin embargo si la amplitud del voltaje aplicado varía entre 1.4V y 3.0V, la muestra puede soportar mas de 10^4 ciclos sin ninguna variación de corriente. El proceso de degradación observado en el primer caso podría ser causado por las tensiones internas desarrolladas al ingreso del ion en la matriz del óxido y/o por la descomposición de moléculas de agua.

4.2.3 Titulación coulométrica

Para determinar el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo como función del contenido de Li, se aplica una corriente constante de $1\mu\text{A}$ durante aproximadamente 7 h. Simultáneamente, la interfase registra el potencial medido vs. el electrodo de Li. La curva de potencial vs. composición obtenida se conoce como *gráfico de titulación coulométrica*.

La Fig. 4.7 muestra los gráficos de titulación coulométrica de una película de dióxido de titanio y dióxido de titanio fluorado.

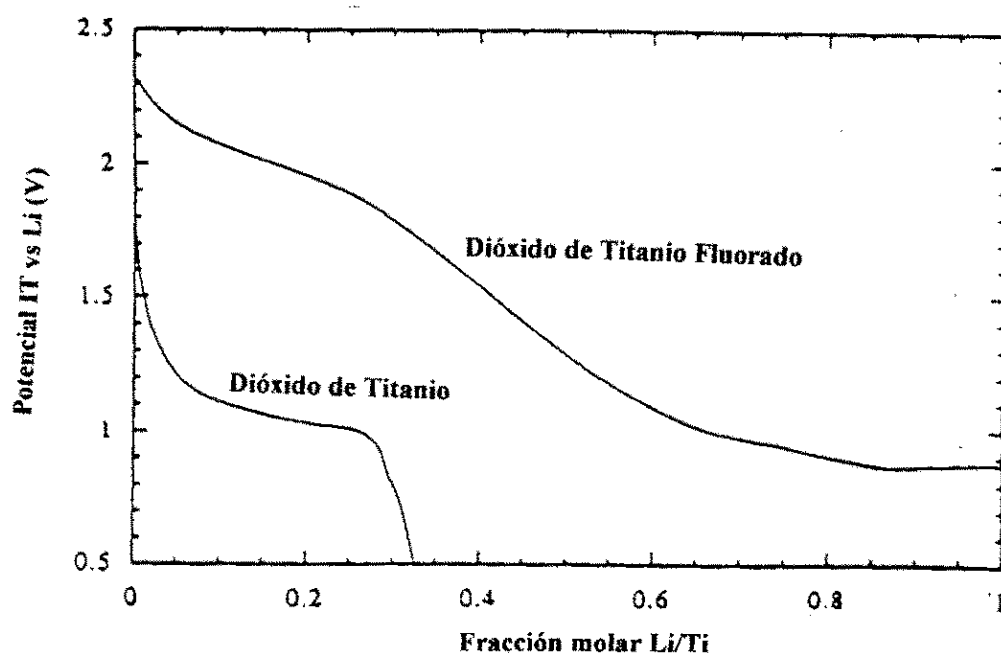


Fig. 4.7 Titulación coulométrica para dióxido de titanio y dióxido de titanio fluorado depositado a un flujo de 3.5 ml/min de CF_4 .

Se observa que la pendiente de la curva durante los primeros instantes de inserción es menor en la película fluorada que en el dióxido puro.

4.2.4 Espectroscopía por impedancia

Para realizar espectroscopía por impedancia, se utilizó la interfase Solartron junto con un generador de frecuencias Solartron 1260. Se aplicó una señal alterna de 5mV ac cuyo rango de frecuencias iba de 200 kHz hasta 1 mHz. Al mismo tiempo se aplica una señal dc mucho mayor que la amplitud de la señal alterna. Para cada valor dc se hace un barrido completo de la pequeña señal alterna. La adquisición de datos y el control de las señales aplicadas fueron realizados automáticamente por el equipo. Los valores de los componentes del circuito equivalente se obtuvieron mediante el software Zview [101].

En las Figuras 4.8 y 4.9, se muestran los gráficos de Nyquist para películas de dióxido de titanio puras y fluoradas. Los gráficos describen la relación entre la parte imaginaria Z'' de la impedancia vs. la parte real Z' , a la vez se muestran los diferentes valores del voltaje dc aplicados al electrodo de trabajo.

Para la película de dióxido de titanio puro, la Fig. 4.8 muestra parte de un semicírculo, para potenciales $\leq 2.4V$ a frecuencias que van de mHz a kHz. Un incremento en el potencial ε hace que el tamaño del semicírculo se incremente. A muy bajas frecuencias [Fig4.8(a)] y potenciales menores que 1.6V, se observa una transición gradual desde un semicírculo hasta una línea recta. A voltajes intermedios y altos, esto es de 2.2 a 2.9 V, y a frecuencias mayores que algunas decenas de kHz [Figuras 4.8 (b) y 4.8 (c)], aparece un segundo círculo.

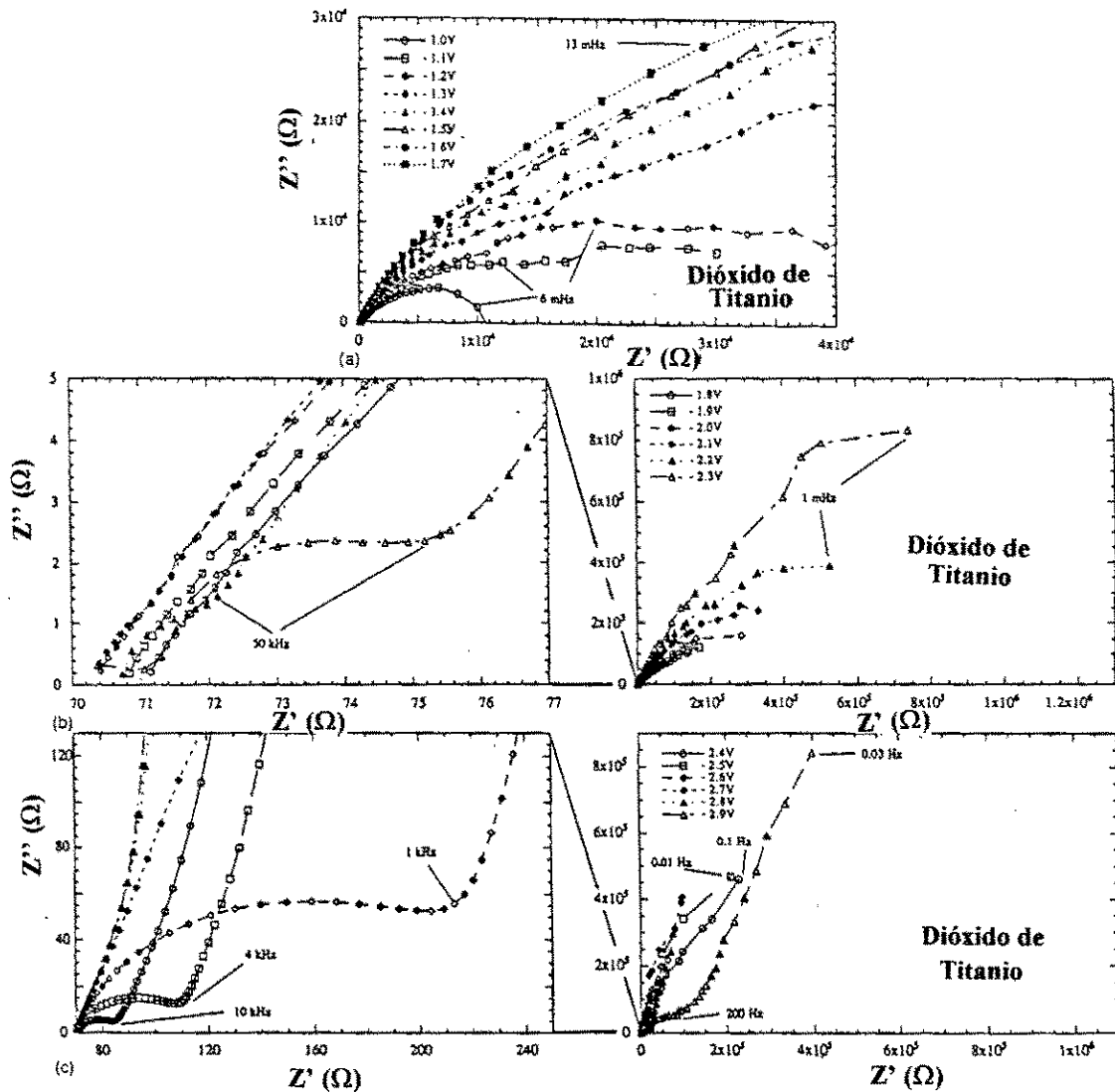


Fig. 4.8 (a) Gráfico de Nyquist para una película de dióxido de titanio puro. (a), (b) y (c) se refieren a potenciales bajos, intermedio y alto aplicados al electrodo de trabajo. Al lado izquierdo de los gráficos (b) y (c) se especifican los valores de baja impedancia. Se indican explícitamente algunos valores de frecuencia.

En el caso de las películas de dióxido de titanio fluorado [Fig. 4.9], los datos muestran también el dominio de dos procesos, cada uno descrito por un semicírculo. La Fig. 4.9 (a) muestra un primer semicírculo que ocurre desde algunos Hz hasta algunos kHz. Aunque el tamaño de éste semicírculo aumenta con ε , permanece mucho más pequeño que el correspondiente a la película de dióxido de titanio puro. En la Fig. 4.9 (b) se aprecia que para los valores mayores de ε los puntos permanecen en una recta con una pendiente de $\sim 45^\circ$. Esta característica es conocida en la literatura como ángulo de fase constante (*AFC*). Para frecuencias muy bajas el *AFC* aumenta y la respuesta de impedancia finalmente se aproxima a una línea vertical en el gráfico de Nyqvist, lo cual indica un comportamiento predominantemente capacitivo [Fig. 4.9 (a)] .

Para analizar las curvas de impedancia se utilizaron circuitos equivalentes. El circuito mostrado en la Fig. 4.10 (a) describe la respuesta de la película de dióxido de titanio puro para frecuencias mayores que algunos pocos mHz. La resistencia de altas frecuencias R_{hf} representa la resistencia entre el electrolito y el contacto eléctrico con el ITO. La combinación en paralelo de R_2 y AFC_2 representa el proceso descrito por el primer semicírculo. R_2 representa la resistencia por transferencia de carga, mientras que AFC_2 es un elemento de fase constante con una impedancia,

$$Z_{AFC_2} = \frac{1}{C_2(j\omega)^{\phi_2}}, \quad (4.1)$$

donde ω es la frecuencia angular, C_2 un elemento con dimensiones Fs^{ϕ_2-1} y ϕ_2 una constante. El segundo semicírculo que se observa a mayores voltajes $\sim 2.2V$, es representado por la resistencia R_1 y el elemento de fase constante AFC_1 . C_1 y ϕ_1 se introducen análogamente a la ecuación (4.1).

