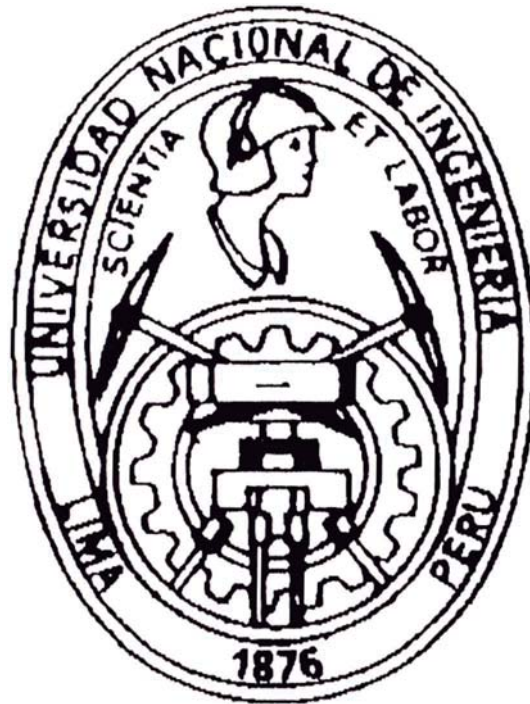


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



"ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL FREON (CF₄) EN EL ELECTROCROMISMO
DE PELICULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE TITANIO (TiO₂)"

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS, MENCIÓN FISICA

ABEL GUERRA ESPINOZA

LIMA - PERU

1994

AGRADECIMIENTOS

En primer término agradezco a mis asesores Claes Granqvist (externo) y Walter Estrada (local) quienes me propusieron trabajar en el campo de los materiales electrocrómicos y sin cuya colaboración no habría sido posible materializar el presente trabajo.

Asimismo expreso mi agradecimiento a los miembros del grupo de Películas Delgadas de la UNI y de la Universidad de Chalmers quienes de una u otra manera colaboraron para que se haga posible la ejecución y presentación de este trabajo de tesis, así como el de ofrecerme un ambiente amigable y de colaboración.

Finalmente agradezco al IPPS (Universidad de Uppsala) por financiar mi estadía de un año en la universidad de Chalmers, Suecia y a la Facultad de Ciencias de la UNI por otorgarme licencia durante mi estadía en el Instituto de Física de la Universidad de Chalmers.

PREFACIO

La mayor parte experimental de este trabajo ha sido realizado en Chalmers University of Technology, Gotemburgo - Suecia durante Octubre de 1992 y Diciembre de 1993.

Los últimos años hemos mantenido un fructífero programa de colaboración científica entre la Facultad de Ciencias de la UNI y el Grupo de Física Experimental dirigido por el Dr. Claes Granqvist y canalizado a través del International Science Program (ISP). Los resultados expuestos corresponden a la primera parte de la investigación del electrocromismo en películas delgadas de dióxido de titanio y son presentados como tesis conducente al Grado de Maestría en Física otorgado por la Facultad de Ciencias de la UNI. Nuestro objetivo final es completar el estudio, que en esta parte ha sido básicamente experimental, con interpretaciones teóricas que ayuden a comprender mejor el fenómeno electrocrómico. Esto será presentado como culminación del programa de Doctorado Cooperativo en un posterior trabajo. Los principales resultados obtenidos en este trabajo han sido publicados en:

A. Gutarra, A. Azens, and B. Stjerna, Appl. Phys. Lett. **64**, 1604 (1994).

RESUMEN

Se han fabricado películas delgadas de TiO_2 por la técnica "DC Reactive Magnetron Sputtering" para aplicaciones electrocrómicas. Depositadas a temperatura ambiente, las películas de TiO_2 obtenidas presentan estructura amorfa o microcristalina que probablemente corresponde a la fase anatasa. El efecto electrocrómico en éstas películas es notable pero excesivamente lento para las aplicaciones. Se comporta como un material electrocrómico catódico que deviene absorbente con la inserción de cationes de litio. La banda de absorción se produce en la zona visible y está centrada en $0.69 \mu\text{m}$.

Se ha encontrado que la adición de gas Freón (CF_4) a la mezcla $\text{Ar}+\text{O}_2$ usado en la fabricación de TiO_2 , durante el sputtering, mejora notablemente la rapidez del proceso de inserción iónica y por lo tanto de la modulación óptica. Con ésta modificación en el proceso de fabricación, obtenemos películas de $\text{TiO}_2:\text{F}$ que denominamos "fluoradas" y que alcanzan cambios de transmitancia de hasta 50% en pocos segundos.

Con el propósito de evaluar las potenciales aplicaciones de este material, fue sometido a pruebas de durabilidad. Según los resultados las películas fluoradas de TiO_2 pueden ser cicladas mas de 10^4 veces sin mostrar deterioro.

El análisis de las ventajas notables encontradas en las películas fluoradas respecto a las de TiO_2 (obtenidas sin la introducción CF_4) es la principal contribución de este trabajo al estudio de los materiales electrocrómicos. Este efecto, a nuestro entender, no ha sido reportado anteriormente en la literatura.

INDICE

PREFACIO

RESUMEN

1. INTRODUCCION	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Definición de electrocromismo	2
1.4 Objetivo de la tesis	4
2. MATERIALES ELECTROCROMICOS	5
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	7
3.1 Deposición de películas de TiO ₂	7
3.2 Deposición de películas fluoradas de TiO ₂ (TiO ₂ :F)	11
3.3 Caracterización estructural y morfológica	12
3.4 Caracterización electroquímica	17
3.5 Caracterización óptica	21
3.6 Prueba de durabilidad	28
4. DISCUSION	30
4.1 Explicación fenomenológica del electrocromismo	30
4.2 Deposición de las películas	31
4.3 Incremento de la capacidad de inserción de carga	33
4.4 Durabilidad	35
5. CONCLUSIONES	36
6. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	37
7. BIBLIOGRAFIA	38

1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

La investigación en materiales apropiados para el aprovechamiento de la energía solar sigue siendo de mucho interés en el campo del ahorro energético. En los últimos años se ha incrementado el interés en el diseño de superficies selectivas cuyas propiedades ópticas y térmicas pueden ser variadas reversiblemente. Los materiales electrocrómicos tienen ésta propiedad cuando se les aplica un campo eléctrico externo. Los dispositivos basados en películas delgadas tienen preponderancia por el ahorro de material y la flexibilidad que se tiene de manipular sus propiedades selectivas modificando su composición y densidad de estados superficiales. Los materiales electrocrómicos en particular se han venido investigando intensamente desde los años setenta aunque el término "electrocromismo" fue usado por primera vez el año 1961 por Platt cuando discutía los cambios de absorción y emisión de ciertos pigmentos, de algunos Angstroms de espesor, cuando se le aplicaba un campo eléctrico [Andersson].

El fenómeno se denominó electrocromismo en analogía con el "termocromismo" y el "fotocromismo" que se referían a cambios ópticos causados por cambios de temperatura y por exposición a la luz respectivamente.

1.2 Definición de electrocromismo

El electrocromismo se define como el cambio persistente y reversible de las propiedades ópticas de un material causado por la aplicación de un campo eléctrico.

Cuando en un material electrocromico se le aplica un potencial negativo en presencia de iones móviles, éstos se introducen en la muestra y se observa un cambio en la transmisión. Podemos hacer una primera clasificación agrupando los materiales en catódicos o anódicos, de acuerdo a si se oscurecen o aclaran durante la inserción iónica respectivamente. En sentido estricto, debemos tener en cuenta que por cada ion que llega a la película llega simultáneamente un electrón de manera que la neutralidad de la carga es preservada. A este proceso se le denomina "doble inyección". En la Fig.1 se presenta un diagrama donde se indica el proceso de doble inyección durante la inserción y extracción iónica. En la Fig.2 se indican algunos materiales catódicos cuya transmitancia decrece después de la inserción y otros anódicos cuya transmitancia aumenta.

En años recientes se ha incrementado el estudio de películas delgadas de TiO_2 . Se sabe que este material exhibe buena estabilidad química y mecánica así como alta transparencia en el espectro visible [Faugham]. Se han reportado también aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y películas antirreflectantes [Yoldas; Blandenet]. Sin embargo sus propiedades electrocromicas han sido poco estudiadas [Ozer].

1.2 Definición de electrocromismo

El electrocromismo se define como el cambio persistente y reversible de las propiedades ópticas de un material causado por la aplicación de un campo eléctrico.

Cuando en un material electrocrómico se le aplica un potencial negativo en presencia de iones móviles, éstos se introducen en la muestra y se observa un cambio en la transmisión. Podemos hacer una primera clasificación agrupando los materiales en catódicos o anódicos, de acuerdo a si se oscurecen o aclaran durante la inserción iónica respectivamente. En sentido estricto, debemos tener en cuenta que por cada ion que llega a la película llega simultáneamente un electrón de manera que la neutralidad de la carga es preservada. A este proceso se le denomina "doble inyección". En la Fig.1 se presenta un diagrama donde se indica el proceso de doble inyección durante la inserción y extracción iónica. En la Fig.2 se indican algunos materiales catódicos cuya transmitancia decrece después de la inserción y otros anódicos cuya transmitancia aumenta.

En años recientes se ha incrementado el estudio de películas delgadas de TiO_2 . Se sabe que este material exhibe buena estabilidad química y mecánica así como alta transparencia en el espectro visible [Faugham]. Se han reportado también aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y películas antirreflectantes [Yoldas; Blandenet]. Sin embargo sus propiedades electrocrómicas han sido poco estudiadas [Ozer].

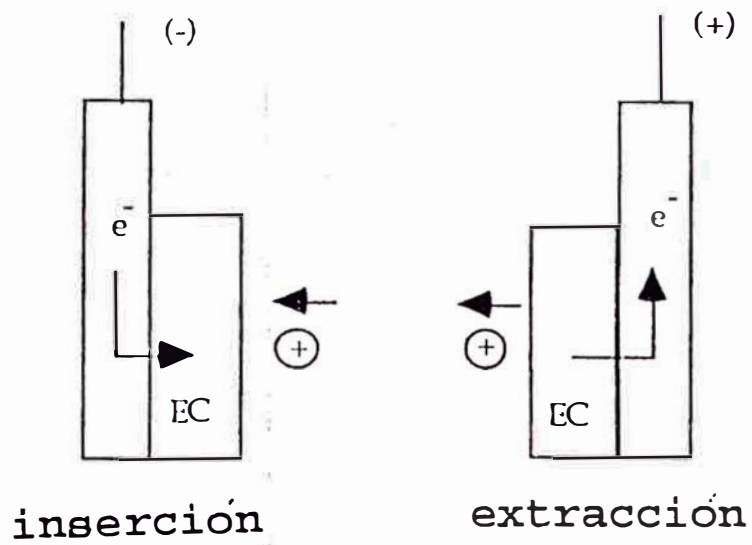


Fig 1. Representación del proceso de doble inyección.

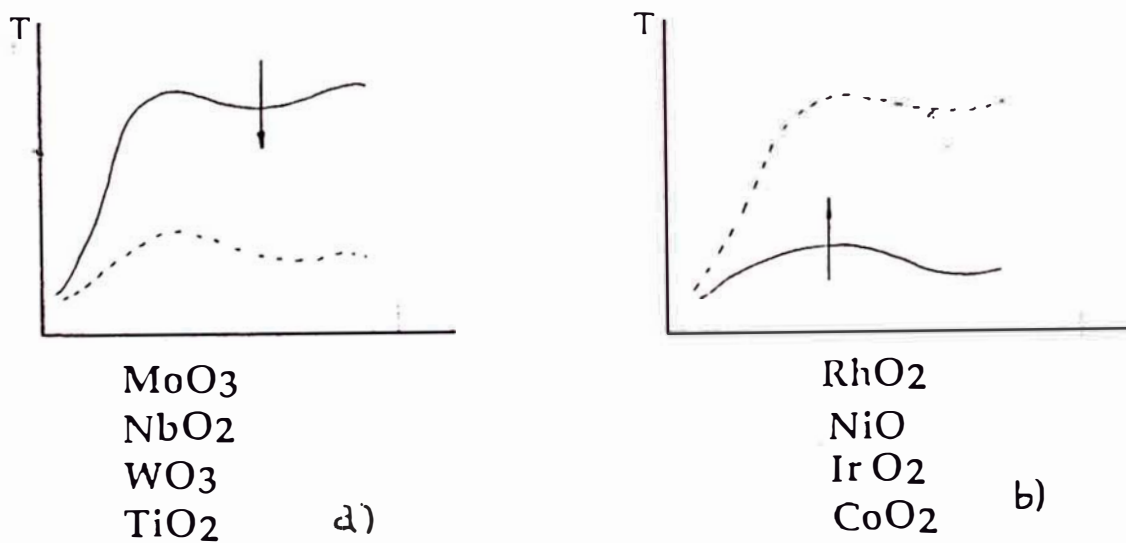


Fig.2. Modulación espectral de algunos óxidos a) catódicos y b) anódicos.

