

**RECUBRIMIENTOS ELECTROCROMICOS DE OXIDO DE NIQUEL:
CARACTERIZACION OPTICA, ESTRUCTURAL Y ELECTROQUIMICA**

P O R

WALTER ESTRADA LOPEZ

**TESIS PRESENTADA A LA FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD
NACIONAL DE INGENIERIA, PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN
FISICA.**

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
LIMA, AGOSTO DE 1990
PERU**

P R E F A C I O

Esta tesis está basada en los trabajos experimentales llevados a cabo en el Departamento de Física, Universidad de Chalmers, Suecia; en el Departamento de Física, Universidad de Campinas, Brasil; en el Departamento de Química, Universidad de Roma, Italia; y el Departamento de Física, Universidad Nacional de Ingeniería Perú, durante el periodo 1986-1990. Esta es la primera tesis doctoral de Física en el Perú y se realizó en la modalidad cooperativa dentro de un programa de colaboración entre la Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, y la Universidad de Chalmers, Suecia.

El tema de esta tesis es electrocromismo en películas de óxido de níquel fabricadas por "sputtering". La principal aplicación que se considera es en dispositivos que permiten usar eficientemente la radiación solar, llamados "smart windows". Partes de este trabajo han sido publicados en:

S.M. Babulanam, W. Estrada, M.O. Hakens, S. Yatsuye, A.M. Andersson, J.R. Stevens, J.S.E.M. Svensson and C.G. Granqvist
Smart Window Coatings: some recent advances.
Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr. 323, 64 (1987)

W. Estrada, A.M. Andersson and C.G. Granqvist
Electrochromic Nickel-Oxide-Based Coatings Made By Reactive DC Magnetron Sputtering: preparation and optical properties.
J. Appl. Phys. 64, 3678 (1988)

A. Gorenstein, F. Decker, W. Estrada, C. Esteves, A.M. Andersson, S. Passerini, S. Pantaloni and B. Scrosati
Electrochromic NiO_xH_y Hidrated Films: cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy in aqueous electrolyte.
J. Electroanal. Chem. 277, 277 (1990)

W. Estrada, A. Andersson, F. Decker and A. Gorenstein
In-situ Optical, Mechanical And Electrochemical Characterization of Electrochromic H_yNiO_x Films.
Proc. Symp. Electrochromic Materials, the Electrochem. Soc., Vol. 90-2 (1990) p. 54

A.M. Andersson, W. Estrada, F. Decker, A. Grenstein and C. G. Granqvist
Characterization Of Electrochromic DC-Sputtered Nickel-Oxide-
Based Films.
Proc. Soc. Photo-Opt, Instrum. Engr. (1990) to be published.

A. Grenstein, F. Decker, M Fentini and W. Estrada
Hidrated Nickel Oxide Films: electrochemical and related
physical properties.

Large Area Chromogenics: Materials and Devices for
Transmittance Control, eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist
(SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham, USA, 1990)

R E S U M E N

En este trabajo se reporta el comportamiento electrocrómico de las películas delgadas de óxido de níquel producidos por magnetron-dc "sputtering" seguida de intercalación iónica. Las películas no-estiquiometricas de óxido de níquel (NiO_x) fueron preparadas por "sputtering" de Ni, en una atmósfera de O_2 a la velocidad de $< 0.15 \text{ nms}^{-1}$. Se hizo un tratamiento electroquímico subsecuente en KOH estableciéndose el electrocromismo por transformación del NiO_x en NiO_xH_y .

Las películas de NiO_x fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de difracción de rayos-x (XDS), espectrometría de fotones de rayos-x (XPS) y espectrometría de reflexión infrarroja (IRS). Las películas de NiO_x fueron microcristalinas con un tamaño de grano $\sim 10 \text{ nm}$, y la estructura cristalina fue cúbica (bunsenita). Los recubrimientos presentaron una textura de fibra en la dirección (001).

Los análisis de TEM y XPS indicaron que el NiO_x probablemente está conformado de dos fases: una matriz de NiO en el cual se encuentra dispersa una segunda fase la cual posee un exceso de oxígeno. El análisis de IRS mostró que NiO_x posee un pequeño contenido de hidrógeno.