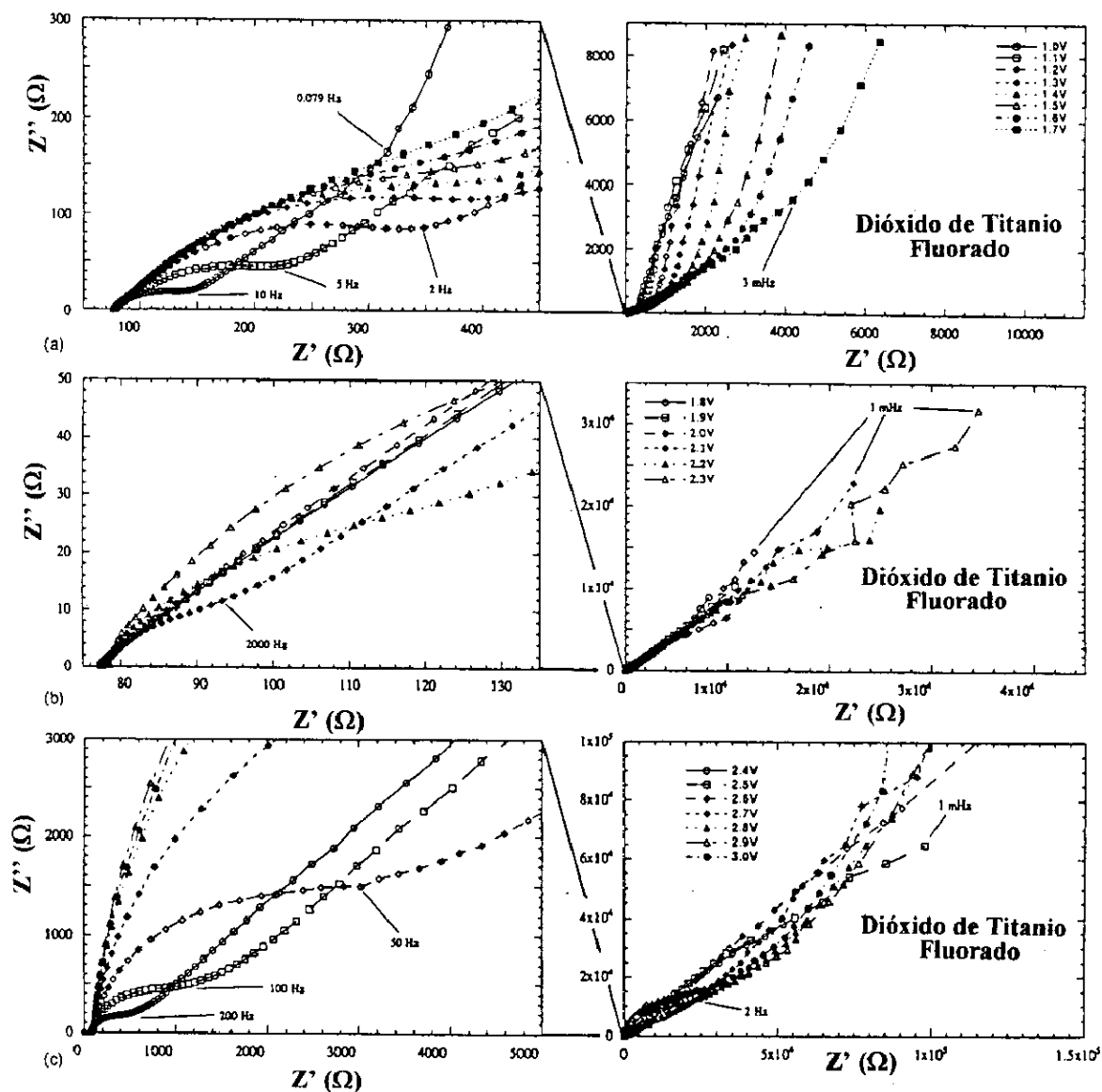
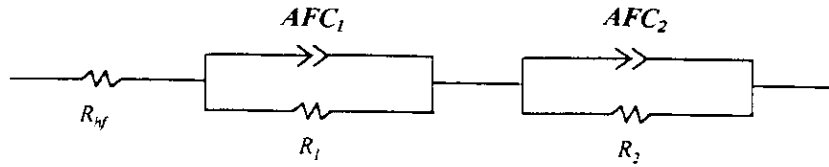


Fig. 4.9 Gráficos de Nyquist para películas fluoradas de dióxido de titanio. (a), (b) y (c) se refieren a bajos, intermedio y altos potenciales del electrodo de trabajo. Los datos de baja impedancia son presentados en el lado izquierdo de los gráficos. Se indica explícitamente el valor de la frecuencia para algunos puntos.

(a) Dióxido de Titanio



(b) Dióxido de Titanio Fluorado

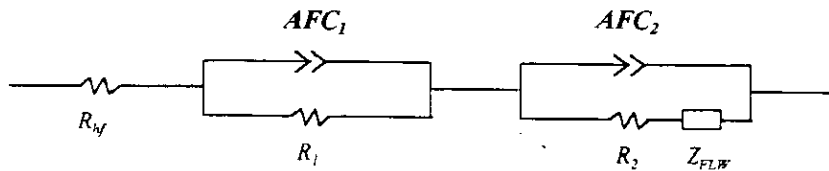


Fig.4.10 Circuitos equivalentes para películas de dióxido de titanio puro (a) y dióxido de titanio fluorado (b). Los AFC_1 son los elementos de fase constante, las R_s representan resistencias, y Z_{FLW} el elemento de Warburg debido a la longitud finita del camino de los iones difundidos.

La Fig. 4.10 (b) muestra el circuito equivalente para los datos de impedancia de las películas de dióxido de titanio fluorado. Este circuito es aplicable a todo el rango de frecuencias, a diferencia de lo que ocurre con las películas de dióxido de titanio puro. Se hace necesario adicionar un elemento de Warburg Z_{FLW} para reproducir satisfactoriamente las curvas experimentales [Ecu. (3.12)].

El comportamiento a bajas frecuencias observadas para películas fluoradas de dióxido de titanio es explicada por el elemento Z_{FLW} . Para un coeficiente de difusión pequeño o para altas frecuencias, Z_{FLW} se simplifica a una impedancia que causa un ángulo de fase constante de $\sim 45^\circ$, que puede observarse claramente para frecuencias entre algunas decenas de mHz y algunos Hz, para bajos voltajes [Fig. 4.9 (a)] y para frecuencias menores aún a voltajes intermedios [Fig. 4.9 (b)]. Para mayores coeficientes de difusión \tilde{D} , y/o pequeñas frecuencias, Z_{FLW} se vuelve puramente capacitivo, tal como lo predice la ecuación (3.12) y en concordancia con nuestras observaciones para bajas frecuencias a bajos potenciales [Fig. 4.9 (a)].

4.3 Resultados Opticos

4.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible

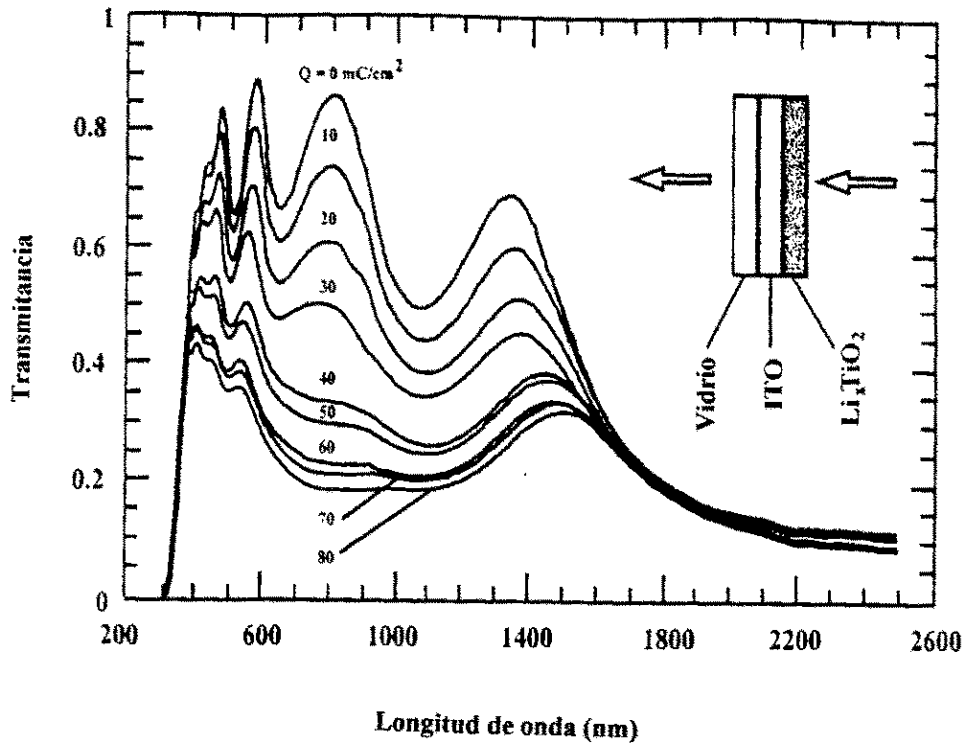
4.3.1.1 Mediciones de transmitancia y reflectancia

Las mediciones espectroscópicas de reflectancia y transmitancia en el rango visible se hicieron con un instrumento Perkin-Elmer Lambda 9 de doble haz. El instrumento tiene dos fuentes de radiación: una lámpara de deuterio y una de halógeno. Juntas cubren el rango de 200-2500 nm. También está equipada con polarizadores que operan en el rango visible y cercano infrarrojo. Las mediciones de transmitancia y reflectancia se realizaron en incidencia normal, y considerando la transmitancia del aire como referencia.

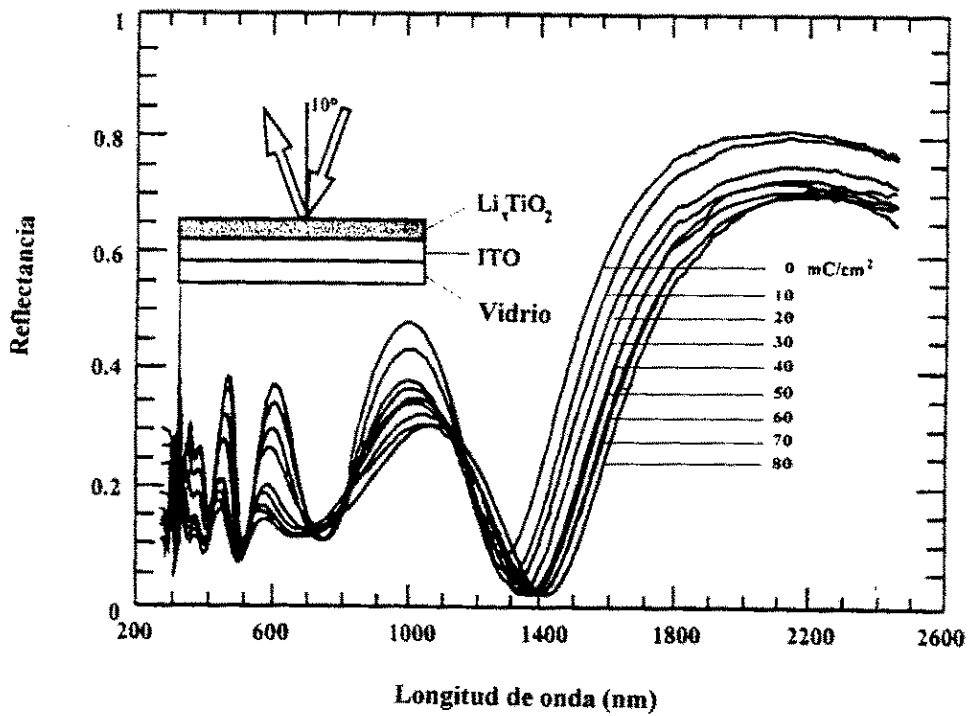
En la Fig. 4.12 observamos los cambios de transmitancia (a) y reflectancia (b) de una película de dióxido de titanio de 320 nm de espesor. Se aplicó una corriente de 20 μ A durante intervalos de 500s. Asumiendo que toda la corriente corresponde a la carga intercalada, entonces en cada intervalo de tiempo ingresan 10 mC/cm^2 . En la Fig. 4.8 puede observarse que la variación de transmitancia alcanza ~60% en el rango visible, mientras que los cambios de reflectancia alcanzan una menor proporción ~10%.