1.3 Objetivo de la Tesis.

El objetivo de esta tesis es estudiar las películas electrocrómicas de dióxido de titanio obtenidas por medio de la técnica denominada "DC Reactive Magnetron Sputtering". Con el fin de optimizar el efecto electrocrómico en el material fabricado se hicieron estudios de la influencia de la introducción del CF_4 durante la deposición de la película.

Los efectos del CF_4 fueron evaluados caracterizando parámetros como la eficiencia electrocrómica (EE), rapidez de modulación óptica, y durabilidad de las películas.

Creemos que los resultados experimentales obtenidos en este trabajo proveerán elementos valiosos que nos lleven a la explicación del fenómeno electrocrómico en el TiO_2 que aún no está totalmente dilucidado.

2. MATERIALES ELECTROCROMICOS

El electrocromismo se encuentra en materiales orgánicos e inorgánicos. Entre los orgánicos se conocen los viológenos (sales de dipiridina, sales del tipo $M(C_{10}H_8N_2)$ donde M es un metal) [Schoot] y el polímero polianilina [Yang]. Otro tipo de compuestos electrocromicos orgánicos son las antraquinonas [Van Uitert] y diptalocianinas [Nicholson y Pizzalo, Maskalev y Kirin]. Los compuestos orgánicos estudiados presentan poca durabilidad. Entre los compuestos inorgánicos, los mas estudiados son los Oxidos de Metales de Transición (OMT). En estos materiales, los procesos de inserción-extracción iónica pueden ser representados por la ecuación [Granqvist 1993]:



donde M_e es un átomo metálico, I^+ es un ion de radio pequeño tal como H^+ o Li^+ , e^- es un electrón y n depende del tipo particular de óxido. Por ejemplo n es igual a 3 para óxidos del tipo perovskita y 2 para rutilo. Una de las fases del TiO_2 es del tipo rutilo.

Una característica común a los óxidos de metales de transición es que la mayor parte de ellos forman octaedros del tipo MeO_6 , los cuales comparten un vértice ó un lado. Un estudio detallado de la estructura electrónica y propiedades puede encontrarse en [Goodenough, Cox].

A continuación se presenta una tabla [Andersson] de los materiales inorgánicos electrocromicos estudiados hasta el momento.

Electrocromicos Catódicos

Material	Estado oscuro	Estado claro	Electrolito	Observaciones
WO ₃	Azul	Transp.	No acuoso Acuoso H ⁺ , Li ⁺	El más estudiado
MoO ₃	Púrpura azul	Amarillo	Acuoso	Aclara menos que WO ₃
(WO ₃ / MoO ₃)	Azul	Transp.	Acuoso	Apropiado para la visión
WO ₂	Azul	Rojizo	Acuoso	Estabilidad no confirmada
V ₂ O ₅	Marron verde gris	Amarillo	Li ⁺ en no acuoso	Gran capacidad de inserción de carga. Pasa por varios estados de color.
Nb ₂ O ₅	Azul oscuro	Azul pálido	acuoso Li ⁺	Evolución de hidrógeno
TiO ₂	Azul	Transp.	acuoso ácido	Evolución de hidrógeno
W ₉ NbO ₇	Azul	Transp.	acuoso ácido	Mejor estabilidad que WO ₃
(WO ₃ / ReO ₃)	Azul	Transp.	igual que WO ₃	Baja la coloración respecto al WO ₃

Electrocromicos Anódicos

Material	estado oscuro	estado claro	electrolito	Observaciones
IrO ₂	Azul negro	Transp.	H ₂ SO ₄ Li ⁺ , OH ₋	Muy costoso
RhO ₂	Verde oscuro	Amarillo pálido	KOH	Necesita potenciales altos
NiO	Oscuro	Transp.	alcalino	
CoOx	Gris	Rojo	alcalino	Poca memoria en circuito abierto.
Ni/Co	Azul oscuro	Azul pálido	alcalino	

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Deposición de películas de TiO_2 .

Para la deposición de las películas de TiO_2 se utilizó la técnica denominada "DC Reactive Magnetron Sputtering".

En éste proceso, un material fuente, el target, y el substrato son ubicados en una cámara, la cual es evacuada a presiones en el rango de 10^{-3} a 10^{-4} Torr. A continuación, se ingresa a la cámara un gas noble como argón y en algunos casos un gas reactivo. Por medio de una fuerza externa se inicia una descarga. Sobre el cátodo (target) inciden los iones positivos con suficiente energía cinética para arrancar átomos del material fuente los cuales se depositan en el substrato dando lugar a la formación de la película (ver Fig. 3a). Con el fin de mejorar la eficiencia de extracción de átomos del target,

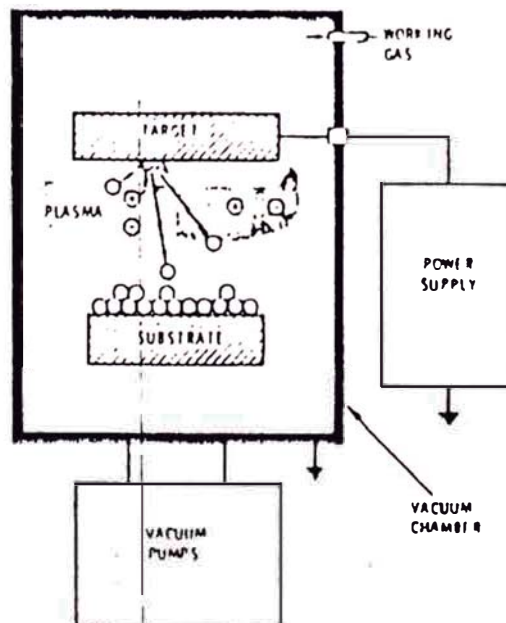


Fig. 3a. Esquema de funcionamiento de un sistema de Sputtering

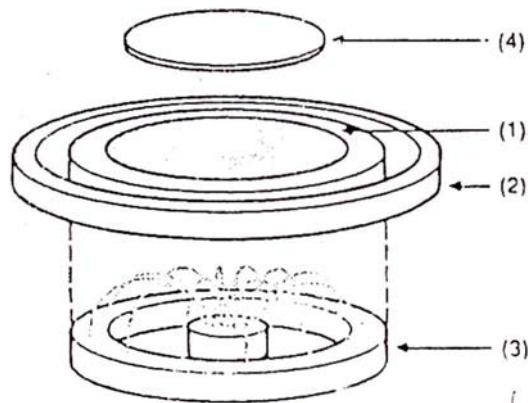


Fig. 3b. Esquema de un magnetron circular plano. (1) Target, (2) Anodo, (3) Magneto cuyas líneas de fuerza permanecen paralelas a la superficie del target. (4) Substrato.

se aplica un campo magnético paralelo a la superficie del cátodo (Fig. 3b). De esta manera el número de colisiones de los iones en el cátodo, y por lo tanto de átomos de material fuente liberados, se incrementa. Esta técnica es conocida como "DC Reactive Magnetron Sputtering".

Una descripción detallada del equipo utilizado se puede encontrar en [Estrada]. Como target se utilizó un disco de titanio de 100 mm de diámetro y 1 mm de espesor. La fuente de poder estaba diseñada para mantener constante la potencia de descarga, la corriente, o el voltaje durante la deposición. Se utilizó gas O_2 de 99.998% de pureza y Ar de 99.9997% de pureza como gas de sputtering. El equipo permite introducir hasta tres diferentes gases simultáneamente usando reguladores de flujo automáticos. Antes de la deposición, la cámara fue evacuada a

1×10^{-6} Torr por una criobomba. El sistema de vacío está equipado con una válvula fina (throttle valve) cuya función es establecer la presión de sputtering.

La velocidad de crecimiento fue determinada dividiendo el espesor de la película por el tiempo que duró la deposición. Los espesores de las películas depositadas se midieron con un perfilómetro Tencor Alpha-step con ± 2.5 nm de precisión.

En la Fig. 4 se aprecian las curvas de velocidad de crecimiento versus la proporción de oxígeno en la mezcla O_2/Ar .

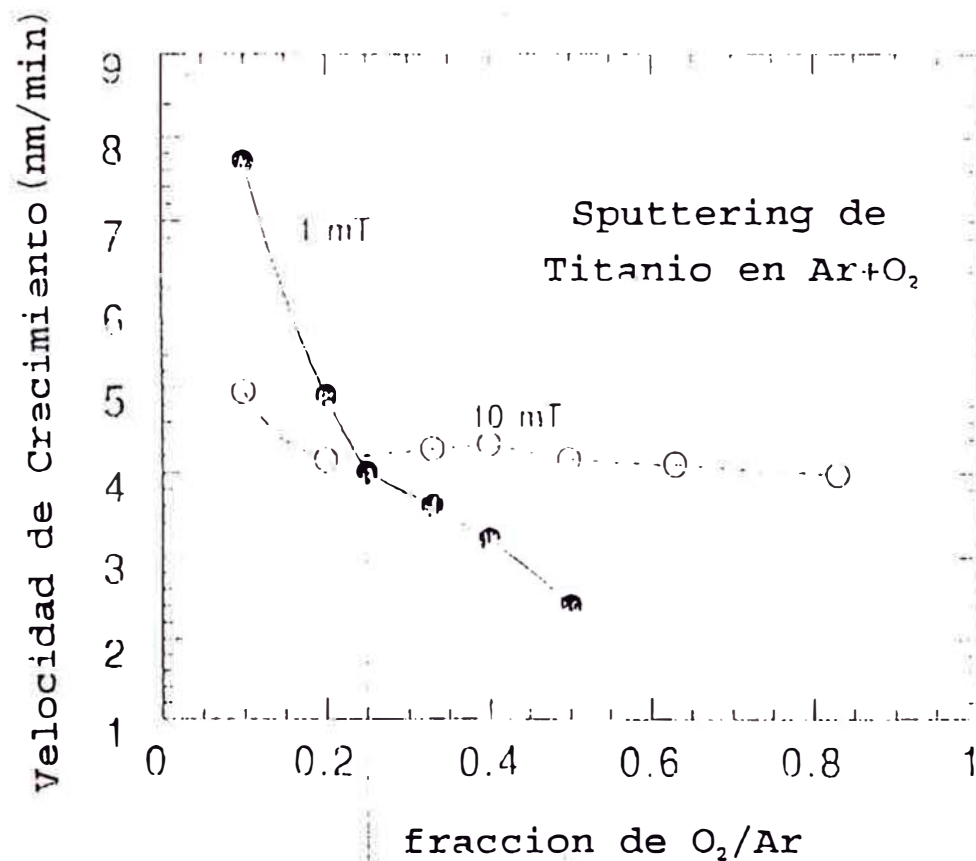


Fig. 4. Velocidad de crecimiento vs. fracción de O_2/Ar en un proceso DC Magnetron Sputtering de Titanio para presiones de 1 mTorr y 10 mTorr. La deposición se realizó a potencia constante de 200 w.

Observamos que para una potencia fija, la velocidad de crecimiento disminuye cuando aumenta la cantidad de oxígeno en la cámara. A 10 mTorr se puede observar que para proporciones de O_2/Ar mayores que 0.2, la velocidad de crecimiento se mantiene casi constante.

La influencia de la corriente catódica sobre la velocidad de crecimiento puede apreciarse en la Fig. 5. Observamos que es posible alcanzar valores de hasta 16 nm/min para corrientes de 0.7 A. Se utilizaron valores menores para evitar sobrecalentamiento del cátodo.