NiO_x se transforma en la fase electrocrómica NiO_xH_y mediante la inserción protónica. La "capacidad" electrocrómica del NiO_x disminuye significativamente con el tratamiento termico. Muestras sometidas a 400°C por un periodo de 10 h no se transformaron en película electrocrómica NiO_xH_y .

La película de NiO_xH_y se estudió electroquímicamente en la configuración de tres electrodos donde la muestra fue el electrodo de trabajo. Este análisis estuvo acompañado con medidas "in-situ" de las propiedades mecánicas y ópticas. Además se hicieron medidas de impedancia, espectrometría visible e infrarroja, IRS y XPS. Las medidas "in-situ" indicaron que el hidrógeno se incorpora en la película de óxido de níquel, hasta una concentración aproximada del 5% durante la reacción catódica. La reacción electrocrómica

corresponde a una transformación reversible de la fase transparente "rica" en H hacia la fase oscura "pobre" en H. El análisis de impedancia indicó que el estado transparente posee una menor conductividad electrónica y una mayor conductividad iónica que el estado coloreado. Los experimentos realizados a bajo pH (~1) indicaron que el mecanismo de la reacción para la coloración podría ser controlado por la transferencia de masa del OH^- hacia la interface película-electrolito.

Las medidas espectrofotométricas en el rango de 0.35 - 2.5 μm mostró que los recubrimientos de NiO_x requirieron > 100 ciclos galvanostáticos (ciclos de coloreo-decoloreo) a fin de establecer un estado de máxima transparencia. La transmitancia solar y luminosa pueden ser variadas entre 80% y 20% y entre 74% y 29% respectivamente. El electrocromismo es producido mediante una modulación de la absorción.

El análisis por IRS mostró que las vibraciones "libres" del OH están asociados al estado transparente y aquellas vibraciones OH con enlaces tipo hidrógeno se asocian al estado oscuro del material. El análisis XPS para los electrones O1s indicaron que existe un solo estado de enlace para el material transparente y dos estados de enlace para el material coloreado.

A G R A D E C I M I E N T O S

Agradezco a todas las personas e instituciones que directa o indirectamente contribuyeron para que este trabajo se haya podido concluir. Particularmente agradezco a mis asesores Dr. C.G. Granqvist (Universidad de Chalmers, Suecia) y Dr. M. Horn (Universidad Nacional de Ingeniería, Perú) que me orientaron y ayudaron para poder culminar este proyecto. También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Lennart Hasselgren que permitió que el Programa Internacional de Ciencias Físicas (Universidad de Uppsala-Suecia) pueda financiar este proyecto doctoral cooperativo.

Finalmente, agradezco a la Universidad Nacional de Ingeniería por los permisos que me otorgó para poder llevar a cabo las pruebas experimentales fuera del país.

I. INTRODUCCION

En el presente trabajo se produjeron recubrimientos delgados de óxido de níquel depositados sobre sustratos de vidrio, recubiertos de ITO, usando la técnica de "sputtering". Estas películas adquirieron propiedades electrocrómicas después de ser sometidos a un tratamiento electroquímico en KOH. En este artículo se discute la preparación y la caracterización estructural, electroquímica, mecánica y óptica de los recubrimientos con el objeto de dilucidar los principales parámetros que intervendrían al utilizar estos materiales en sistemas electrocrómicos denominados, "smart windows" [ref. 1].

Los materiales electrocrómicos se caracterizan por la variación persistente y reversible de las propiedades ópticas cuando son sometidos a la acción de un campo eléctrico. Los recubrimientos delgados de estos materiales permiten un control dinámico de la radiación de energía, haciendo posible su uso en ventanas a fin de balancear las necesidades de luz y condicionamiento de aire en los ambientes. Esas funciones tienen una obvia importancia para diseños arquitectónicos energéticamente eficientes. Entre otras aplicaciones de los sistemas electrocrómicos cabe mencionar, por ejemplo, los espejos con reflectancia variable para vehículos y pantallas de información no emisivos. Una revisión completa de sistemas y materiales electrocrómicos y sus aplicaciones se da en la ref. 2.

Numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas presentan electrocromismo [ref. 2]. Los materiales basados en óxido de níquel son particularmente interesantes ya que combinan un número de propiedades convenientes tales como un contraste óptico significativo entre los estados completamente transparente y oscuro, buena durabilidad, bajo costo de los materiales y la posibilidad de producir los recubrimientos por la técnica del dc magnetron "sputtering", que es una técnica atractiva para producir películas en áreas grandes.