La Fig. 4.13 muestra la transmitancia espectral de una película de dióxido de titanio fluorado de 170 nm, depositada con un flujo de CF_4 de 0.6 cm^3/min . La muestra fue ciclada 200 veces antes de la medición para obtener un comportamiento electroquímico estable. Los diferentes niveles de coloración se obtuvieron variando la amplitud del potencial escalón entre 1.4 y 3.0V vs el electrodo de referencia de Li. La Fig. 4.13 muestra sólo los estados extremos claro y coloreado.

Para conocer la posición del pico de absorción hemos calculado la absorbancia espectral A , partiendo de los datos de transmisión T y reflectancia R usando la ecuación (3.23). La Fig. 4.14 muestra la aparición de una banda de absorción centrada en 0.69 μm (1.80 eV) cuando la película se encuentra en su estado coloreado.



(a)



(b)

Fig. 4.12 Transmitancia normal espectral (a) y reflectancia espectral casi normal (b) para una película de dióxido de titanio con un espesor de 320 nm en diferentes niveles de carga insertada.

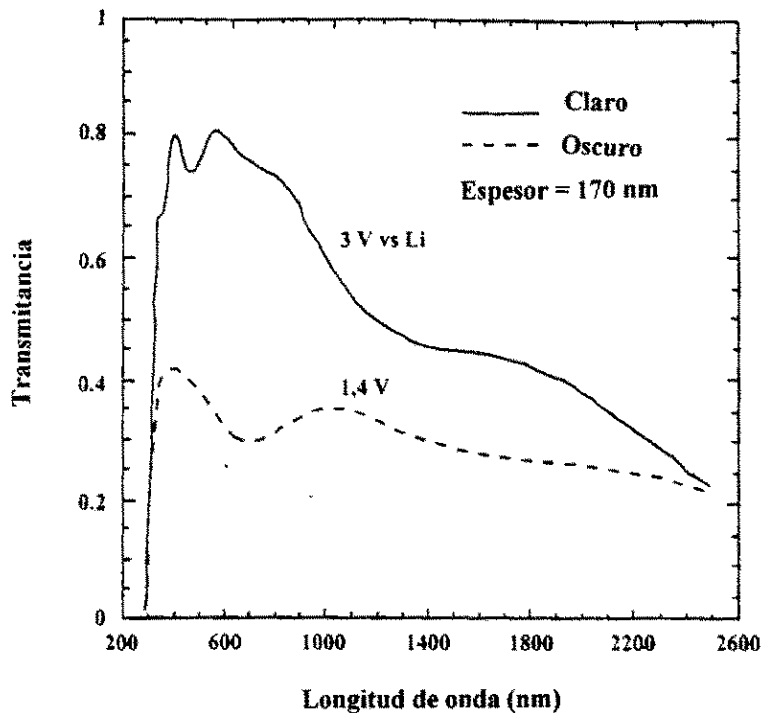


Fig. 4.13 Transmittancia normal espectral de una película electrocrómica de dióxido de titanio fluorado en sus estados claro y coloreado.

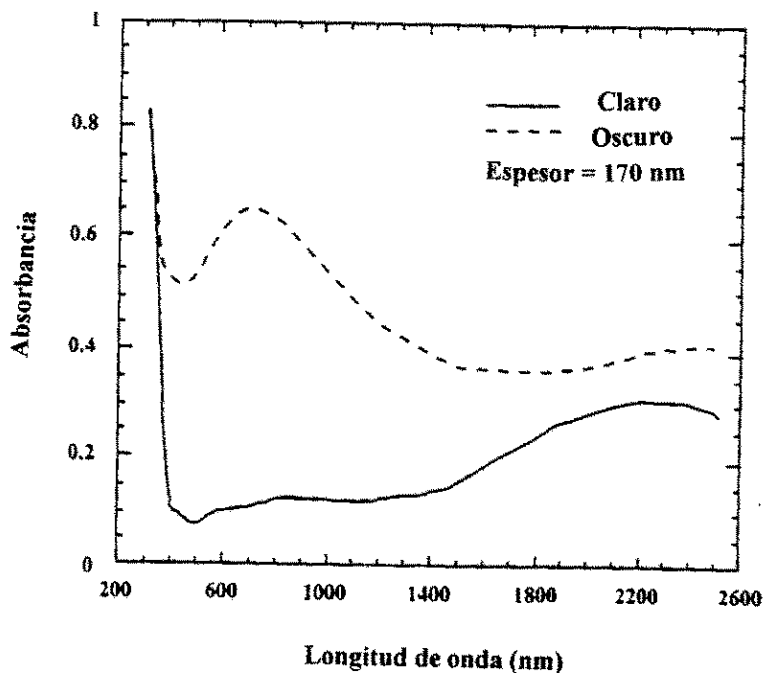


Fig. 4.14 Absorbancia espectral de una película de dióxido de titanio fluorado en sus estados claro y coloreado.

4.3.1.2 Corrimiento del ancho de banda

En el capítulo 3.3 explicamos el fundamento teórico que explica el corrimiento del ancho de banda debido a la inserción de carga. Experimentalmente, el corrimiento puede ser medido por el cambio espectral de la absorbancia y utilizando la ecuación (3.27). A partir de éstos datos, aplicamos la ley de potencias correspondiente a materiales amorfos Ver ecuaciones (3.24). La Fig. 4.15 muestra el corrimiento del ancho de banda para una muestra de dióxido de titanio correspondiente a intervalos de 10 mC/cm^2 de carga insertada (Q).

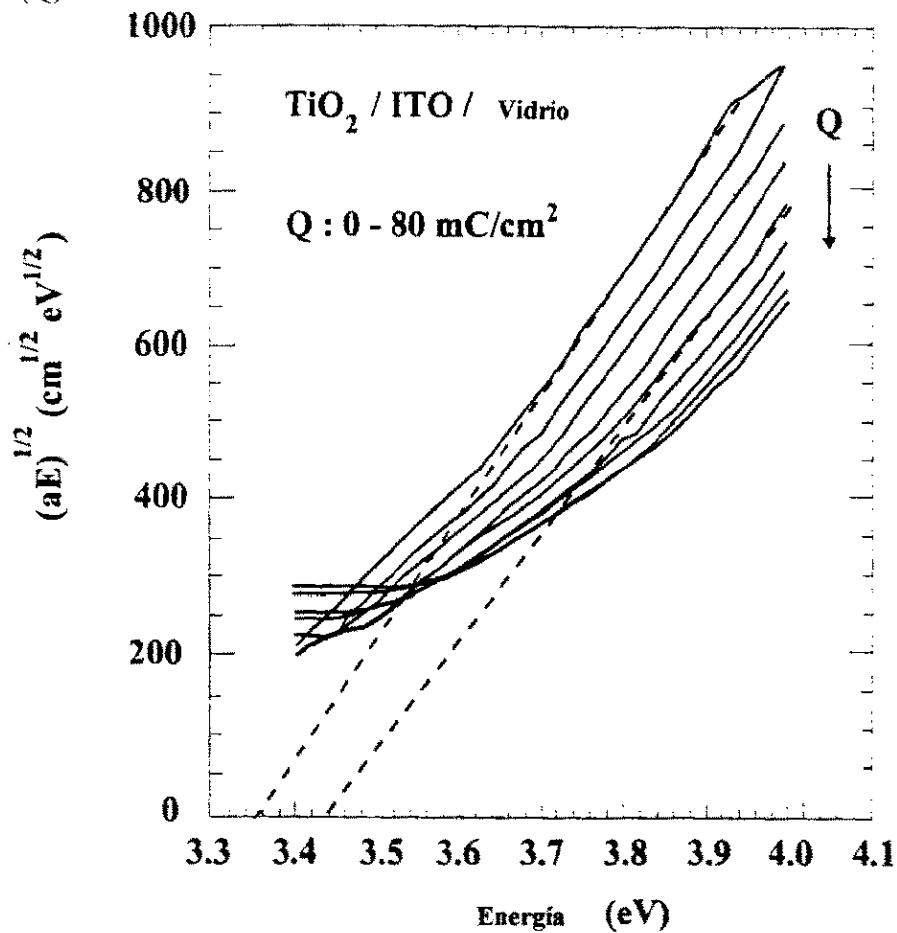


Fig. 4.15 Evaluación del ancho de banda para películas de dióxido de estaño amorfo. Se produce un pequeño corrimiento del ancho de banda hacia mayores energías cuando aumenta el nivel de inserción de carga. Los intervalos de carga insertada fueron de 10 mC/cm^2 , desde 0 hasta 80 mC/cm^2 .

Se puede observar un corrimiento pequeño pero sistemático, de la línea extrapolada para energías, en aproximadamente 0.1 eV. Es apreciable la pérdida de linealidad de las curvas cuando se incrementa demasiado la cantidad de carga insertada. Esta zona fue caracterizada como zona C en la Fig. 3.8, Cap.3.

4.3.1.3 Eficiencia de coloración

La eficiencia espectral de coloración se obtiene al aplicar las ecuaciones (3.32) y (3.33). La Fig. 4.16 muestra la eficiencia de coloración para una muestra fluorada (curva continua).

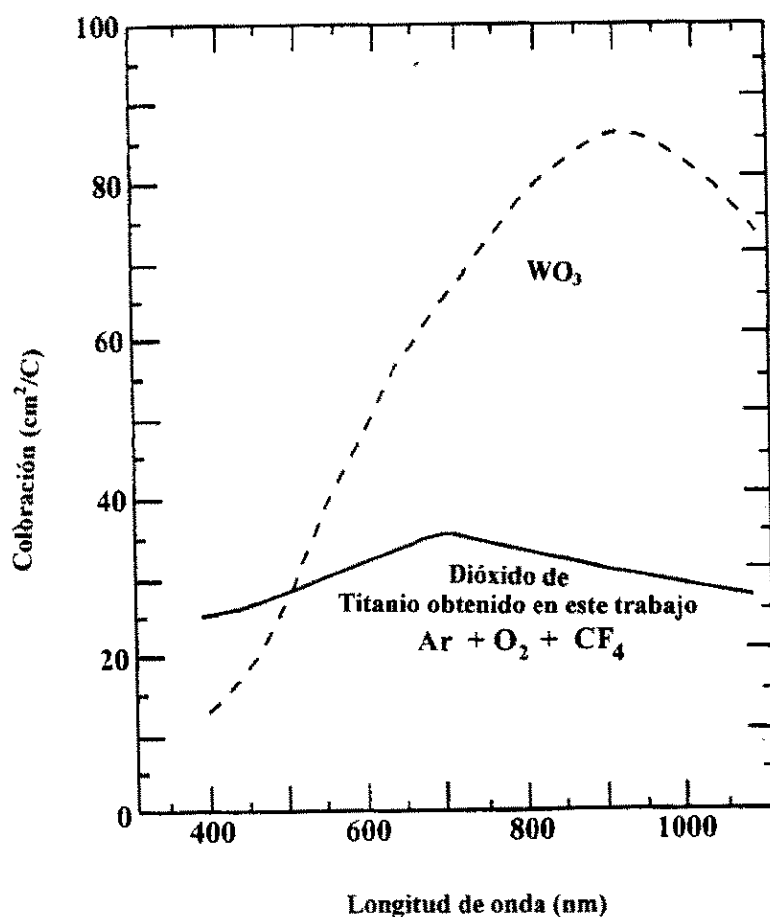


Fig 4.16 Eficiencia de coloración espectral para una película de dióxido de titanio fluorado y para una película de trióxido de tungsteno evaporado.