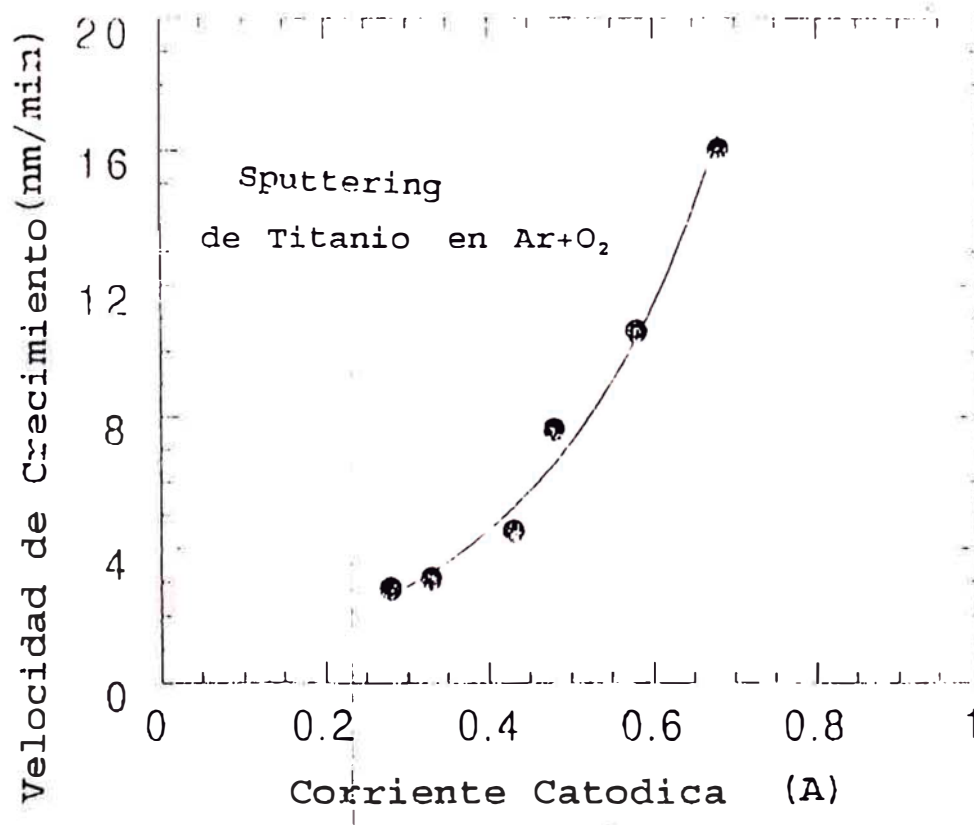


Fig. 5. Velocidad de crecimiento vs. corriente catódica en un proceso DC Magnetron Sputtering de Titanio. La deposición se realizó en $O_2/Ar = 0.2$, presión de 1 mTorr y 200 W. de potencia.

En base a estos resultados se decidió trabajar con los siguientes parámetros (salvo donde se indica lo contrario,):

flujo de Ar: 15 sccm

flujo de oxígeno: 10 sccm

presión de sputtering: 10 mTorr

Potencia DC: 200 W

3.2 Deposición de películas fluoradas de TiO_2 ($\text{TiO}_2:\text{F}$).

Las películas de TiO_2 fluoradas representadas como $\text{TiO}_2:\text{F}$ fueron obtenidas por adición de gas freón (CF_4) de 99.995 % de pureza a la mezcla de O_2 y Ar antes mencionada. La cantidad de CF_4 en la mezcla de gases fue variado entre 0 y 0.8 sccm en intervalos de 0.2 sccm.

La adición de CF_4 a la mezcla de $\text{Ar}+\text{O}_2$ produjo inestabilidades en los valores de voltaje y corriente cuando se efectuó la deposición a potencia constante. Por esta razón se decidió fijar el voltaje en lugar de la potencia. El voltaje de sputtering en todas las muestras fluoradas analizadas en este trabajo fue mantenido en 460 V.

Los resultados experimentales muestran que la velocidad de crecimiento disminuye rápidamente con la cantidad de CF_4 añadido. También se puede apreciar una caída de la corriente de sputtering durante el proceso (ver Fig. 6).

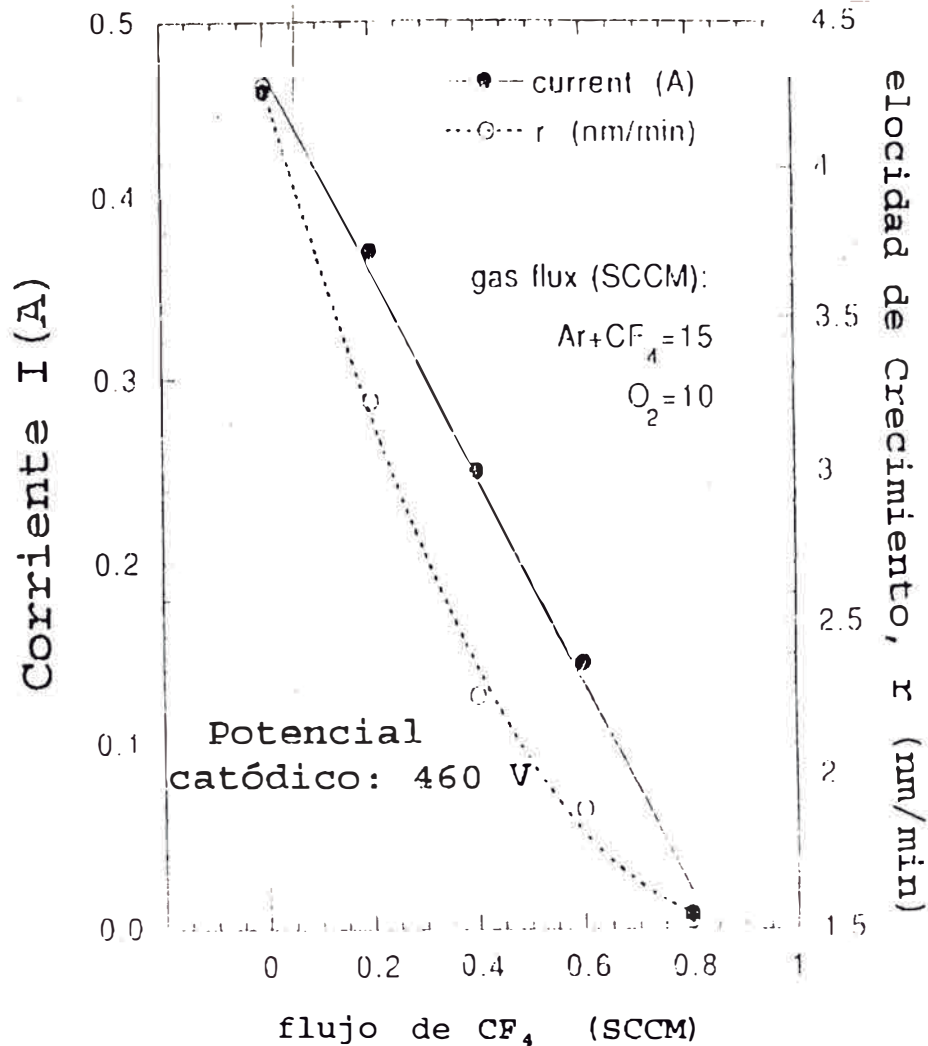


Fig. 6. Corriente catódica y velocidad de crecimiento vs. flujo de CF_4 para Sputtering de Titanio en atmósfera de Ar/O_2 .

Después de la deposición con CF_4 , no fue posible reproducir los mismos valores de corriente-voltaje que al inicio. Cuando se quiso repetir el proceso de deposición, las corrientes de sputtering fueron menores.

3.3 Caracterización estructural y morfológica.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para determinar la estructura y fases presentes en la película depositada. El equipo utilizado fue un difractómetro Philips PW 1130/00 que opera con una fuente de radiación de $CuK\alpha$. Para éste análisis las películas se depositaron directamente sobre vidrio.

No se detectaron picos de difracción de rayos X cuando las películas fueron depositadas a temperatura ambiente. Esto indica, que en estas condiciones, las películas fueron amorfas ó que tuvieron un tamaño de grano más pequeño que el permitido por el límite de detección del difractómetro.

La deposición a mayores temperaturas del sustrato permite apreciar un aumento de la cristalinidad de la fase rutilo del TiO_2 . En la Fig. 7 se aprecia un pico correspondiente a la

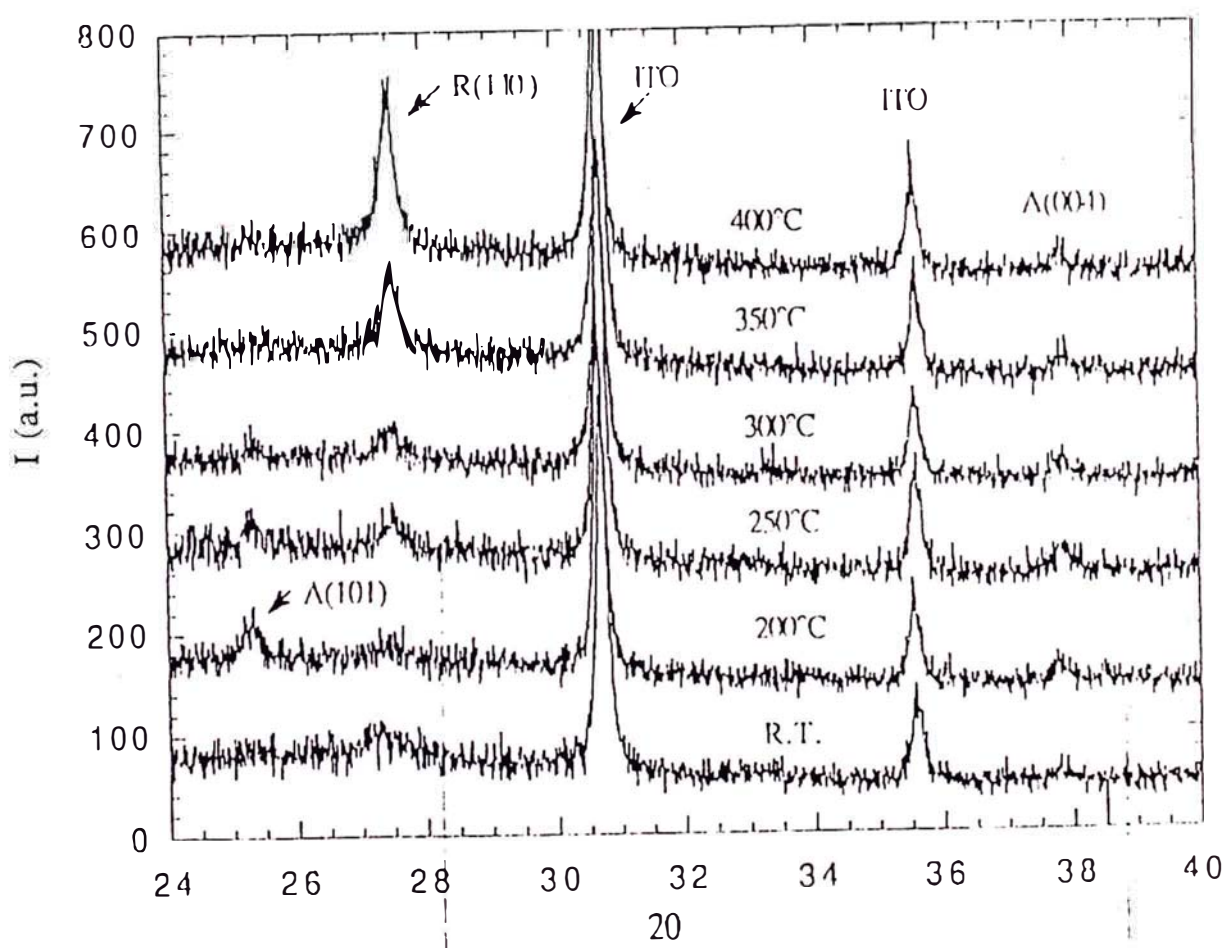


Fig. 7. Espectro de difracción de rayos X de las películas de TiO_2 depositadas a diferentes temperaturas. Se indican las direcciones cristalográficas para la fase rutilo (R), anatasa (A) y las correspondientes al sustrato: ITO.

fase anatasa a temperaturas de deposición de 200 °C. Conforme se incrementa la temperatura se observa la disminución de la altura de este pico y simultáneamente la aparición de la fase rutilo. A 400 °C solo se detectaron picos correspondientes a la fase rutilo.

Las películas de dióxido de titanio fluoradas no mostraron ninguna diferencia estructural con respecto al TiO₂. Sus espectros de rayos X mostraron los mismos picos de difracción y similar comportamiento con la temperatura.

La observación de la morfología se realizó por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM) fabricado por Park Scientific Instrument.