La organización de esta tesis se desarrolla de la siguiente manera:

En la Sección II se da los procedimientos de preparación y caracterización de las películas NiO_x . Aquí se describe la técnica utilizada en la fabricación de las películas y los resultados del análisis estructural mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-x (XDS), espectroscopía de reflectancia infrarroja (IRS) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos-x. También se discute las propiedades ópticas y eléctricas del NiO_x . En la Sección III se discute el comportamiento electrocromático del óxido de níquel en donde se ha hecho la intercalación de iones (protones). Finalmente en la Sección IV se resume los principales resultados.

II. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE N_iO_x

A. Fabricación de los Recubrimientos

Las películas electrocrómicas de $N_iO_xH_y$ fueron producidas mediante el siguiente procedimiento: se preparó primero las películas de N_iO_x por "sputtering" de níquel metálico en atmósfera de oxígeno. Estos posteriormente fueron intercalados electroquímicamente con iones usando como electrolito una solución acuosa de KOH.

Los recubrimientos de N_iO_x se prepararon mediante la técnica de dc-magnetron "sputtering" reactivo en un sistema versátil de deposición [ref. 3]. Después de evacuar la cámara de deposición hasta una presión $\leq 3 \times 10^{-6}$ Torr mediante una criobomba, se introdujo oxígeno de 99.998% de pureza a una presión que se mantuvo constante dentro del rango de 6-20 m Torr, y el proceso de "sputtering" tomó lugar a partir de una placa metálica de níquel (99.5% de pureza) de 10 cm de diámetro. La potencia de descarga plasmática se situó en el intervalo de 10-50 w.

Se procedió a un "pre-sputtering" de 5-10 minutos, previo a la deposición sobre los substratos de vidrio ubicados a 5 cm debajo del cátodo de níquel. Para las medidas ópticas y el análisis electroquímico se usaron substratos de vidrio corning 7059 donde previamente fueron depositados con ITO ($In_2O_3.Sn$). Estos substratos transparentes en general tenían una resistencia de $\sim 50 \Omega/sq$. También se usó portaobjetos standard y otros muy delgados (0.15 nm) para evaluar la velocidad de deposición y el análisis de esfuerzo mecánico, respectivamente.

La fig. 1 muestra la velocidad de deposición r en función de la potencia de descarga P para dos valores de presión de oxígeno $p(O_2)$. Se puede observar que r aumenta monotónica-

mente desde $\sim 0.1 \text{ nm s}^{-1}$ en $P=10 \text{ w}$ a 0.3 nm s^{-1} en $P=50 \text{ w}$, y además valores más altos de r se obtienen para $p(\text{O}_2)=8 \text{ m Torr}$ que para $p(\text{O}_2)=10 \text{ m Torr}$. La dependencia entre r y los parámetros de deposición se elabora posteriormente en la fig. 2 el cual muestra r vs $p(\text{O}_2)$ para $P=10 \text{ w}$. El máximo valor de r se obtiene aproximadamente para $\sim 0.11 \text{ nm s}^{-1}$ cuando $p(\text{O}_2)=8 \text{ m Torr}$. Se observó que sólo las películas fabricadas con $P < 20 \text{ w}$ tuvieron gran durabilidad bajo un número extenso de ciclos electrocromicos en electrolito de KOH, y por consiguiente el experimento indica que para aplicaciones prácticas hay un límite en la velocidad de deposición siendo este alrededor de 0.15 nm s^{-1} . Probablemente los puntos, para $P < 20 \text{ w}$, en la fig. 1 representarán las condiciones óptimas de "sputtering" en la fabricación de las películas de NiO_x .