La curva alcanza un valor máximo ($37 \text{ cm}^2/\text{C}$) en $\lambda = 0.69 \text{ }\mu\text{m}$. En la misma figura se muestra también la eficiencia de coloración para una película de trióxido de tungsteno obtenido por evaporación al vacío [12].

4.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia

En el capítulo 3 expusimos los fundamentos teóricos que explican la conveniencia de utilizar la reflectancia infrarroja para analizar absorciones vibracionales y relacionarla con el efecto electrocrómico.

En la Fig. 4.17 se muestra un espectro de reflectancia infrarroja en el rango de $4,000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ para una película de 400 nm de espesor.

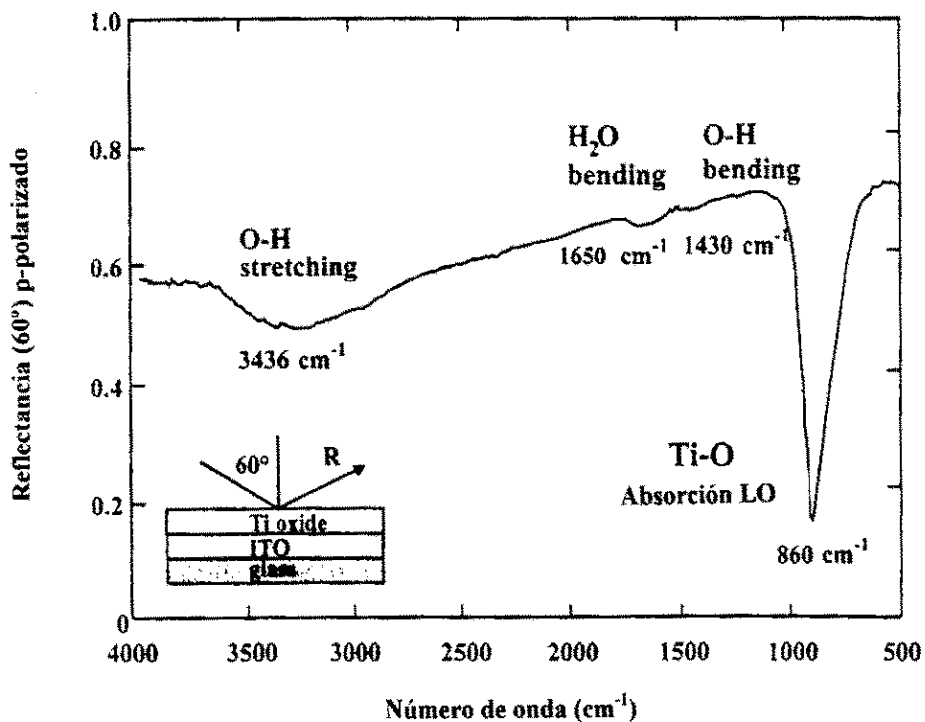


Fig. 4.17 Reflectancia infrarroja de una película de dióxido de titanio depositada por sputtering. La radiación fue p-polarizada y con ángulo de incidencia de 60° . La configuración multicapas de la muestra se aprecia en la parte inferior del gráfico.

La absorción del modo longitudinal óptico (LO) de la vibración Ti-O se observa claramente a 860 cm^{-1} . Los modos vibracionales correspondientes al agua son visibles a $1,656\text{ cm}^{-1}$, $3,436\text{ cm}^{-1}$ y $1,430\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los modos H_2O bending, OH stretching y OH bending respectivamente.

La inserción de iones induce pequeños cambios en el pico de absorción LO. La Fig. 4.18 muestra en detalle la absorción LO entre $1,200$ y 600 cm^{-1} . Observando detenidamente podemos deducir la composición del pico de absorción por otros dos picos cercanos.

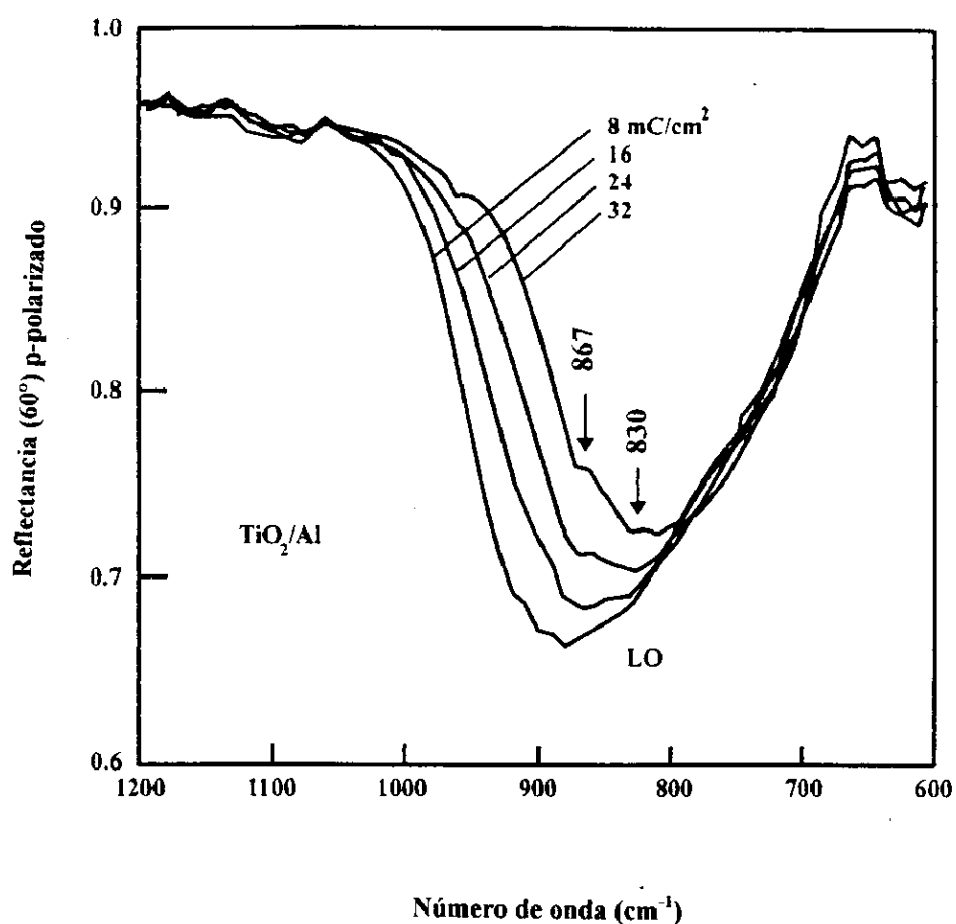


Fig. 4.18 Reflectancia espectral para una película de dióxido de titanio en diferentes niveles de inserción de carga. La película fue depositada sobre un sustrato de vidrio cubierto con aluminio.

Uno de ellos localizado a 860 cm^{-1} y el otro a 830 cm^{-1} . Cuando la carga es insertada en la película, el pico en 860 cm^{-1} reduce su intensidad sistemáticamente, mientras que el pico a 830 cm^{-1} permanece sin cambios. No tenemos aún una explicación completa para éste efecto, sin embargo discutiremos algunas explicaciones cualitativas en el capítulo 5.

En la Fig. 4.19 se observa el efecto de la adición de fluor sobre la absorción LO. El método de reflectancia infrarroja nos muestra claramente el corrimiento de la absorción LO hacia mayores energías cuando mayor es la proporción de CF_4 durante el proceso de sputtering. Para un flujo de CF_4 de 3.5 ml/min , el pico de absorción LO aparece más agudo y sobre los 970 nm .

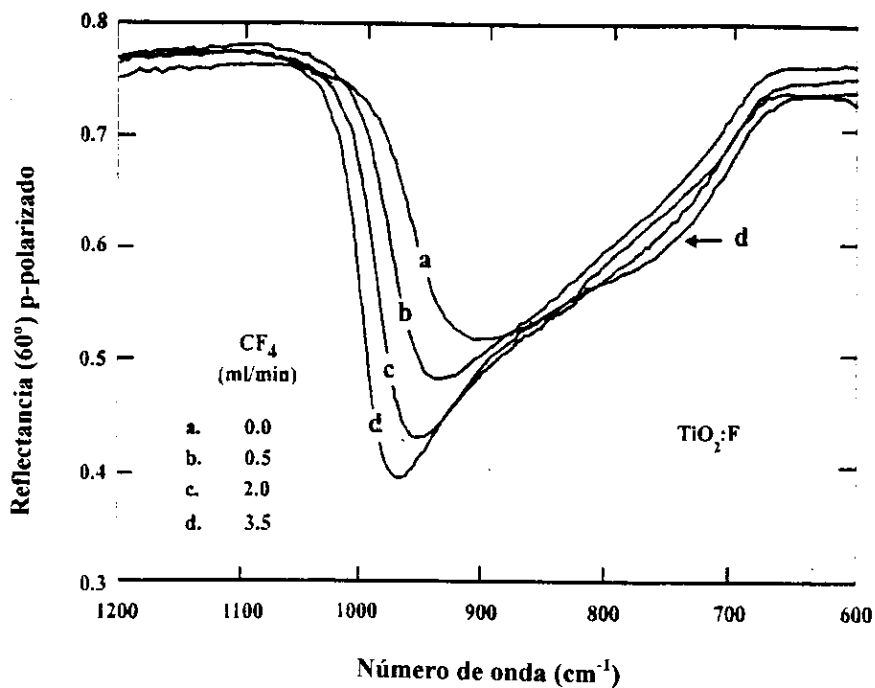


Fig. 4.19. Reflectancia infrarroja espectral para películas de dióxido de titanio fluoradas.

4.4 Composición elemental y estructura

4.4.1 Cristalinidad

En el presente trabajo utilizamos un difractómetro Philips tipo PW1130/00 con ánodo de cobre $\text{CuK}\alpha$, operado a 40kV y 20 mA. El instrumento es capaz de detectar variaciones en el parámetro de red del orden de 10^{-4} .

Para estudiar la estructura de las películas, se fabricaron varias de ellas sobre substratos cuyas temperaturas variaban entre 25 y 400°C. Los diferentes difractogramas se muestran en la Fig. 4.20.