Este instrumento consiste en una punta muy aguda la cual hace un barrido a lo largo de la muestra de manera similar a la aguja de un tocadiscos pero con una fuerza aplicada mucho menor. Un microscopio de fuerza atómica es capaz de resolver detalles de escala atómica. El esquema de funcionamiento de un AFM es mostrado en la Fig. 8

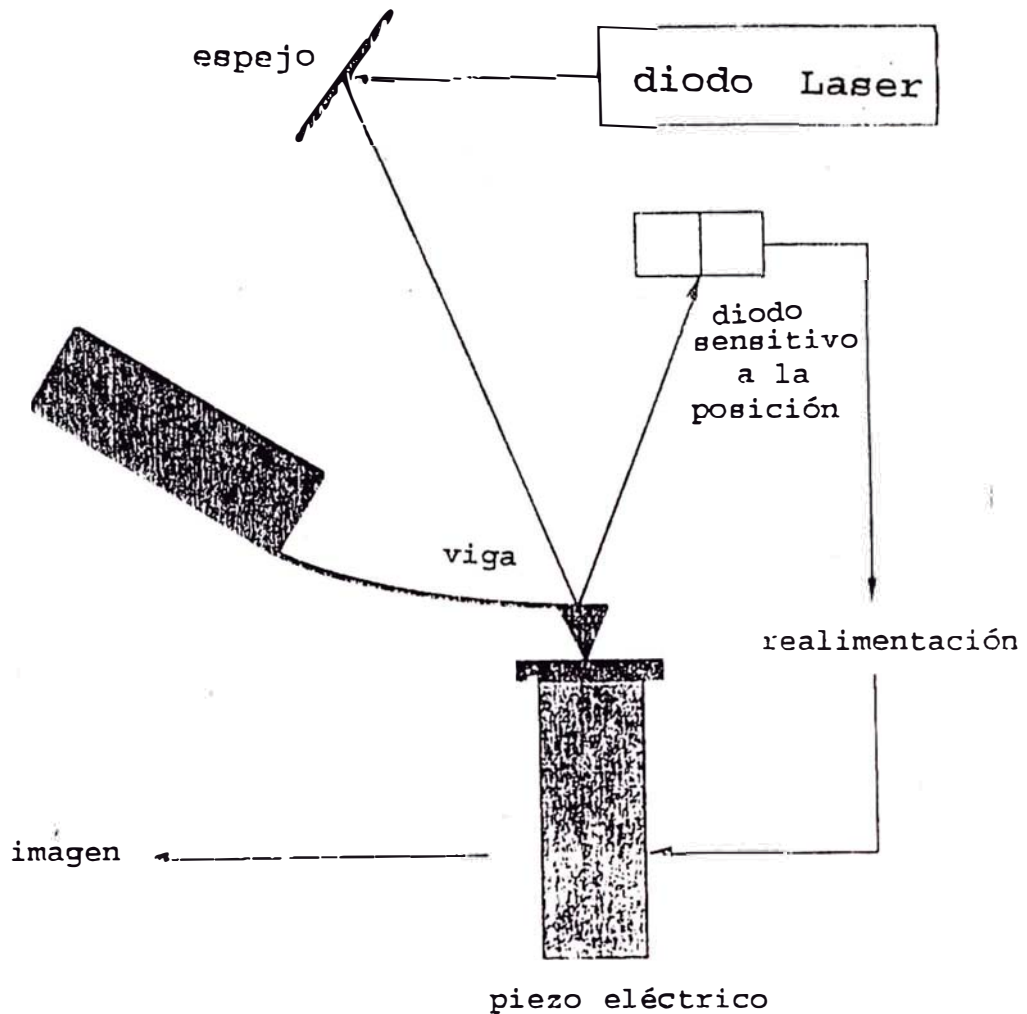


Fig. 8. En el AFM una punta fina, la cual está fija a un resorte blando, es presionada contra la muestra. La fuerza aplicada a la punta contra la muestra se mantiene constante por un sistema de control que lee la deflección de la señal óptica y controla los piezoeléctricos que dan movimiento a la punta. El resorte en este caso toma la forma de una viga elástica. La deflección de esta viga es detectada por un diodo sensible al desplazamiento.

Las pruebas de microscopía efectuadas con este instrumento mostraron que la morfología superficial de las películas consisten de dominios o protuberancias de aproximadamente 20 nm de diámetro (ver Fig. 9a y Fig. 9b). Que corresponden a una muestra TiO_2 y TiO_2 fuorada ($\text{TiO}_2:\text{F}$) respectivamente.

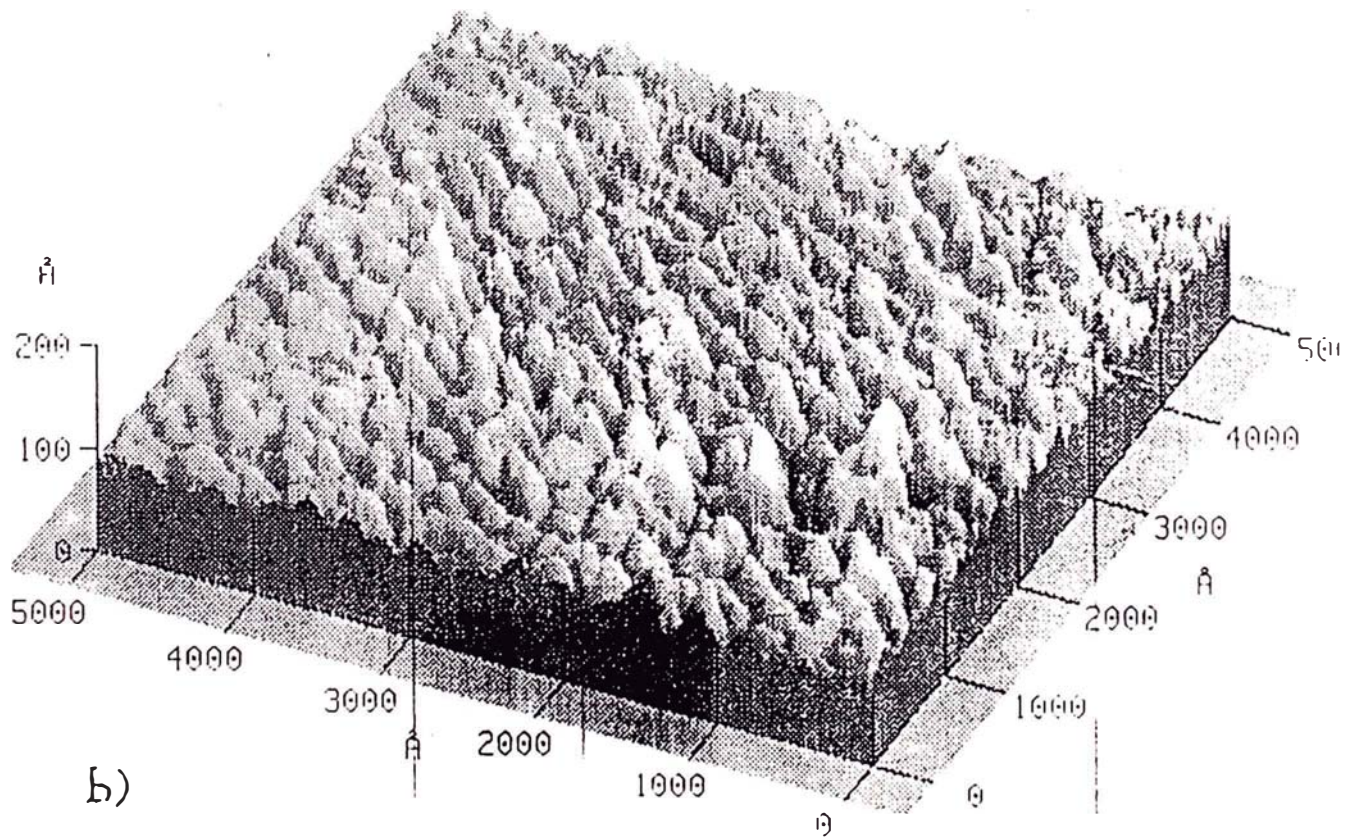
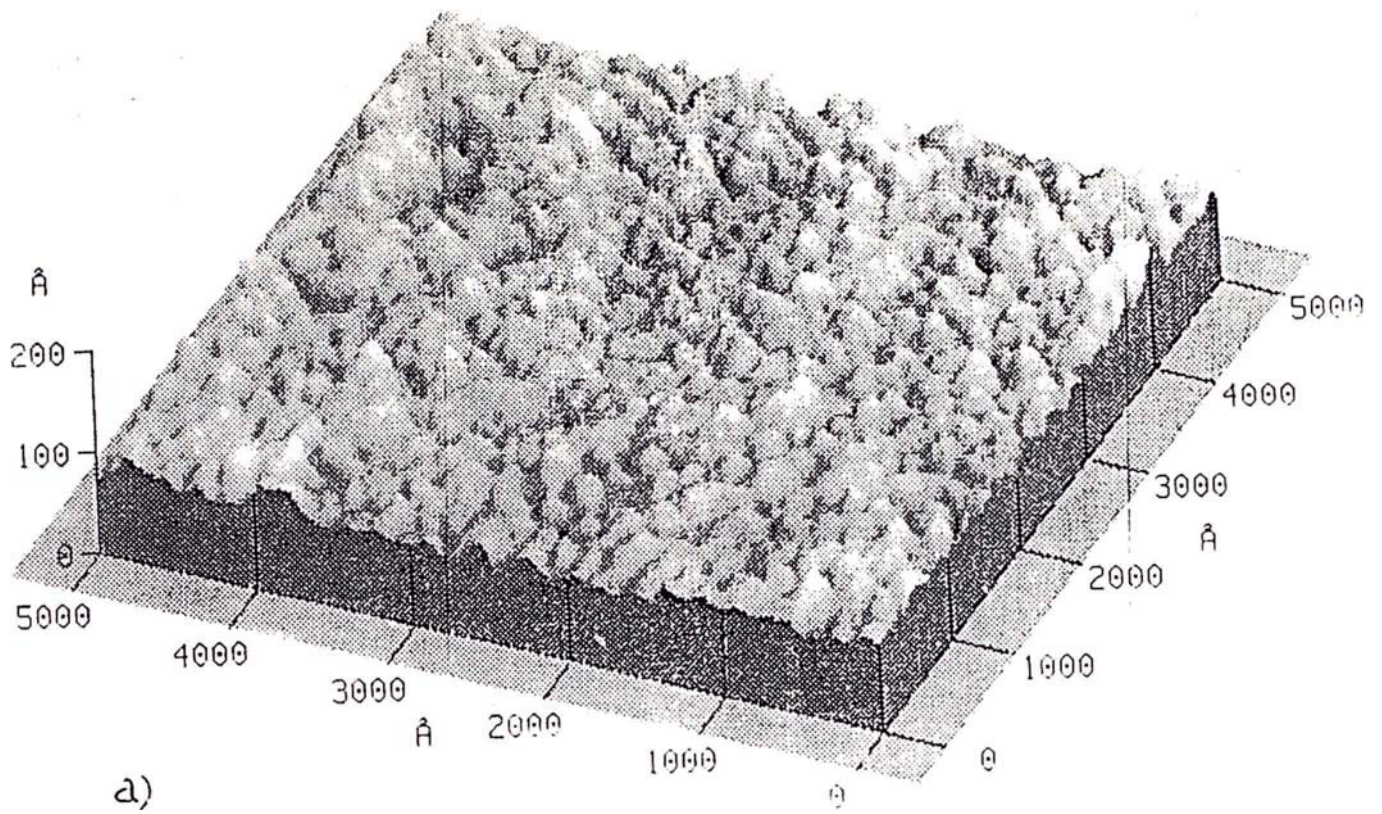


Fig. 9. a) Micrografía AFM de una película delgada de TiO_2 .
 b) Micrografía de una película de $\text{TiO}_2:\text{F}$. Fue depositada en las mismas condiciones de a) pero agregando 0.8 sccm de CF, durante el sputtering.

Comparando estos dos diagramas podemos decir que no se observa un cambio notable en el diámetro de los dominios cuando se agrega CF_4 en la mezcla de gases durante el proceso de sputtering. Pero si es posible notar un cambio en la altura de los dominios.

3.4 Caracterización electroquímica.

Las mediciones potencioestáticas y galvanostáticas se realizaron empleando una interfase electroquímica 1286 Solartron, Shlumberger. La interfase fue conectada a una computadora para la adquisición y procesamiento de los datos.

Se utilizó una celda electrolítica de tres electrodos, los cuáles estaban constituidos de una lámina delgada de litio metálico como "contraelectrodo" lo mismo que para el "electrodo de referencia". La muestra a analizar ocupa la posición del electrodo de trabajo, que para el estudio del electrocromismo, consiste en la película de TiO_2 depositada sobre un substrato de vidrio previamente cubiertos con ITO como conductor transparente (ver Fig. 10).