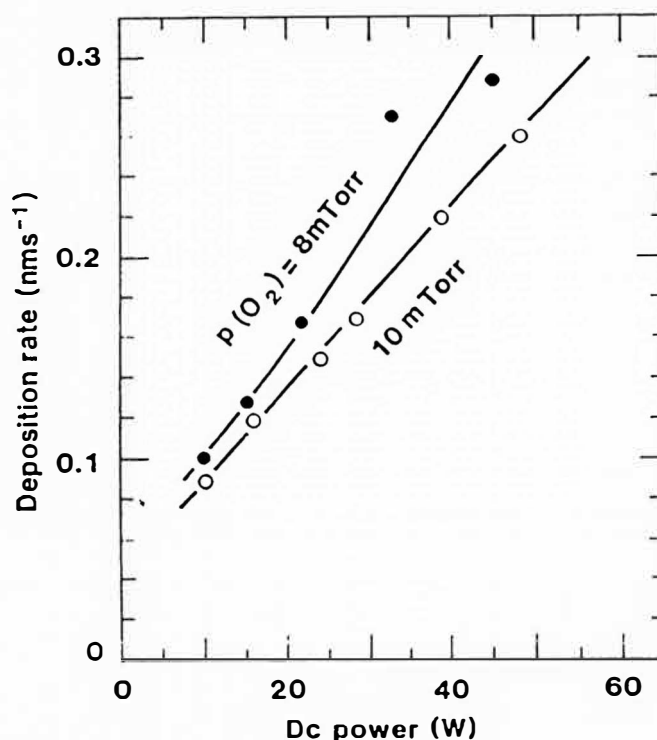


Fig. 1 Velocidad de deposición vs. potencia de descarga para un proceso de "sputtering" de níquel en oxígeno a los valores de presión mostrados $p(\text{O}_2)$.

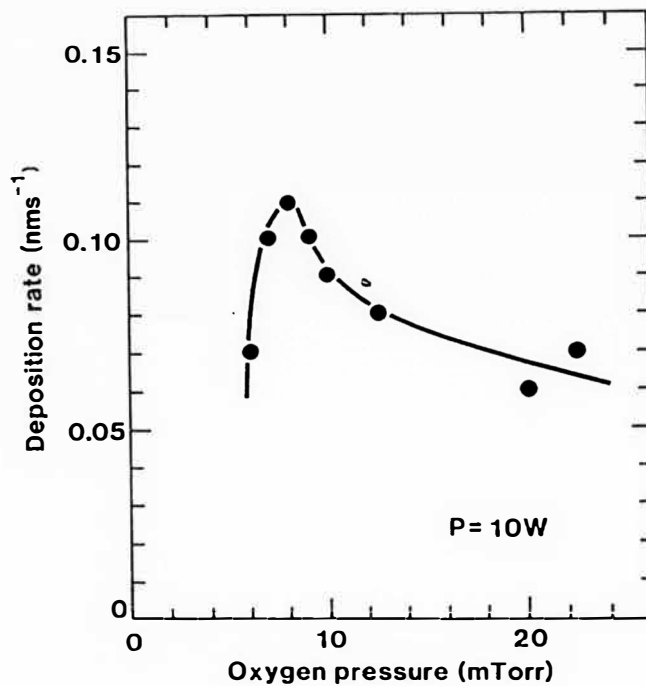


Fig. 2 Velocidad de deposición vs. presión de oxígeno para un proceso de "sputtering" de níquel en oxígeno para la potencia de descarga P.

B. Datos de Microscopía Electrónica por Transmisión y de Barrido

Para investigar la microestructura de NiO_x se usó TEM. Se usó un equipo Philips EM 300 sometido a 100 K.V. La fig. 3 muestra micrografías de campo oscuro (parte superior) y campo brillante (parte inferior) para una película de 65 nm de espesor, depositado en $p(O_2)=8$ m Torr y $P=10W$. Las muestras poseen una estructura granular las cuales se hacen más evidentes en la forma de puntos brillantes en la imagen de campo oscuro.

El diámetro promedio de los granos es 7 nm. La fig. 4 muestra los datos correspondientes para una película de 80 nm el espesor producido a $p(O_2)=8$ m Torr y $P=45W$. En este caso el diámetro promedio de grano es alrededor de 17 nm. Por consiguiente un incremento de un factor de tres en la velocidad de deposición (fig. 1) produce un incremento de 2.5 veces del tamaño del grano.