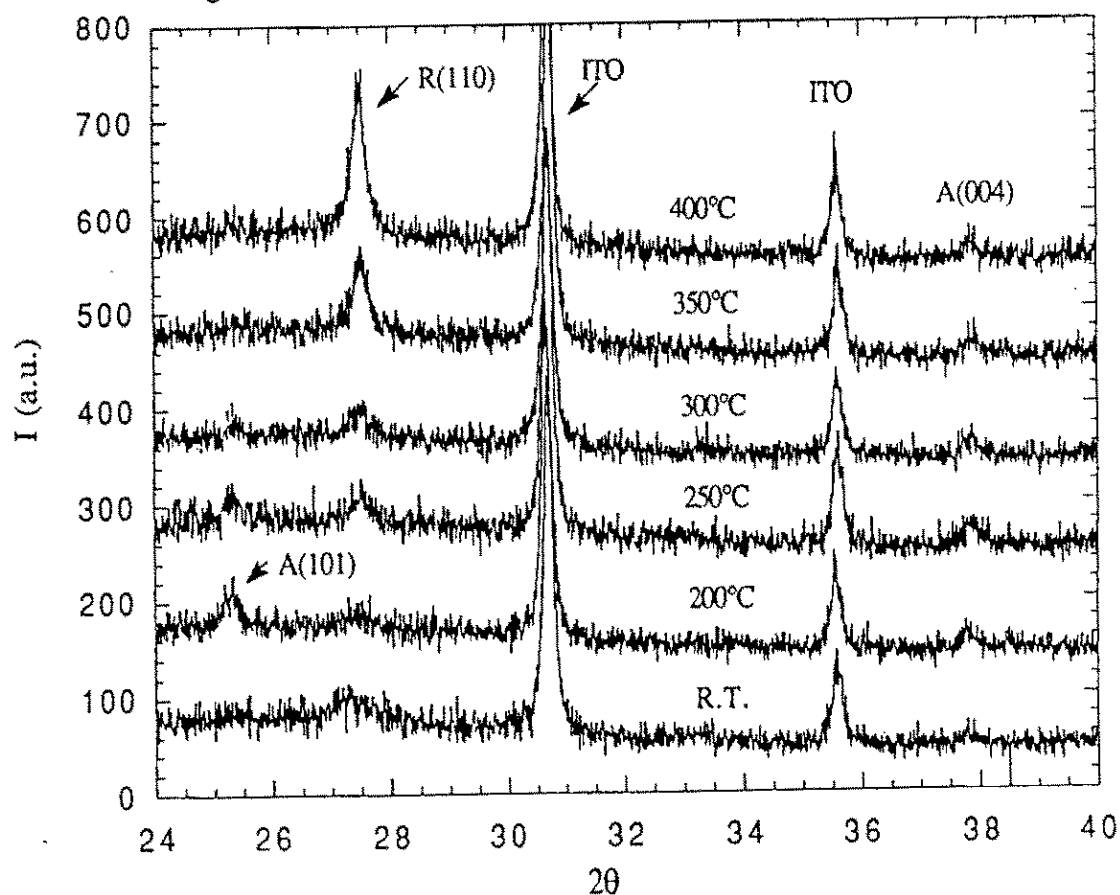


Fig. 4.20 Difractogramas de películas de dióxido de titanio depositadas a diferentes temperaturas del substrato (T.A significa temperatura ambiente). Los picos denominados ITO (Indium Tin Oxide) pertenecen al substrato. A y R denotan las fases anatasa o rutilo respectivamente.

No se aprecian picos de difracción para las muestras depositadas a temperatura ambiente. Esto indica que las películas tienen un tamaño de grano menor que el límite de detección del difractómetro. Sin embargo al incrementar la temperatura del sustrato, se hacen mas notorios los picos correspondientes a anatasa (101) y (004) así como el plano (110) del rutilo. Han sido reportados resultados similares en la literatura [102-104] para películas de dióxido de titanio. Se observa que para temperaturas mayores que 350°C es predominante la fase rutilo.

El tamaño de grano promedio, \overline{TG} , fue determinado por la fórmula de Scherrer [Ver ecuación (3.45)]. Aplicando ésta ecuación al pico de anatasa (101), para películas depositadas a 200°C, y a al pico de rutilo (110) depositado a 350 °C, se encontró que el tamaño de grano era de aproximadamente 25 nm. Los tamaños de grano fueron menores para películas depositadas a menores temperaturas. Las películas de dióxido de titanio fluoradas mostraron el mismo comportamiento.

4.4.2 Morfología

La morfología de las películas fue analizada, en aire, por medio de un equipo de Fuerza Atómica de Park Scientific Instruments. En la Figura 4.21 (a) y (b) se muestran dos micrografías típicas de dióxido de titanio y dióxido de titanio fluorado depositados a temperatura ambiente, respectivamente. La superficie de las películas presenta dominios de aproximadamente 20 nm de diámetro. Este valor es similar al del tamaño de grano reportado para otros óxidos de metales de transición [3-5]. Este resultado es consistente con lo obtenido de por difracción de rayos X, tal como se expuso en la sección 4.4.1. El diámetro de los dominios no difiere en el caso de las películas fluoradas y las de dióxido de titanio puro, sin embargo la altura de las columnas son ligeramente mayor para las

muestras fluoradas. Específicamente, la rugosidad promedio incrementa desde 0.7 nm para el dióxido puro a 1.2 nm para las fluoradas.

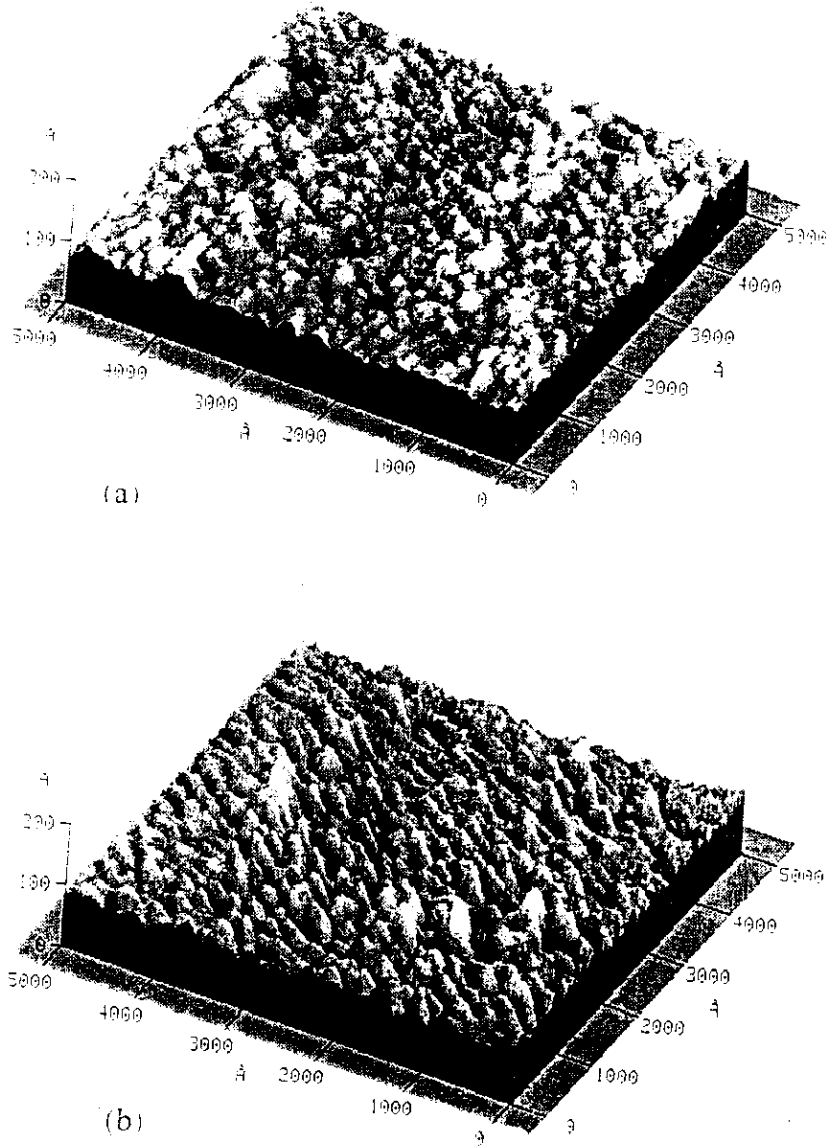


Fig. 4.21. Micrografías de fuerza atómica para una película de dióxido de titanio puro (a) y de una películas de dióxido de titanio fluorado, (b). Ambos recubrimientos fueron depositados sin calentar el sustrato.

4.4.3 Composición Elemental

El análisis de composición fue realizado por retrodispersión de Rutherford (RBS). Al analizar la composición de las películas de dióxido de titanio puro se encontró que correspondía a: TiO_2 . Esta ligera sobreoxidación es consistente con datos anteriores reportados para películas depositadas por sputtering en condiciones de exceso de oxígeno en la cámara [96, 105]. Los resultados de RBS para una película fluorada se ilustra en la Fig. 4.22. El cálculo mostró que la adición de CF_4 durante la fabricación produce películas de composición: $TiO_{1.95}F_{0.1}$.

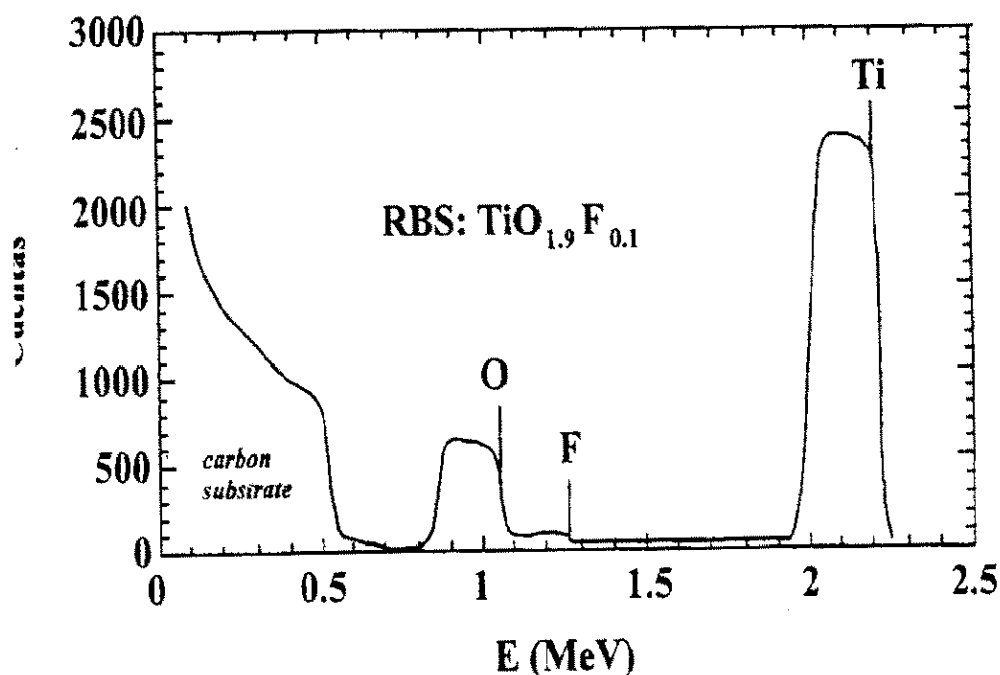


Fig. 4.22. Espectro de retrodispersión de Rutherford realizado con partículas alfa de 2MeV con ángulo de incidencia de 60° sobre una película de dióxido de titanio fluorado. Se indican los bordes correspondientes a cada elemento.