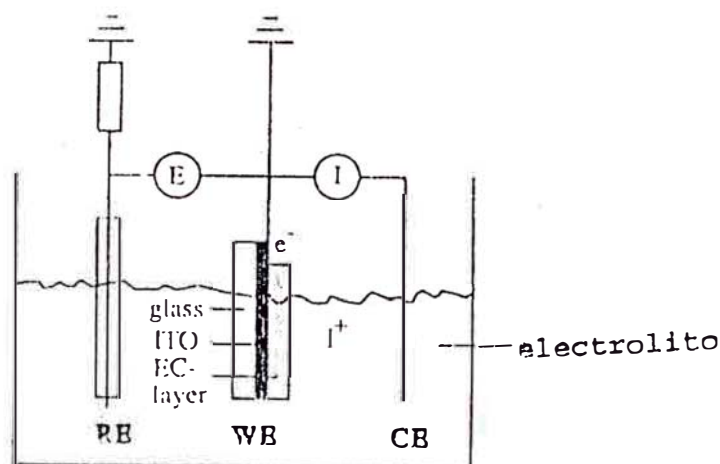


Fig. 10. Celda electroquímica de tres electrodos. El electrodo de trabajo (WE) es la muestra analizada. El contraelectrodo (CE) lleva la corriente y el electrodo de referencia (RE) es un terminal de alta impedancia para medir el potencial.

El electrolito fue una solución 0.1 M de perclorato de litio (LiClO_4) en carbonato de propileno (PC). La configuración de la celda puede ser representada como:

vidrio/ITO/EC/ LiClO_4 -PC/Li.

En la Fig. 11 se muestran los voltagramas para tres películas de TiO_2 , con espesores de aproximadamente 200 nm y depositadas a diferentes flujos de CF_4 . Los voltajes de polarización fueron barridos entre 1 y 3V versus el electrodo de Li.

La película de TiO_2 , es decir las depositadas sin flujo de CF_4 , muestra picos en voltajes definidos: 2.25 V anódico y 1.60 V catódico.

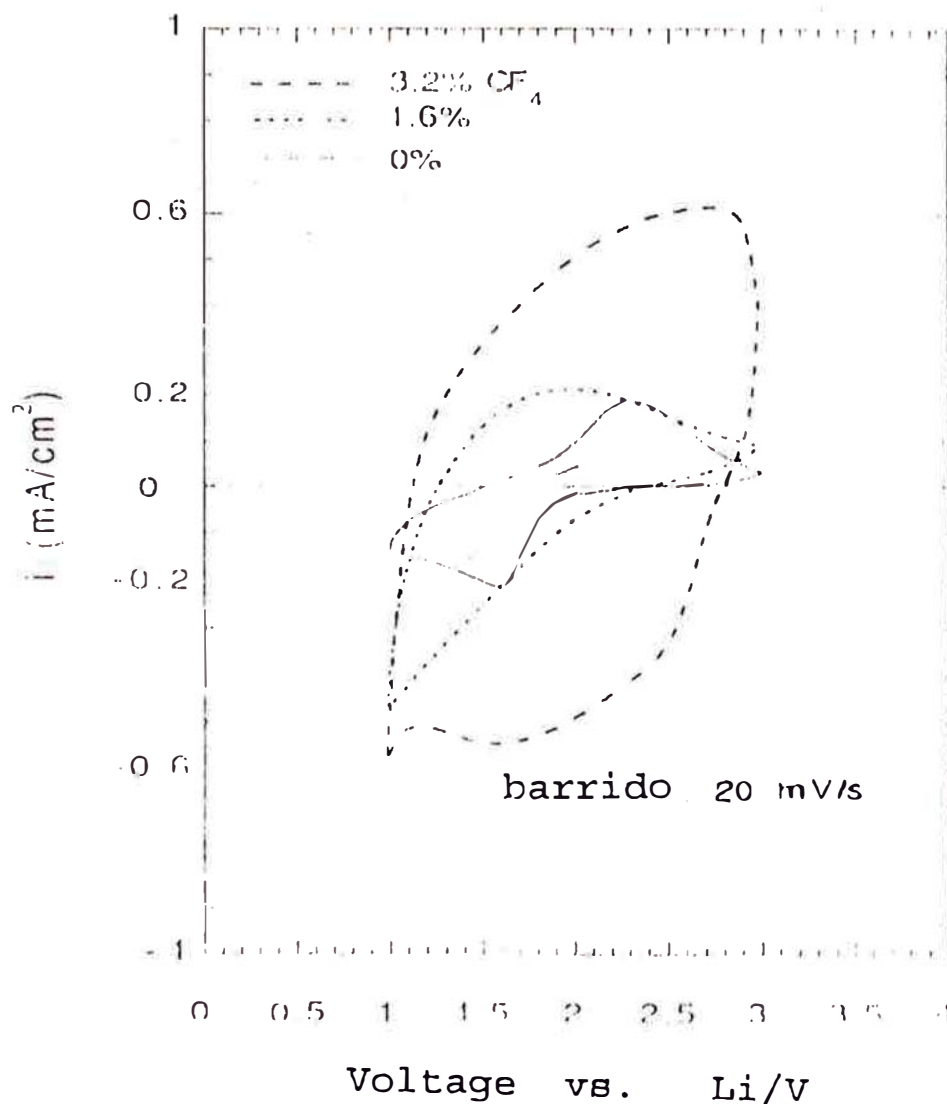


Fig.11. Voltagramas de tres muestras de TiO_2 , depositadas con diferentes flujos de CF_4 . El voltaje de barrido fue del tipo triangular con amplitudes entre 1 y 3 V. v referencia de Litio. El electrodo fue de LiClO_4 en C.P. 0.1 M.

Se observa que al aumentar la proporción de CF_4 , los picos de los voltagramas se redondean gradualmente y el área encerrada por ellos se incrementa. Esto indica que la cantidad de carga que puede insertarse en la muestra, aumenta notablemente con el ingreso de CF_4 , para las mismas condiciones de polarización.

En la Fig. 12 se muestra la rapidez de respuesta de la celda electrocrómica cuando es sometida a voltajes escalón. Para la obtención de ésta curva se insertó en la celda una muestra de 230 nm de espesor depositada a un flujo de 0.8 sccm de CF_4 . A continuación se aplicó un voltaje escalón de 1.4 a 3 V vs Li y 40 s de periodo. Se puede apreciar, para la película fluorada (línea discontinua) que la rapidez de "extracción iónica" es mayor que el de "inserción iónica". Después de 7 segundos del cambio de polaridad, el 84% de la carga total fue insertada.

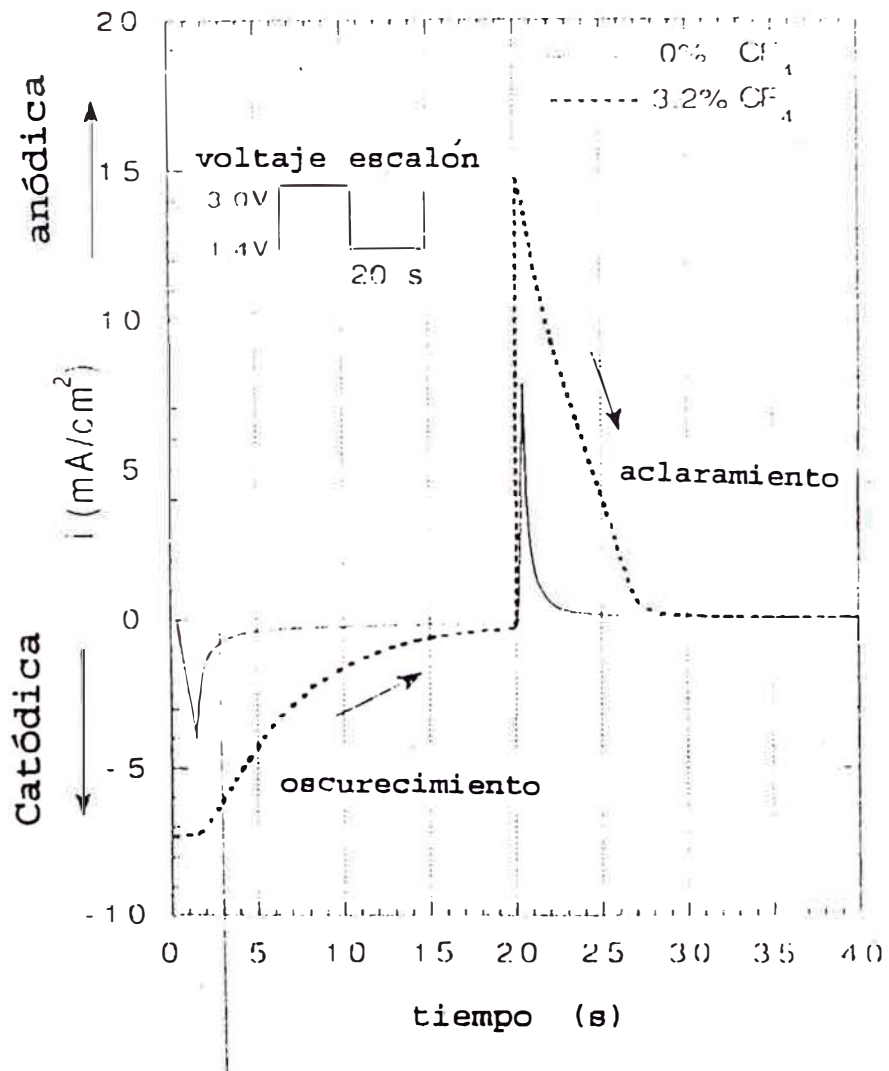


Fig. 12. Rapidez de inserción de carga (oscurecimiento) y extracción de carga (aclaramiento) de TiO_2 (____) y de TiO_2 fluorada (- - - - -) . Se aplicó un voltaje escalón entre 1.4V y 3.0V de 40 s de periodo.

Sin embargo, durante el mismo intervalo de tiempo pudo ser extraído el 99% de la carga. En la misma Fig.19 se observa, en trazo continuo, la curva de respuesta de una muestra de similar espesor pero depositada en ausencia de CF_4 , es decir una película de TiO_2 . Para el mismo intervalo de tiempo, el área bajo la curva, que representa la carga insertada o extraída es mucho menor que la correspondiente a la película fluorada (línea discontinua).

3.5 Caracterización óptica.

La reflectancia y transmitancia normal en el rango visible e infrarrojo cercano fueron medidas con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9 de doble haz, que opera entre los 300 y 2500 nm.

Como explicamos en la introducción, un material electrocrómico se caracteriza por el cambio de sus propiedades ópticas cuando es sometido a potenciales externos en presencia de iones móviles. El dióxido de titanio es un material electrocrómico catódico. Esto significa que en su estado transparente, tal como fue depositado, se oscurece (disminuye su transmisión óptica) cuando los iones positivos son insertados en él. Podemos asociar el comportamiento electroquímico y óptico diciendo que el estado de "oscurecimiento" se produce durante la inserción iónica y el de "aclaramiento" durante la extracción.

En las Figuras 13 y 14 observamos los cambios de transmitancia

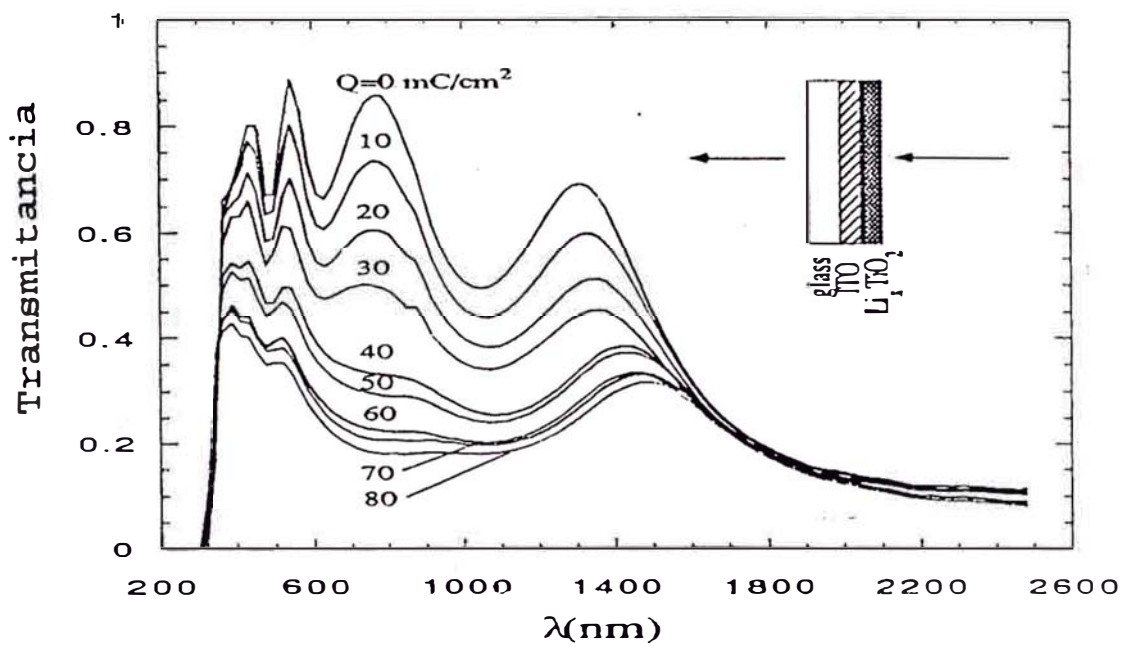


Fig. 13. Transmitancia espectral normal para una película de TiO_2 de 370 nm de espesor con diferente contenido de carga insertada.