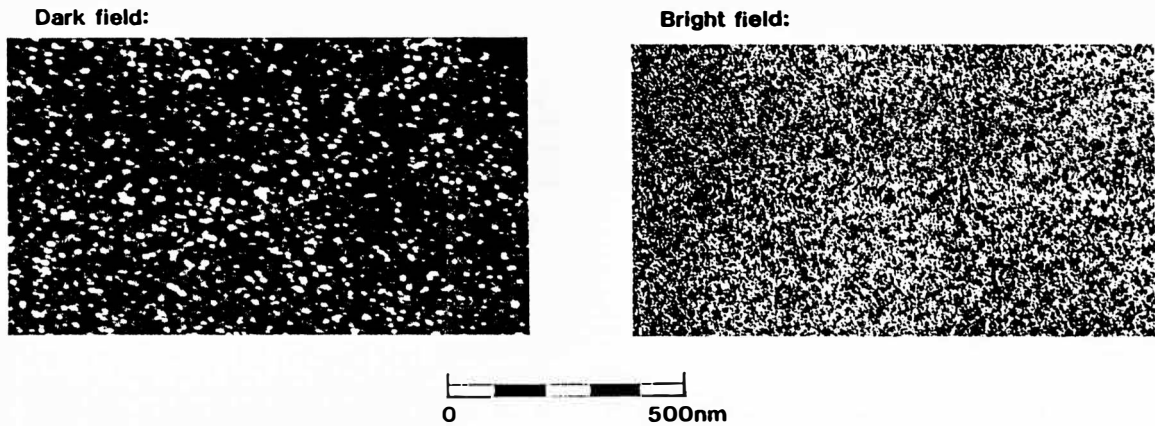


Fig. 3 Micrografías de TEM para una película de óxido de níquel depositado a ~ 0.1 nms⁻¹.

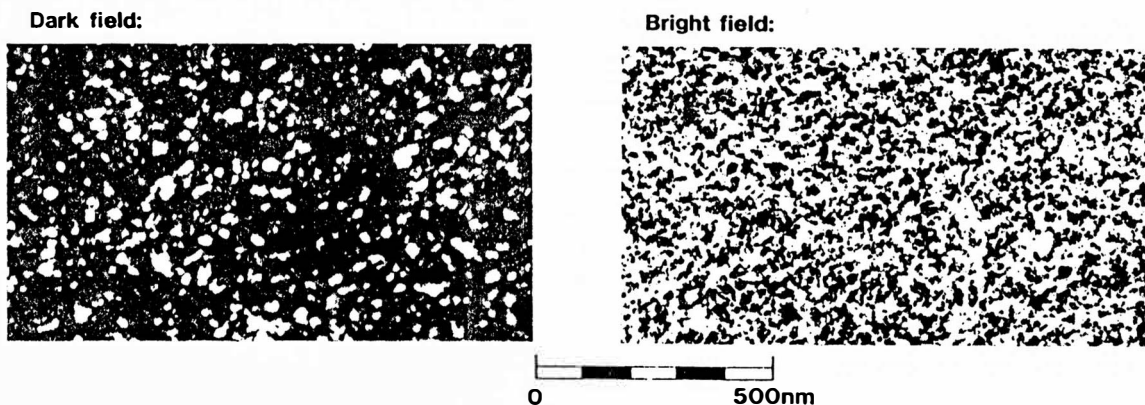


Fig. 4 Micrografías de TEM para una película de óxido de níquel depositado a ~ 0.3 nms⁻¹.

El TEM también fue usado en el modo de difracción a fin de investigar la estructura cristalina de las películas de NiO_x . La fig. 5 reproduce un difractograma con anillos bien diferenciados. El patrón de difracción es consistente con la estructura cúbica del NiO del tipo de cloruro de sodio. Se puede observar que los anillos (002) y (220) son más intensos que los correspondientes a un material policristalino con granos aleatoriamente distribuidos. Esto puede atribuirse a una textura fibrosa en la dirección (001). Estudios preliminares por TEM indicaron que en la estructura de las películas de óxido de níquel se encuentran granos dispersos cuyo patrón de difracción consiste de puntos coincidentes con los anillos de difracción del NiO y puntos adicionales, entre los anillos (200) y (220), consistente con la difracción (210). Ya que la difracción (210) es prohibida para una estructura cúbica tipo cloruro de sodio, este resultado sugiere que los recubrimientos de NiO_x producidos mediante "sputtering" probablemente estén conformados por dos fases.