5. DISCUSION

En éste capítulo se discutirán los resultados experimentales mostrados en el capítulo 4. El resultado más importante de éste trabajo es el notable incremento del comportamiento electrocrómico de las películas de dióxido de titanio cuando se le adicionan pequeñas cantidades de fluor.

Existe consenso que un material electrocrómico se vuelve absorbente debido a una inyección simultánea de electrones e iones. Sin embargo creemos que el mecanismo detrás de éste proceso no está totalmente claro. Consideramos que algunos de los resultados obtenidos en este trabajo contribuirán a una mejor comprensión del problema

5.1 Corrimiento del ancho de banda

Para evaluar el corrimiento en el ancho de banda usamos el modelo de Burnstein-Moss expuesto en el capítulo 3.3.

La masa efectiva del dióxido de titanio ha sido ampliamente reportada en la literatura. De acuerdo a trabajos recientes [40, 106, 107] asumimos que la masa del electrón de valencia es $m_v = 3m_e$, y que la masa del electrón de conducción es $m_c = 30m_e$. Entonces de la ecuación (3.30) la masa efectiva reducida es $m^* = 2.7m_e$.

Consideremos una película electrocrómica de 200 nm de espesor con una densidad de carga insertada de 80 mC/cm^2 (véase Fig. 4.15). Si toda ésta carga está uniformemente distribuida a lo largo del espesor, la densidad electrónica de la carga insertada en la película debería ser, $n = 2.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Si reemplazamos éste valor en la ecuación (3.29), obtenemos un corrimiento del ancho de banda de 1.2 eV. Sin embargo éste valor es extremadamente alto comparado con nuestra medida experimental. En la Fig. 4.15 se

muestra que el cambio del ancho de banda para la cantidad de carga señalada es de aproximadamente 0.1 eV.

5.2 Vacancias de oxígeno y la banda de absorción electrocrómica.

Expusimos en el capítulo 2 [Fig. 2.6] que el dióxido de titanio presenta una banda localizada 0.8 eV debajo del nivel de Fermi, y es originada por los estados $Ti^{+3} 3d^1$ asociados a las vacancias de oxígeno. Puede forzarse la aparición de ésta banda por tratamiento térmico en una atmósfera reductora o bombardeando la película con iones energéticos [Fig. 2.7]. Sin embargo podemos obtener el mismo efecto (aparición de la banda) fabricando las películas por sputtering en una atmósfera con bajo contenido de oxígeno. En el capítulo 4.1 describimos las condiciones para obtener películas no estequiométricas de dióxido de titanio (azules).

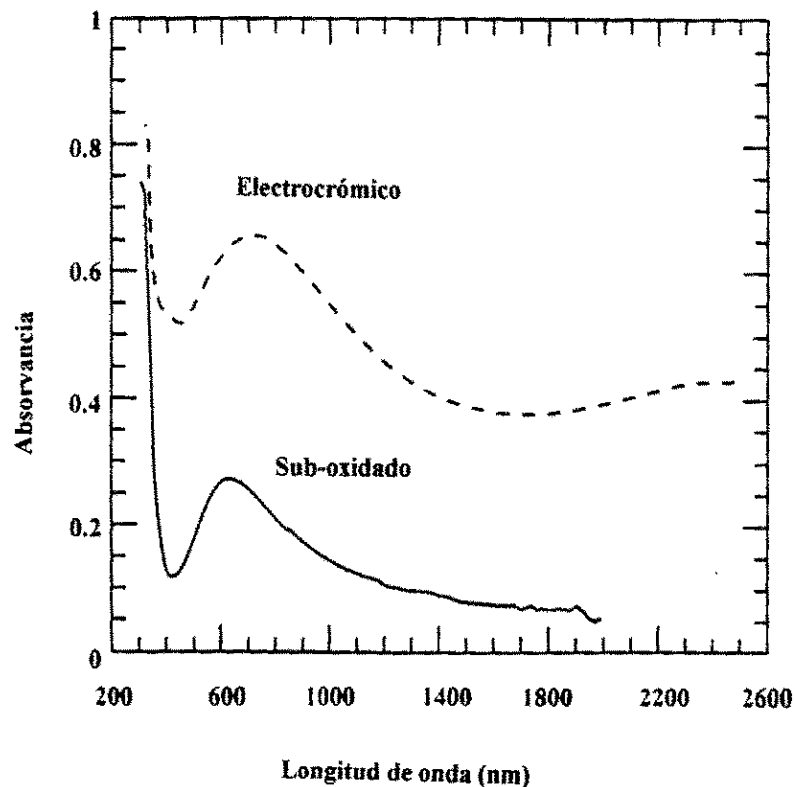


Fig. 5.1 Bandas de absorción óptica para una película de dióxido de titanio en estado coloreado electrocrómicamente y por sub-oxidación.

En la Fig. 5.1 mostramos los espectros de absorción para dos películas coloreadas por dos medios diferentes: fabricándola por sputtering en un medio con escaso oxígeno (línea llena) y por medio de inserción de carga en una celda electrolítica (línea punteada). En ambos casos, la forma y posición (~ 1.77 eV) de los picos de absorción, son muy parecidos, lo cual nos sugiere que se originan en un proceso un proceso físico común.

El óxido de titanio reducido o sub-oxidado, ha sido estudiado desde hace bastante tiempo. Sin embargo a pesar de la antigüedad de los trabajos en el tema, subsisten incertidumbres acerca de la naturaleza específica y población relativa de los diferentes defectos. Lo que está claramente establecido es la presencia de Ti^{+3} en los óxidos no estequiométricos. Para mantener la neutralidad de carga deben haber vacancias de oxígenos presentes, y como éstos defectos pueden actuar como trampas electrónicas se deduce que los iones Ti^{+3} se encuentran adyacentes a las vacancias de oxígenos. La vacancia de oxígeno tiene una carga efectiva +2. Por lo tanto, es posible encontrar en la película los siguientes centros de absorción,

- i) El centro neutro: $(V_o^{2+}, 2Ti^{3+})^0$,
- ii) El centro ionizado: $(V_o^{2+}, Ti^{3+})^+$, y
- iii) Vacancias libres: $(V_o)^{++}$

En la notación anterior V indica vacancia y el subíndice indica el átomo que normalmente ocupa el sitio. El centro neutro i) representa una vacancia de oxígeno y dos Ti^{3+} adyacentes. Un centro ionizado del tipo ii) está formado por una vacancia de oxígeno y un átomo de titanio cercano, de valencia 3+.

En un reciente artículo, Kordi [108] ha medido las energías de activación en TiO_2 a partir de gráficos de Arrhenius. El encontró tres tipos de energías de activación:

1. Salto de un electrón desde un centro ionizado a una vacancia libre de oxígeno (0.16eV).
2. Salto electrónico entre centros neutros (0.01eV).

3. Excitación de electrones al mínimo de la banda de conducción (0.01-0.04eV).

Se sabe que para éstos centros, la energía de absorción óptica es mayor que la energía de activación térmica. Por lo tanto, es posible que uno (o varios) de éstos procesos sean los responsables de la típica coloración azul de éstas muestras sub-oxidadas.

No parece fácil encontrar una relación directa entre la absorción por vacancias de oxígeno y la absorción por electrocromismo. Pero parece razonable pensar que el incremento de electrocromismo en las películas fluoradas es debido a una nueva clase de centros en los cuales el fluor está incluido. En este trabajo se ha demostrado que pequeñas cantidades de fluor en el óxido incrementa notablemente el electrocromismo. Por otro lado, no se ha notado ningún cambio estructural por difracción de rayos X o por microscopía de Fuerza Atómica. El hecho de que la morfología de la película no se halla modificado puede explicarse si se tiene en cuenta que el fluor tiene aproximadamente el mismo radio iónico que el oxígeno. Además considerando la alta reactividad de los átomos de fluor, ellos pueden reemplazar los oxígenos distribuidos al azar sobre la red [111]. En este caso los nuevos centros podrían estar formados átomos de fluor sustitucionales, ya sea como centros neutros del tipo (F_o^-, Ti^{3+}) o como centros ionizados del tipo $(F_o^-, Ti^{4+})^+$.

5.3 Efecto de la intercalación sobre la absorción infrarroja

La absorción infrarroja se obtuvo para diferentes grados de inserción iónica, de la misma manera que se hizo con la espectroscopía visible. La Fig. 4.18 muestra la variación reversible en la forma de la banda de absorción bajo diferentes grados de inserción iónica. De acuerdo a la difracción de rayos X, las películas analizadas en éste trabajo están compuestas por pequeños granos de las fases de anatasa y rutilo. Por lo tanto, las frecuencias LO de ambas fases pueden estar mezcladas alrededor de la banda de absorción observada entre $800-900\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, a pesar del pequeño cambio ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$) es posible asignar los modos LO observados a los del rutilo A_{2u} y E_u , de acuerdo a la tabla 3.3.

En la Fig. 4.18 puede identificarse el modo A_u a 830 cm^{-1} y el otro modo de 860 cm^{-1} correspondiente a la más fuerte vibración E_u . La intensidad de las vibraciones E_u disminuyen con la cantidad de carga insertada mientras que el modo A_{2u} permanece casi inalterable. Este efecto dinámico es reversible y sigue el proceso de inserción-extracción de carga.

De acuerdo a la configuración octaédrica, la interacción más fuerte tiene lugar entre el orbital t_{2g} de titanio y el orbital $2p_\pi$ del oxígeno. De acuerdo con la Fig. 3.11, la resonancia en ésta dirección es precisamente la denotada por E_u . Por lo tanto, la inyección electrónica podría incrementar la población de los niveles Ti t_{2g} de modo que la vibración E_u es apantallada.

5.4 Impedancia y titulación coulométrica

El análisis por voltametría cíclica, mostrado en la Fig. 4.4 nos da una indicación inicial de que la inserción iónica inicial es facilitada por la adición de fluor. La microscopía de Fuerza Atómica ha demostrado que sólo existen ligeras diferencias entre la morfología del dióxido de titanio puro y dióxido de titanio fluorado (ver cap. 4.4), por lo tanto, no creemos que éstas diferencias expliquen las drásticas variaciones en la capacidad de carga y en la modulación óptica entre los dos tipos de muestras. Este cambio de comportamiento es particularmente notorio cuando se realiza el análisis de impedancia.

Si comparamos los gráficos de titulación coulométrica (Fig. 4.7) de películas de dióxido de titanio puro y fluorado, observamos que después de un pequeño cambio de carga en las películas de dióxido de titanio, decrece su potencial de equilibrio drásticamente, indicando que ocurre una reacción química o posiblemente una descomposición del electrodo cuando la fracción molar de Li es $r = 0.3$. Por el contrario, las películas de dióxido de titanio fluorado muestran una línea de caída suave hasta $r \sim 1$.

Por otro lado, la pendiente $d\varepsilon/dr$ al inicio de las curvas ($r \sim 0$), es mayor en películas fluoradas que en dióxido de titanio puro, lo cual significa, de acuerdo a lo

discutido en el capítulo 3.2.2, que los potenciales químicos son diferentes en los dos óxidos.