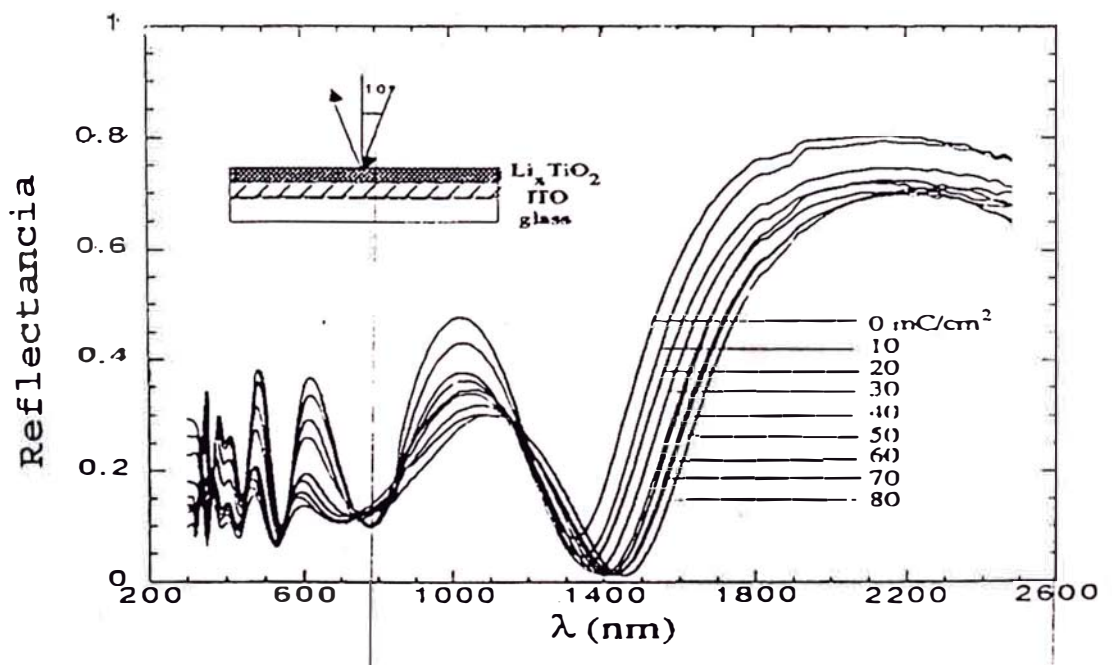


Fig. 14. Reflectancia espectral normal para una película de TiO_2 de 370 nm de espesor con diferente contenido de carga insertada.

y reflectancia de una película de TiO_2 de 370 nm de espesor y 1 cm^2 de área durante el proceso de inserción iónica. Estos gráficos han sido obtenidas aplicando a la muestra una corriente constante de $20 \mu\text{A}$ durante 500 s, lo cual equivale a una carga insertada de 10 mC . A continuación la muestra es retirada de la celda, secada y montada en el espectrofotómetro para la medición de su transmitancia y reflectancia. Luego, fue colocada nuevamente en la celda y se repitió el proceso de inserción en intervalos de 10 mC cada vez.

Vemos que es posible bajar la transmisión de la película hasta 20% en el rango visible. Por otra parte se aprecia que la reflectancia sufre cambios menores, lo que indica una fuerte absorción en el rango de radiación analizado.

El proceso de inserción para este tipo de películas es particularmente lento. Los cambios de transmitancia son aproximadamente de 10% en 500 s. No se pudieron aplicar corrientes mayores para acelerar el proceso por que la película se deteriora.

Como era de esperar, los cambios de las propiedades ópticas también sufrieron mejoras en las películas fluoradas con respecto a las de TiO_2 .

Para éste análisis se preparó una muestra de 170 nm de espesor depositada en presencia de 0.6 sccm de CF_4 . La muestra fue ciclada 200 veces antes de la medición para asegurar un comportamiento estable. Los voltajes de polarización fueron de 3V en el estado anódico y 1.4V en el catódico. Ambos medidos con respecto al electrodo de referencia.

El efecto de modulación espectral es mostrado en la Fig. 15. Como puede observarse el cambio de transmitancia en la zona visible alcanza un 45% en 20 s.

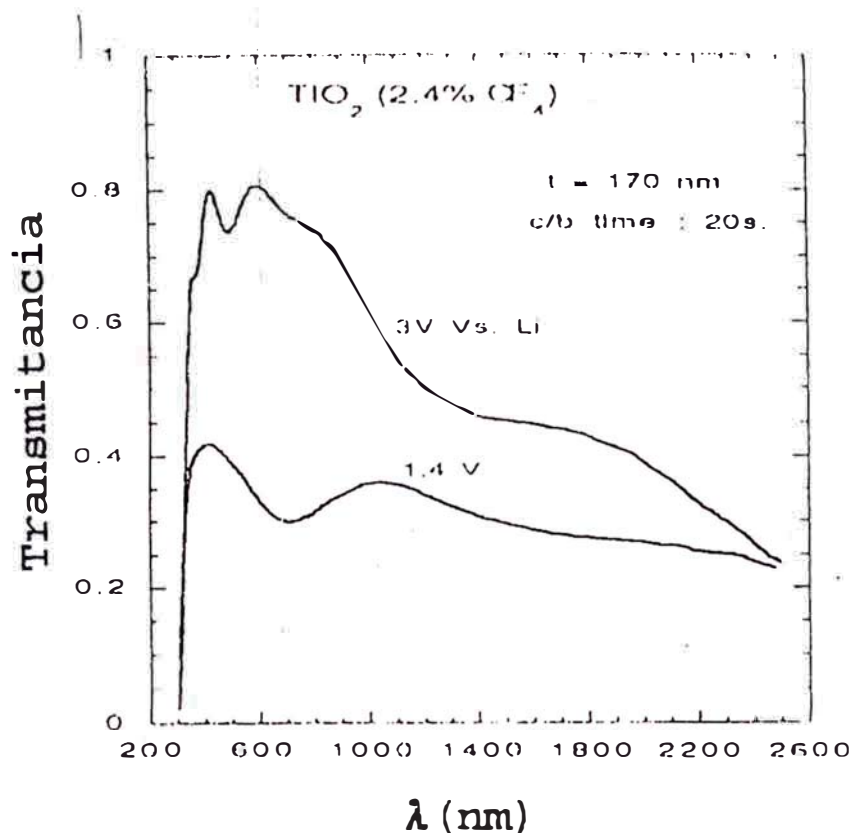


Fig. 15. Modulación espectral de una película delgada de TiO_2 fluorada con 0,6 sccm de CF_4 . La medida de baja transmitancia se efectuó después de 20 s de aplicado el potencial catódico (1,4 V).

Podemos calcular la absorptancia espectral a partir de la relación $A = 1 - (T + R)$. Los resultados de este cálculo son presentados en el Fig. 16. Se aprecia una banda ancha de absorción centrada en 690 nm, después de la intercalación de litio.

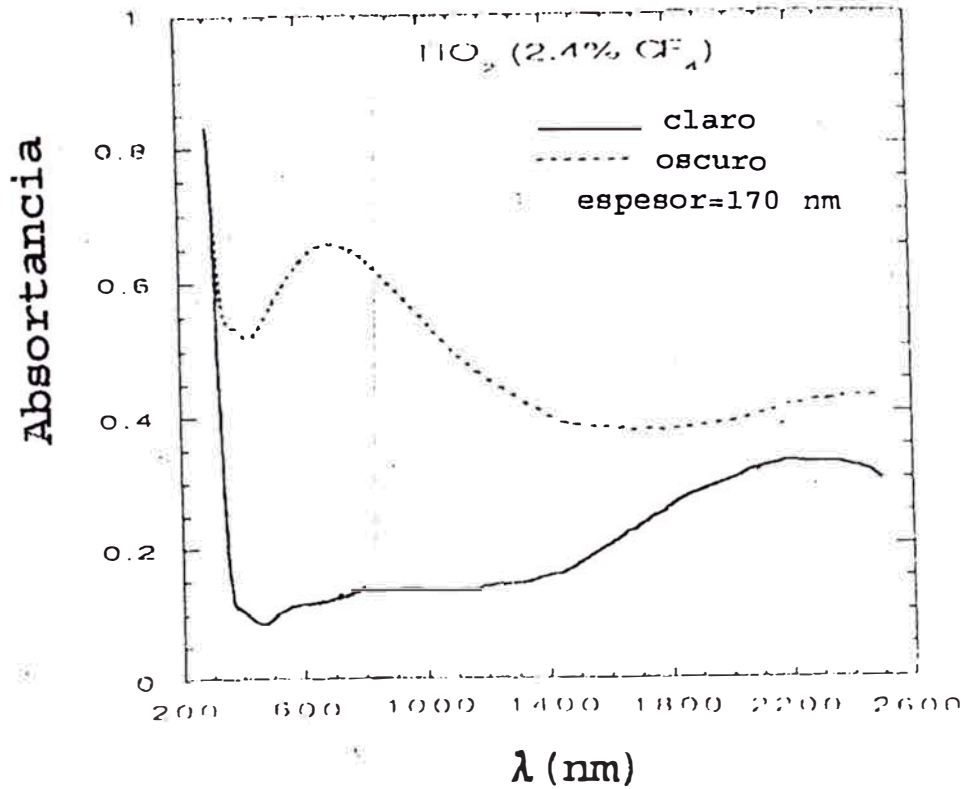


Fig. 16. Absortancia espectral (1-T-R) de la película anterior. Obsérvese el pico de absorción centrado en 690 nm.

Uno de los parámetros más importantes para evaluar una película electrocrómica es la eficiencia electrocrómica (EE) definida como el cambio de densidad óptica (DO) dividida por la densidad de carga insertada:

$$EE = \frac{\Delta DO}{\Delta Q}$$

Considerando el sistema de dos películas TiO₂/ITO el cambio de densidad óptica entre los estados claro y oscuro estará dado por:

$$\Delta DO = \ln \left[\frac{(1-R_c)^2 T_o}{(1-R_o)^2 T_c} \right]$$

donde se ha usado la relación:

$$T = (1-R)^2 \exp\left(-4\pi \frac{kd}{\lambda}\right)$$

que incluye la reflexión en la interfase película-substrato [Chopra]. La eficiencia electrocrómica ha sido determinada de:

$$EE = \frac{\Delta DO}{\Delta Q}$$

R_c : reflectancia en el estado claro.

R_o : reflectancia en el estado oscuro.

T_c : transmitancia en el estado claro.

T_o : transmitancia en el estado oscuro.

ΔQ : densidad superficial de carga insertada C/cm^2

Aplicando esta ecuación a los valores experimentales de T y R obtenemos el gráfico de la Fig. 17.

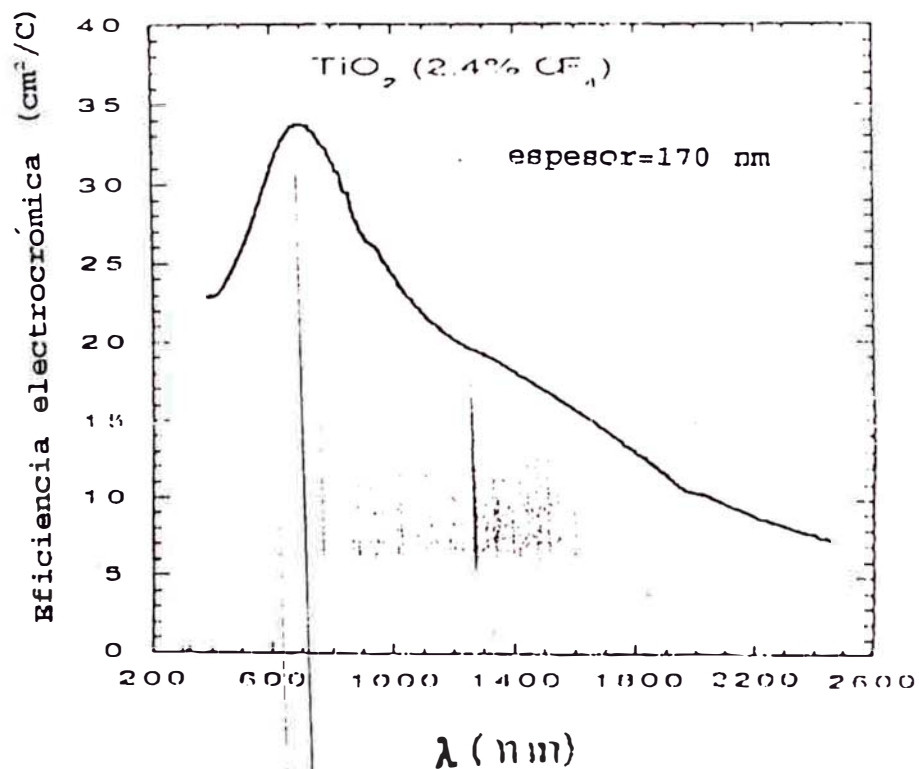


Fig. 17. Eficiencia electrocrómica (EE) de una película delgada de TiO_2 fluorada con 0.6 sccm de CF_4 . Alcanza su máximo valor $37 cm^2/c$ en 690 nm.

En el punto de máxima absorción la EE alcanza $37 \text{ cm}^2/\text{C}$ y luego decrece continuamente en la región del cercano infrarrojo. Para determinar la relación entre el grado de oscurecimiento con el voltaje, se aplicaron diferentes amplitudes al potencial escalón. Se fijó el potencial anódico a 3 V y se varió el catódico desde 0.8 hasta 2.6 V vs Li. Por lo tanto el cambio de amplitud $\Delta V = V_{\text{anódico}} - V_{\text{catódico}}$ varía desde 0.4 hasta 2.2 V. El tiempo de coloración fue mantenido en 20 s. Es conveniente, para las aplicaciones conocer la relación entre el cambio en la densidad óptica y el potencial aplicado a la celda. En la Fig. 18 se observa que esta relación no es lineal.

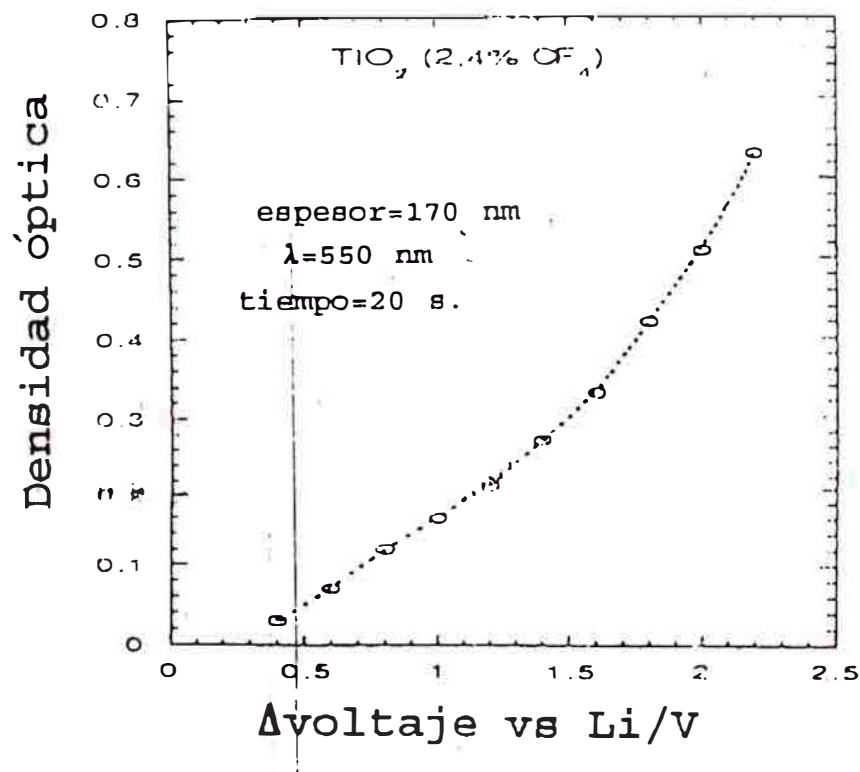


Fig. 18. Cambio de densidad óptica (DO) vs potencial aplicado a una película electrocromática de TiO_2 fluorada con $0,6 \text{ sccm}$ de CF_4 . La DO se midió después de aplicar el potencial catódico indicado durante 20 s.

Aproximadamente para $\Delta V = 1.5 \text{ V}$ la densidad óptica aumenta en mayor proporción. Para potenciales de aproximadamente 2.2 V se pudo apreciar algún deterioro en las muestras.

3.6 Prueba de durabilidad.

La aplicación de voltajes del orden de 1V producen descomposición del agua y burbujas que se adhieren a la película. Por eso, en algunos materiales es necesario usar electrolitos no acuosos como el perclorato de Li disuelto en carbonato de propileno. Debido a los voltajes de trabajo para el electrocromismo en TiO_2 , debemos hacer las pruebas de durabilidad en atmósfera seca.

Para ello se instaló la celda dentro de una cámara de atmósfera controlada a menos de 1ppm de agua y se le aplicó voltajes escalón de 40 s de periodo durante un tiempo prolongado. Los voltajes fueron programados en la interfase electroquímica.

Para una amplitud $\Delta V = 3\text{V}$ la carga insertada se incrementa ligeramente para los primeros 1000 ciclos (véase Fig. 19). Después de aproximadamente 2000 ciclos se pudieron observar pequeñas burbujas sobre la película EC. Después de corto tiempo, algunas partículas de la película EC se separan del ITO. Sin embargo para $\Delta V=1.6\text{V}$ las películas pueden ser cicladas más de 10^4 veces sin que se aprecie ningún tipo de deterioro.

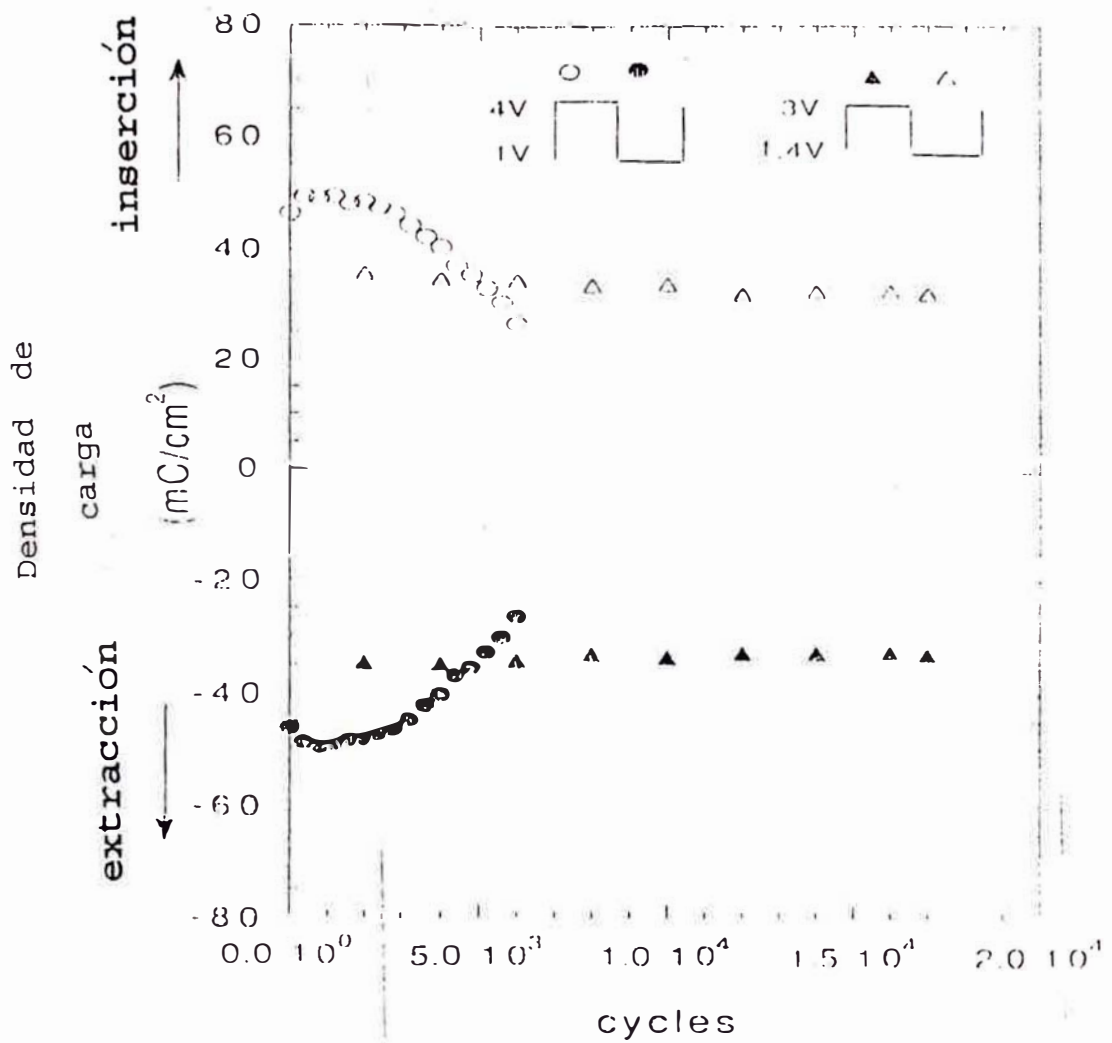


Fig. 19. Variación de la densidad de carga que admite una película fluorinada (0.6 sccm) de TiO_2 de 189 nm de espesor vs el número de ciclaje. Para una variación de potencial entre 1V y 4V (círculos) observamos deterioro desde los 2000 ciclos. En cambio entre 1.4V y 3V (triángulos), no se observa deterioro. Los símbolos oscuros indican la cantidad de carga extraída. Los símbolos abiertos, la carga insertada.

4. DISCUSION

4.1 Explicación fenomenológica del electrocromismo.

Según el modelo planteado por [Granqvist], la modulación óptica del TiO_2 se explica cualitativamente según el diagrama de estructura de bandas obtenido por el método de "Tight Binding". En la Fig. 20 se muestra el diagrama de bandas simplificado correspondiente a varios óxidos de metales de transición que cristalizan según la estructura rutilo [Parlebas; Glassford, Chelikowsky].

Estructura Rutilo

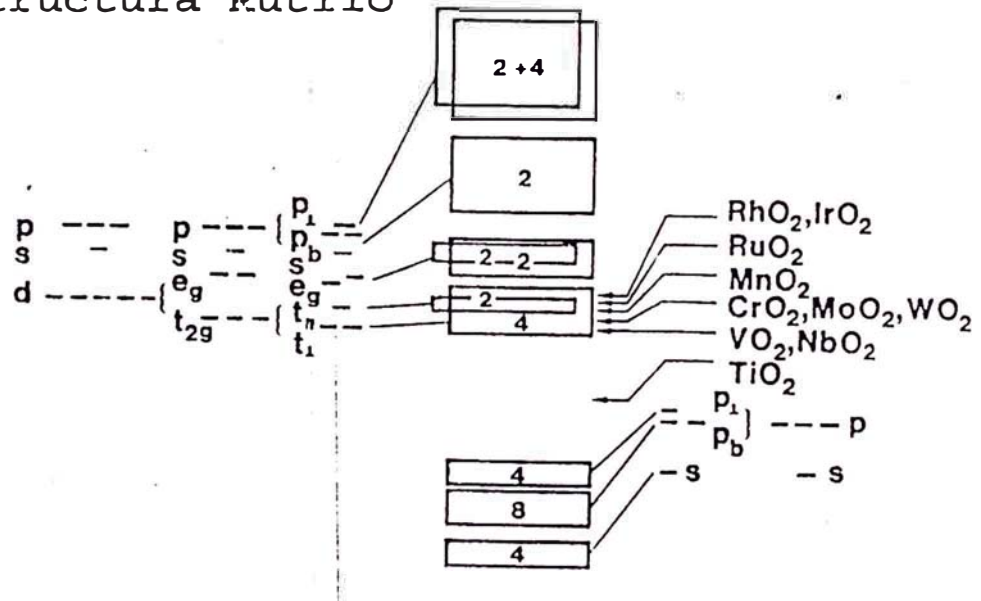


Fig. 20. Esquema de la estructura de bandas para óxidos metálicos M_nO_2 de estructura rutilo.