Las mediciones de impedancia en películas de dióxido de titanio fluorado muestran características similares a aquellas predichas por Ho para el trióxido de tungsteno WO_3 . Véase las figuras 4.9 y 3.7.

En el capítulo 4.2.4, se establecieron los circuitos equivalentes para análisis de impedancia (Figs. 4.10 y 4.11). Ahora podemos comparar los parámetros que definen los elementos del circuito, asociándolos con el proceso de inyección de iones Li, tanto en películas de dióxido de titanio cuanto en los de dióxido de titanio fluorado. En la Fig. 5.2 observamos que la resistencia de transferencia de carga R_2 se incrementa cuando se incrementa el potencial de polarización, esto ocurre en ambos tipos de películas. Sin embargo en las películas de dióxido de titanio puro la magnitud de R_2 es dos órdenes de magnitud mayor que en la película fluorada.

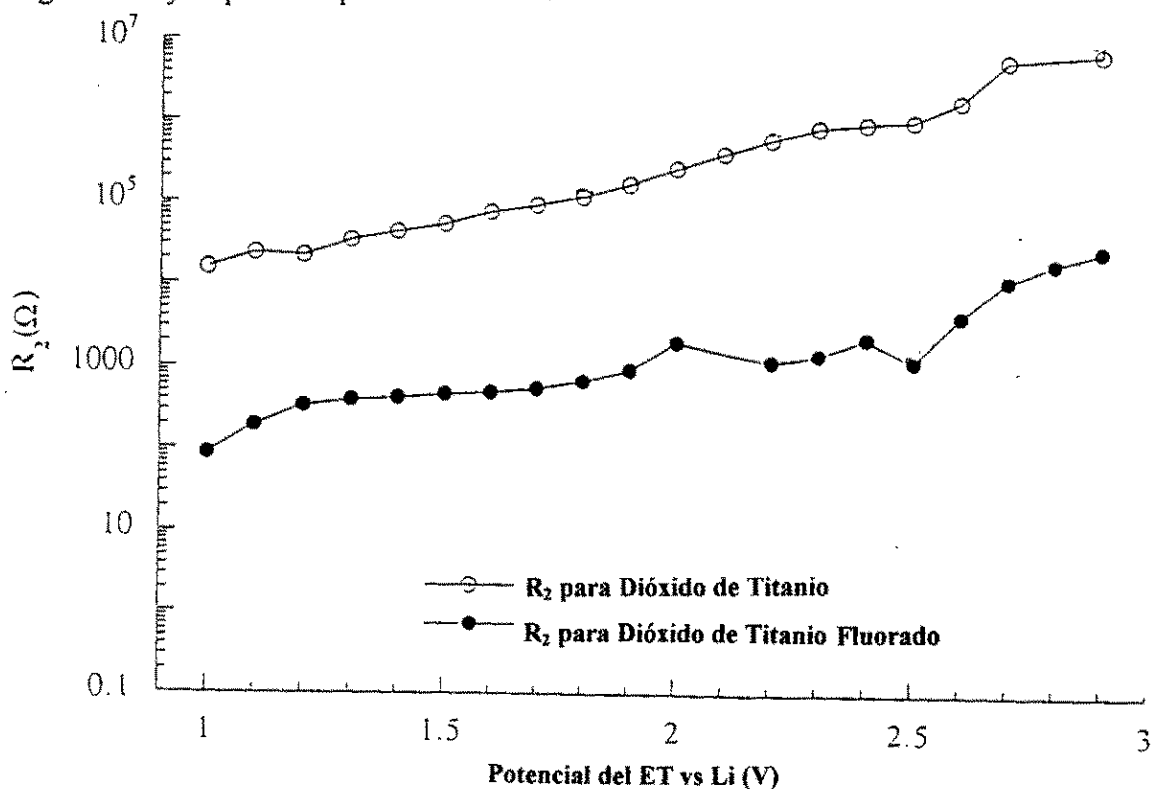


Fig. 5.2 Resistencia por transferencia de carga, R_2 , para dióxido de titanio puro y fluorado.

El coeficiente de difusión químico para Li en las películas fluoradas, fue calculado de la ecuación (3.12) usando los valores encontrados en el ajuste del circuito equivalente, con los elementos mostrados en la Fig. 4.11. Los resultados son presentados en la Fig. 5.3. Para películas fluoradas de óxido de titanio, es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que los valores reportados para películas de dióxido de titanio puro hechas por sputtering, publicados por otros autores [110]. En analogía con los resultados encontrados en WO_3 [111], el coeficiente de difusión químico aumenta cuando se aumenta el contenido de Li. Además podemos señalar que el orden de magnitud de obtenido concuerda bien con los publicados para WO_3 por la técnica de sputtering [1].

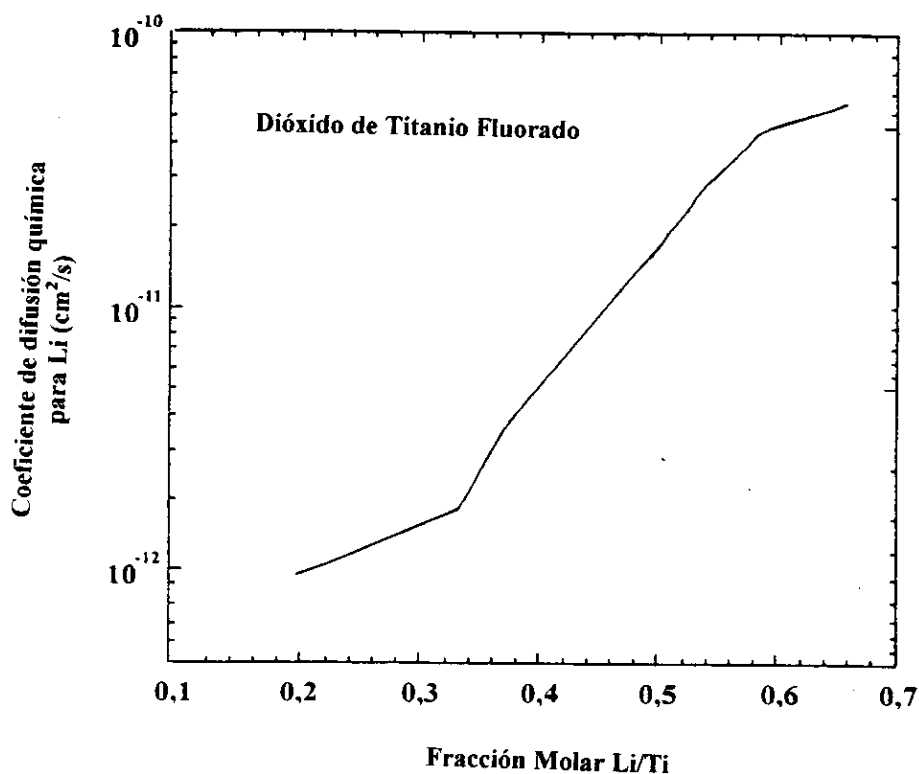


Fig. 5.3 Coeficiente de difusión química de Li en dióxido de titanio fluorado.

La voltametría y la respuesta de impedancia de las películas de dióxido de titanio fluoradas muestran una clara semejanza con las películas de WO_3 [1]. Por el contrario, las películas de dióxido de titanio puras no muestran una impedancia de Warburg bien definida, por lo que se hace difícil el cálculo de su coeficiente de difusión.

6. CONCLUSIONES

En ésta tesis se ha demostrado por primera vez que el electrocromismo de TiO_2 mejora notablemente por la adición de pequeñas cantidades de fluor.

La respuesta de impedancia de películas de dióxido de titanio puro y fluorado difieren significativamente aún cuando las morfologías y estructuras se aprecian muy similares, de acuerdo a los resultados de microscopía de Fuerza Atómica y Difracción de Rayos X. Una pequeña cantidad de flúor disminuye la resistencia a la transferencia de carga por casi dos órdenes de magnitud. La disminución de la resistencia de carga implica que la difusión de iones de Li dentro del óxido domina la respuesta de impedancia en intermedias y bajas frecuencias para la película fluorada.

Desde un punto de vista práctico, es importante observar que el dióxido de titanio fluorado no presenta degradación química aún después de largos periodos de trabajo. Además, el dióxido de titanio fluorado tienen una alta eficiencia de coloración en parte del rango visible, específicamente dentro de las longitudes de onda de 0.4 a 0.5 μm . Estas características hacen que el material investigado sea una alternativa prometedora frente al WO_3 como material base para dispositivos electrocrómicos.

La espectroscopía de impedancia revela que pequeñas cantidades de fluor modifican notablemente las propiedades electrocrómicas de las películas de dióxido de titanio. Usando un circuito equivalente de Randles fue posible obtener un ajuste satisfactorio de los elementos del circuito. Para explicar la respuesta de impedancia a frecuencias bajas e intermedias, se incluyó un elemento por longitud finita de Warburg para películas fluoradas. Es de resaltar que el óxido de titanio fluorado presenta un comportamiento electrocrómico cualitativamente similar al encontrado en películas de trióxido de tungsteno, actualmente el material mas utilizado para dispositivos electrocrómicos.

A partir de la forma de la curva de titulación coulométrica, al inicio de la intercalación, se deduce que los potenciales químicos de los electrones en dióxido de titanio puro y fluorado, son diferentes. Aún cuando éstos datos no son suficientes para conocer la causa básica de éste efecto, es probable que la configuración electrónica no sea la misma en ambos sistemas.

Se fabricaron películas sub-oxidadas de titanio para poner en evidencia las semejanzas entre la coloración que muestran y las que se obtienen por electrocromismo. Después de analizar las formas y posiciones de las bandas de absorción en ambos materiales, se observó que eran cualitativamente iguales.

En base a los defectos conocidos en el dióxido de titanio reducido, hemos postulado que la coloración, en el caso de películas de dióxido de titanio electrocrómico tiene su origen en los mismos tipos de defectos que actúan como centros activos para la absorción de radiación visible.

Se postula también que en el caso del dióxido de titanio fluorado, se formarían nuevos centros con la presencia de fluor en sitios de oxígeno. La interacción de éstos centros con iones de Li^+ del electrolito, darían las condiciones favorables para la transferencia de carga.