El diagrama indica la contribución de los orbitales s y p correspondientes al oxígeno y los orbitales d , s , y p del metal. En cada óxido se ha indicado la posición del nivel de

Fermi. El TiO_2 pertenece a este grupo y la posición de su energía correspondiente al nivel de Fermi se encuentra a una distancia relativamente grande de la banda de conducción. Por lo tanto el material es transparente. Cuando el proceso de inserción iónica tiene lugar, se produce simultáneamente una inyección de electrones en la película electrocrómica, lo cual es indispensable para mantener la neutralidad de la carga. Los electrones ingresantes producirían un desplazamiento del nivel de Fermi acercándolo a la banda de conducción. En estas condiciones, la energía de la radiación visible o infrarrojo cercano sería mayor o igual que la necesaria para producir transiciones interbandas, dando lugar a la absorción, y en consecuencia a la fase oscura. Por otra parte la estructura "por canales" del material permite que la extracción de los iones insertados sea posible con sólo invertir la polarización de la celda, regresando la película a su estado de coloración inicial.

Este modelo podría explicar la razón por la que el RhO_2 y el IrO_2 que inicialmente son absorbentes, por la cercanía de sus niveles de Fermi con la banda e_g , devengan transparentes cuando la carga electrónica asociada a la inserción iónica desplacé el nivel de Fermi dentro de la banda superior.

4.2 Deposición de las películas.

En la Fig. 4 se observa que la velocidad de crecimiento de las películas de TiO_2 disminuye cuando la proporción O_2/Ar aumenta. Esto se explica porque la eficiencia de sputtering (número de

átomos del target arrancados por ion incidente) disminuye en el óxido con respecto al metal [Rossnagel, Cuomo, Westwood; Kusano; Li-Jian Meng, dos Santos; Suhail, Mohan]. Por otro lado, la disminución de la velocidad de crecimiento con la presión de sputtering es consecuencia de el acortamiento del camino libre medio de los iones en su trayectoria hacia el cátodo [Wicaksana, Kobayashi, Kinbara].

Durante el proceso de sputtering de las películas fluoradas se ha observado un incremento de la rapidez de deposición con el aumento del contenido de CF_4 , cuando la potencia de sputtering se mantuvo constante. Este resultado está en concordancia con lo reportado por otros investigadores [Harding; Nandra]. Sin embargo el uso de potencia constante produjo valores incontrolados de voltaje y corriente. Para evitar estas variaciones se mantuvo constante el voltaje en lugar de la potencia. En estas condiciones, la corriente y por lo tanto la velocidad de crecimiento disminuye (ver Fig. 6).

Por otra parte, usando voltaje constante se ha procurado dar la misma energía a los iones en el gas durante la deposición. En estas condiciones, de voltaje constante, los posibles efectos de reesputtering por iones negativos F^- y O^{2-} serían uniformes en todo el espesor de la película.

Esta falta de reproducibilidad en el proceso de sputtering puede ser atribuido a la contaminación del cátodo presumiblemente por los átomos de carbón que provienen del CF_4 .

4.3 Incremento de la capacidad de inserción de carga

El principal aporte de este trabajo es el haber incrementado la capacidad de inserción de carga de las películas de TiO_2 por adición de CF_4 durante el proceso de sputtering. La explicación experimental podría encontrarse en los resultados de la microscopía de Fuerza Atómica como lo indica la Fig. 9. Allí observamos que la altura promedio de la rugosidad superficial de las películas fluoradas de TiO_2 aumentan respecto a las de TiO_2 de 7.4 Å a 11.9 Å. El incremento de capacidad de carga se debería entonces presumiblemente al aumento del área superficial efectiva en las películas fluoradas. El efecto de reesputtering producidos por los átomos de F- podrían haber producido los cambios morfológicos en la superficie de las películas.

Sin embargo no se puede descartar, aun la posibilidad de, que el incremento de capacidad de carga en el $\text{TiO}_2:\text{F}$ sea consecuencia de una nueva estructura cristalina favorable a la difusión de Li. La presencia de CF_4 podría estimular la formación de oxifluoruros de estructura rutilo como TiOF , $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{F}$ u oxifluoruros de estructura perovskite como TiOF_2 ó $\text{TiO}(\text{OH})\text{F}$. Este es un aspecto a dilucidar en el próximo trabajo. Así los dos últimos compuestos mencionados tienen densidades menores que los dos primeros y todos ellos menores densidades que el TiO_2 [Hagemuller]. La menor densidad sería una primera indicación de materiales con estructura más abierta que el óxido. En un reciente trabajo [Talledo] se ha reportado un incremento en la densidad de carga admitida en películas de

V_2O_5 , aunque en este caso no hubo aumento notable en el cambio de la transmitancia.

La eficiencia electrocrómica (EE) es un parámetro que caracteriza las posibilidades aplicativas de un material. El estado del arte señala al trióxido de tungsteno (WO_3) como el material de mayor eficiencia electrocrómica actualmente y es el más difundido comercialmente. Por lo tanto es pertinente tomarlo como referencia para evaluar las posibilidades de cualquier otro material electrocrómico. La Fig. 21 muestra la EE espectral de el WO_3 y del TiO_2 fluorado obtenido en este trabajo [Gutarra, Azens, Stjerna]. Vemos que entre los 0.4 y 0.5 μm nuestro material supera al WO_3 . Para mayores longitudes de onda el WO_3 es superior.

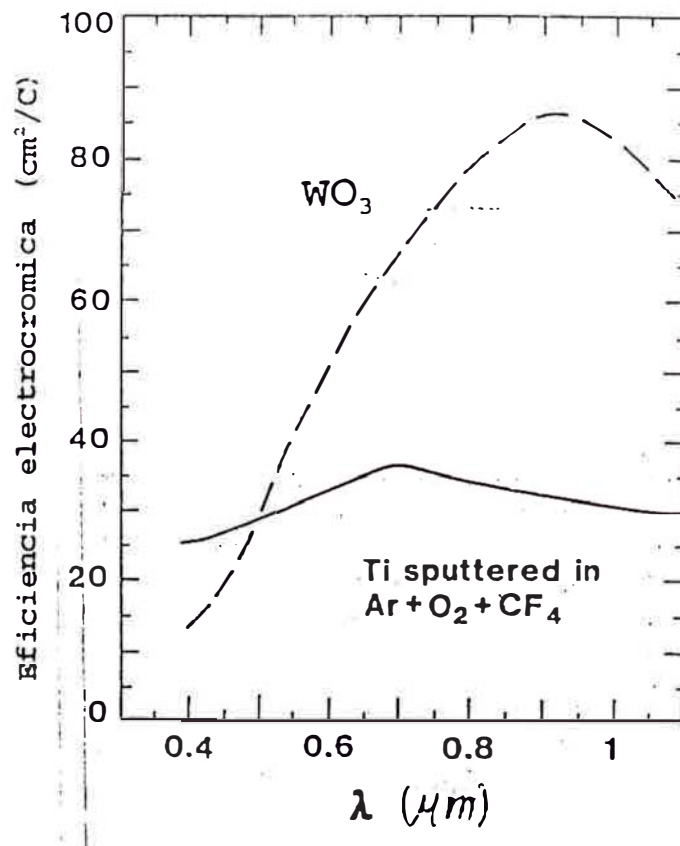


Fig.21. Eficiencia electrocrómica de una película fluorada de TiO_2 comparada a una de WO_3 .

4.4 Durabilidad

En la Fig. 18 se puede observar que la densidad óptica continúa aumentando con el voltaje aplicado aun cuando se inicia el deterioro de la película. Esto indica que probablemente sea la resistencia a las deformaciones mecánicas, y no la capacidad de inserción iónica, el factor limitante para el máximo estado de coloración. Con voltajes de 1.6V pueden lograrse períodos prolongados de trabajo sin evidencias de deterioro.

5.0 CONCLUSIONES

El dióxido de titanio fabricado en este trabajo por el método de "DC Reactive Magnetron Sputtering" presenta propiedades electrocrómicas correspondientes a las de un material absorbente. Se ha logrado incrementar de forma notable y novedosa la eficiencia electrocrómica del TiO_2 mediante la adición de CF_4 durante el proceso de deposición.

Los resultados experimentales obtenidos en éste trabajo han ayudado a comprender mejor el electrocromismo y refuerzan la validez de los últimos modelos teóricos que tratan de explicar el fenómeno de modulación óptica desde el punto de vista de la teoría de bandas.

Desde el punto de vista aplicativo, las películas electrocrómicas fluoradas son buenos candidatos para aplicaciones en dispositivos para control de radiación. Esto es notorio en el rango visible donde alcanza su máximo de absorción ($0.69 \mu\text{m}$). Las buenas condiciones de este tipo de material se refuerzan por su rápida respuesta y larga durabilidad.

6. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Para evitar contaminación del cátodo durante el proceso de sputtering, se debe ensayar la deposición en radiofrecuencia (rf Sputtering). Esta es una técnica usual cuando se utilizan cátodos de baja conductividad, como ocurre en nuestro caso por la formación de una capa aislante superficial.

Sería conveniente realizar un estudio sistemático del electrocromismo del TiO_2 en medio ácido. Si el material soporta un ciclaje prolongado tendría una ventaja notable sobre el WO_3 , el cual se deteriora rápidamente en este medio.

El notable incremento de la eficiencia electrocrómica por la adición del Freón debe ser estudiado con mas detalle.

El análisis de la estructura por difracción de Rayos X se hace difícil. Esto podría ser debido a la pequeña cantidad de Flúor que eventualmente habría en la muestra o por que el factor atómico de dispersión del F es muy parecido al del oxígeno por lo que una sustitución atómica no daría diferencias notables. Para el análisis elemental y estructural, en estas condiciones, deberemos utilizar otras espectroscopías como Ramann, XPS, difracción electrónica y análisis por reacción nuclear.

Iniciar trabajos empleando técnicas de fabricación potencialmente útiles para aplicaciones en areas grandes. Sería particularmente útil mejorar la técnica por sol-gel y rocío pirolítico.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, Anne M. Ph. D. Thesis. Chalmers University of Technology Goteborg Sweden. Department of Physics Goteborg 1992.
- Blandenet, Court, Lagarde. Thin Solid Films 76 (1981) 89
- Cox. A., Transition Metal Oxides, Clarendon Press. Oxford 1992
- Chopra K.L., Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969
- Estrada Lopez W., Ph. D. Tesis Universidad Nacional de Ingenieria Facultad de Ciencias Lima, Peru. 1990
- Faugham and Crandell . Top. appl. Phys. 40 (1980), 186
- Goodenough J. B. (1971), Progress in Solid State Chemistry, Vol. 5, p 145.
- Glassford, Chelikowsky. Phys. Rev. B 46 (1992) 1284
- Granqvist C. G. Applied Physics, A57, 3-12 (1993)
- Gutarra A., et al. Appl. Phys. Lett. 64 (13), 28 March 1994.
- Hagemuller P. Inorganic Solid Fluorides Chemistry and Phisics, Academic press, inc,1985
- Harding G. L, Thin Solid Films 13 (1986) 279-287
- Hakan Olin, Scanning Probe Microscopy: Design and Applications.Ph.D. Thesis. Chalmers University of Technology Department of Physics Goteborg 1993.
- Keith M. Glassford and James R. Chelikowsky, Physical Review B, Vol. 46, No. 3 (1992)
- Kusano E. J. Appl. Phys. 70 (11), 1991 page 7089

Maskalev P. N. and Kirin I.S. (1970), Opt. - Spectrosc. (USA)
Vol.29, p 220.

Meng L. J, do Santos Thin Solid Films 223 (1993) 242-247

Mott, T.S., Semiconductor Opto-Electronics, London Butterworths,
1973.

Nandra S. S. J.Vac. Sci. Techol. A8(4), Jul/Aug 1990

Nicholson M. M. and Pizzaello F. A. (1970), J. Electrochem. Soc.
(USA), Vol.29, p 1490.

Ozer N. Thin Solid Films, 214 (1992) 17-24

Parlebas J. C. Phys. stat. sol. (b) 178, 9 (1993)

Rossnagel, Cuomo, Wesswood, Handbook of Plasma Processing
Technology. New Jersey USA 1990.

Schoot C.J. et al (1973), Appl. Phys. Lett. (USA), Vol. 23,p 64

Talledo A. Ph. D. Tesis Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ciencias Lima, Perú. 1992.

Van Uitert L. G. et al. (1980), Appl. Phys. Lett. (USA), Vol.36,
p 109.

Wicaksana, Kobayashi, Kinbara. J. Vac. Sci. Technol. A 10(4),
(1992), 1479

Yang C.S. (1988), Proc. of SPIE Vol.1034

Yoldas and Keefee. Appl. Opt. 18 (1979) 3193