REFERENCIAS

- [1] Granqvist C.G., *Handbook of inorganic electrochromic materials* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [2] Svensson J.S.E.M. and C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett* **49**, 1566 (1986).
- [3] Estrada W., PhD Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1990.
- [4] Talledo A., PhD Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1992.
- [5] Reyes R., Lic Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1992.
- [6] Gutarra A., MSc. Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1994.
- [7] Kurtz S.R. and R.G. Gordon, *Thin Solid Films* **147**, 167 (1987)
- [8] Chang H.L.M., Y. Gao, J. Guo, C.M. Foster, H. You, T.J. Zhang and D.J. Lam, *J. Phys. IV (Paris)*, **1**, C2 953 (1991).
- [9] Chang H.L.M., Y. Gao, T.J. Zhang and D.J. Lam, *Thin Solid Films* **216**, 4 (1992).
- [10] Chang H.L.M., Y. Gao, T.J. Zhang and D.J. Lam, *Appl. Surf. Sci.* **65-66**, 220 (1993).
- [11] Chang H.L.M., H. You, Y. Gao, C.M. Foster, R.P. Chiarello, T.J. Zhang and D.J. Lam, *J. Matter. Res.* **7**, 2495 (1992).
- [12] Chang H.L.M., H. You, J. Guo, Y. Gao, and D.J. Lam, *in High Performance Ceramic Films and Coatings*, Ed. by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1991), 161.
- [13] Chang H.L.M., H. You, J. Guo and D.J. Lam, *Appl. Surf. Sci.* **48-49**, 12 (1991).
- [14] Foster C. M., R.P. Chiarello, H.L.M. Chang, M. You, T.J. Zhang, H. Frase, J.C. Parker and D.J. Lam, *J. Appl. Phys.* **73**, 2841 (1993).
- [15] Fuyyuki T. and H. Matsunami, *Japan J. Appl. Phys.* **25**, 1288 (1986).
- [16] Ritala M., M. Lesquela, L.-S. Johansson and L. Niinisto, *Thin Solid Films* **228**, 32 (1993).
- [17] Ritala M., M. Lesquela, E. Nykanen, P. Soininen and L. Niinisto, *Thin Solid Films* **225**, 288 (1993).
- [18] Kern W. and E. Tracy, *RCA Rev.* **41**, 133 (1980).
- [19] Xu Z., J.F. Vetelino and D.C. Parker, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3634 (1990).
- [20] Turkovic' A., M. Ivanda, A. Drasner, V. Vranesa and M. Persin, *Thin Solid Films*

198, 199 (1991).

- [21] Turkovic' A., D. Sokcevic', Appl. Surf. Sci. **68**, 477 (1993).
- [22] Zhang S., Y. F. Zhu and D. E. Brodie, Thin Solid Films **213**, 265 (1992).
- [23] Doring H., K. Hashimoto and A. Fujishima, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 620 (1992).
- [24] Nabavi M., S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, Mater. Sci Engr. B **3**, 203 (1989).
- [25] Nagase K., Y. Shinizu, N. Miura and N. Yamasue, Appl. Phys. Lett. **61**, 243 (1992).
- [26] Kohno K., J. Mater. Sci. **27**, 658 (1992).
- [27] Masuda H., K. Nishio and N. Baba, Japan. J. Appl. Phys. **31**, L.1775 (1992).
- [28] Özer N., Thin Solid Films **214**, 17 (1992).
- [29] Özer N., H. Demiryont and J. H. Simmons, Appl. Opt. **30**, 3661 (1991).
- [30] Özer N., F. Tepehan and N. Bozkurt, Thin Solid Films **219**, 193 (1992).
- [31] Kim Y.-J. and L. F. Francis, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 737 (1993).
- [32] Ohmori A., K.-C. Park, M. Inuzuka, Y. Arata, K. Inoue and N. Iwamoto, Thin Solid Films **201**, 1 (1991).
- [33] Avena M. J., O. R. Camara and C. P. De Pauli, Colloids Surf. **69**, 217 (1993).
- [34] Choi Y.-K., S.-S. Seo, K.-H. Chjo, Q.-W. Choi and S.-M. Park, J. Electrochem. Soc. **139**, 1803 (1992).
- [35] Davidson M. R., G. B. Moflund, L. Niinisto and H. A. Laitinen, J. Electroanal. Chem. **228**, 471 (1987).
- [36] Rezrazi M., O. Bohnke and J. Pagetti, Displays **8**, 119 (1987).
- [37] Simmons G. W. and B. C. Beard, J. Chem. Phys. **91**, 1143 (1987).
- [38] Doeuff S. and C. Sanchez, Comptes Rendues Acad. Sci. Paris, Sér. II, **309**, 531 (1989).
- [39] Hannay N.B, Ed., *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol 2. Defects in Solids, (Plenum, New York, 1975).
- [40] Cox P.A., *Transition Metal Oxides. An introduction to their Electronic Structure and Properties*, (Clarendon, Oxford, 1992).
- [41] Hufner S., Adv. Phys. **43**, 183 (1994).
- [42] Brydson R., H. Sauer, W. Engel, F. Hofer, J. Phys: Condens. Matter **4**, 3429 (1992).
- [43] Mishra K., K. Johnson, P.Schmidt, J. Phys. Chem. Solids **54**, 237 (1993).

- [44] Sanjines R., H. Tang H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Levy, J. Appl. Phys. **75**, 2945 (1994).
- [45] Glassford K., and J. Chelikowsky, Phys. Rev. B **47**, 12550 (1993).
- [46] De Groot F., J. Faber, J. Michiels, M. Czyzyk, M. Abbate and, J. Fuggle., Phys. Rev. B **48**, 2074 (1993).
- [47] Inoue E., H. Kokado and A. Izawa, Oyo Buturi **43**, 54 (1974).
- [48] Ohzuku T. and T. Hirai, Electrochim. Acta **27**, 1263 (1982).
- [49] Ohzuku T. T. Kodama and T. Hirai, J. Power Sources **14**, 153 (1985).
- [50] Ottaviani M., S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati and M. Lazzari, Solid State Ionics **20**, 197 (1986).
- [51] Highfield J.G. and M. Gratzel, J. Phys. Chem. **92**, 464 (1988).
- [52] Ohtsuka T., M. Masuda and N. Sato, J. Electrochem. Soc. **134**, 2406 (1987).
- [53] Gesser H.D. and L. Kruczynski, J. Phys. Chem. **88**, 2751 (1984).
- [54] Morisaki H. and K. Yazawa, Appl. Surf. Sci. **33-34**, 818 (1988).
- [55] Seike T. and J. Nagai, Solar Energy Mater. **22** 107 (1991).
- [56] Livage J., M. Henry and C. Sanchez. Prog. Solid St. Chem. **18**, 259 (1988).
- [57] S.K. Deb, Proc. Roy. Soc. London A **304**, 211 (1968).
- [58] S.K. Deb, Appl. Opt. Suppl. **3**, 192 (1969).
- [59] Granqvist C.G., in *Physics of Thin Films*, edited by M.H. Francombe and J.L. Vossen (Academic, San Diego, 1993), **17**, 301.
- [60] Lampert C.M., Solar Energy Mater. **11**, 1 (1984).
- [61] West R. A. *Basic Solid State Chemistry* (John Wiley, New York, 1991).
- [62] Mott N.F. *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis, London, 1990).
- [63] Goodenough J.B., in *Progress in Solid State Chemistry*, edited by H. Reiss (Pergamon Oxford, 1971), Vol. **5**, 145.
- [64] Mo Shang-Di and W. Ching, Phys. Rev. B, **51**, 13023 (1995).
- [65] Crocombette J. and, F. Jollet, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 10811 (1994).
- [66] Teikichi A. Sasaki, Yuji Baba and Hiroyuki Yamamoto Surf. Interf. Anal., **20**, 682 (1993).
- [67] Rossnagel, Cuomo, Westwood. *Handbook of Plasma Processing*. (Noxes Publications, New Jersey-USA, 1990).
- [68] Eriksson T. S. and C. G. Granqvist, Appl. Phys. **60**, 2081 (1988).

- [69] Bard A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, (Wiley, New York, 1980).
- [70] Rieger R.H., *Electrochemistry*, (Prentice-Hall, Englewood, 1987).
- [71] Ho C., I.D. Rastrick and R.A.Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 343 (1980).
- [72] Stromme Mattson M. PhD Thesis, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 1997.
- [73] Bassani F. and G. Pastori Parravicini. *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon, Oxford, 1975).
- [74] Elliott S.R., *Physics of Amorphous Materials*, (John Wiley, New York, 1990).
- [75] Dow J. D. and D. Redfield, *Phys. Rev.* **B5** 594 (1972).
- [76] Cusack N.E., *The Physics of Structurally Disordered Matter* (Hilger, 1987).
- [77] Tauc, J., A. Menthe, *J. Non-cryst. Solids* **8-10**, 215, (1972)
- [78] Tauc J. in *Optical Properties of Solids*, edited by F. Abelés (North Holland, London, 1972).
- [79] Chopra K. L., *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York, 1969)
- [80] Hamberg I., C.G. Granqvist, K.F. Berggren, B.E. Sernelius, L. Engström. *Phys. Rev. B*, **30**, 3240, (1984).
- [81] Sernelius B.E., K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, and C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B*. **37**, 10244 (1988).
- [82] Oshaka T., F. Izumi and Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.*, **7**, 321 (1978).
- [83] Tompsett G., G. Bowmaker, R. Cooney, K. Rodgers, and J. Seakins, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 57 (1995).
- [84] Hirata T., M. Kitajima, K.G. Nakamura and E. Asari, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 349 (1994).
- [85] Berreman D.W., *Phys. Rev* **130**, 2193 (1963).
- [86] Yen Yu-Sze *J. Phys. Chem* **93**, 7208 (1989).
- [87] Ribbing C.G. and, E. Wäckelgard, *Thin Solid Film* **206**, 312 (1991).
- [88] Sherwood P.M.A., *Vibrational Spectroscopy of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1972).
- [89] Tropf W. J. in *Handbook of Optics Devices, Measurements and Properties*, edited by Michael Bass, 2nd. edition (McGraw-Hill. Inc. 1995).
- [90] Fukushima K., G. Takaoka and I. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3561 (1993).
- [91] Meng Li-jian, M. Andritschky and, M.P. dos Santos, *Thin Solid Films*, **223** 242 (1993).

- [92] Bird J.R., J.S. Williams, *Ion Beams for Materials Analysis*, (Sydney, Academic Press, 1989)
- [93] Quate C., *Surf. Sci.* **299/300**, 980 (1994).
- [94] Bustamante C. and D. Keller, *Physics Today*, **48**, No12, 32, (1995)
- [95] Olin H., PhD. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg (1993).
- [96] Meng Li-Jian and dos Santos M.P. *Appl. Surf. Sci.* **68**, 319 (1993).
- [97] Radecka M., K. Zakrzewska, H. Czternastek, T. Stapinski, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 227 (1993).
- [98] Belkind A. and J. Wolfe, *Thin Solid Films* **248**, 163 (1994).
- [99] Kinbara A., E. Kusano, S. Baba, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 1483, (1992).
- [100] Suhail M.H., G. Mohan Rao and S. Mohan, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
- [101] *Zview for windows* (Scribner Associates, Inc., Virginia, 1994).
- [102] Pawlewicz W.T., P.M. Martin, D.D. Hays, and I.B. Mann. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr.* **325**, 105 (1982).
- [103] Lobl P., M. Huppertz and D. Mergel, *Thin Solid Films* **251**, 72 (1994).
- [104] Schiller S., G. Beister and W. Sieber, *Thin Solid Films* **83**, 239 (1981).
- [105] Schiller S., G. Beister, S. Schnaider, and W. Sieber, *Thin Solid Films* **72**, 475 (1980).
- [106] Kavan L., T. Stoto, M. Grätzel, D. Fitzmaurice and V. Shklover., *J. Phys. Chem.*, **97**, 9493 (1993).
- [107] Grant F.A., *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 646 (1959).
- [108] Kordi H. A., *Thin Solid Films*, **248**, 234 (1994).
- [109] Chamberland B. L., in *Inorganic Solid Fluorides, Chemistry and Physics*, edited by Paul Hagemuller (Academic, New York, 1985).
- [110] Kanamura K., K. Yuasa and Z. Takehara, *J. Power Sources* **20**, 127 (1987).
- [111] Hubrecht J., M. Embrechts and W. Bogaerts, *Electrochim. Acta* **38**, 18667 (1993).