Para las micrografías de barrido de la muestra se utilizó un instrumento CAMSCAM S4 - 80 DV. La fig. 6(a) muestra la imagen de una película de $0.15 \mu m$ de espesor. Esta figura muestra una estructura algo uniforme con irregularidades mayores que los tamaño de grano observados por TEM. Esto indica que la estructura que se observa por SEM probablemente corresponde a coagulaciones de granos. La fig. 6(b) muestra un micrografía de SEM correspondiente a una región en donde se ha hecho un clivaje en la película mediante una punta metálica. La figura sugiere que los granos tienen una orientación de tipo columnar y orientados perpendicularmente al sustrato.

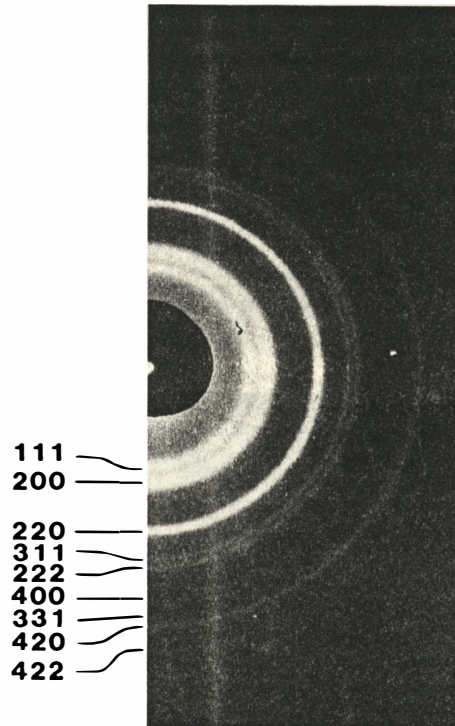


Fig. 5 Difractograma electrónico para una película de óxido de níquel obtenido por "sputtering". Los anillos son consistentes con una estructura cúbica. Las flechas indican los índices (hkl). La parte central de la imagen fue sombreada durante la mayor parte de la exposición.

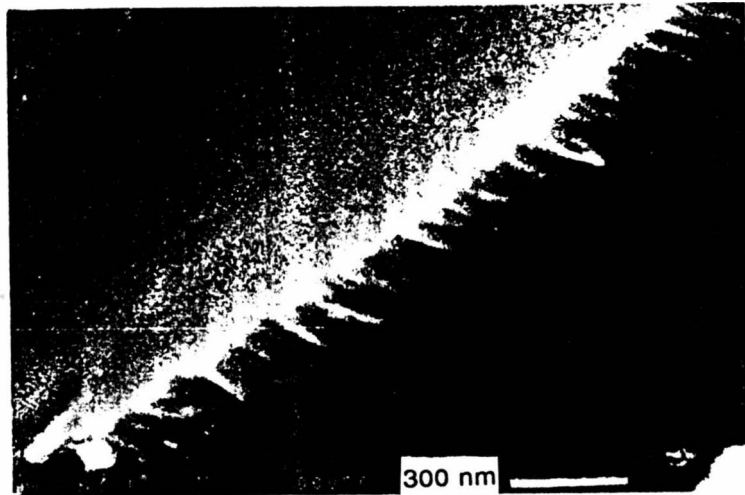
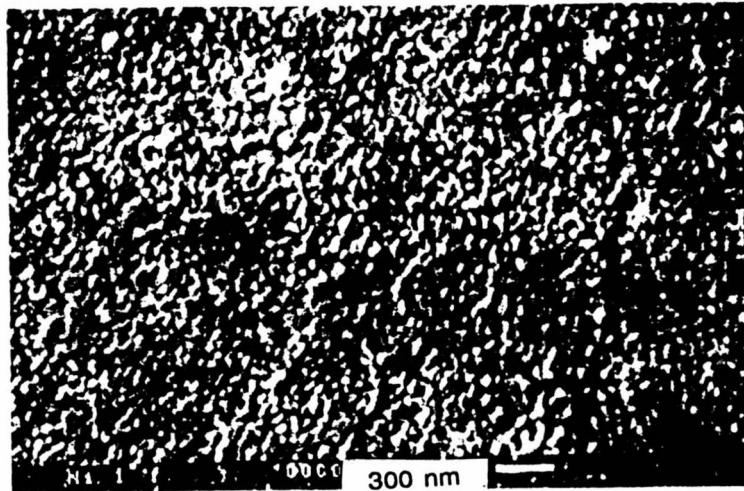


Fig. 6 Micrografías de SEM de una película de óxido de níquel de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor obtenido por dc-"sputtering". Las micrografías representan (a) la superficie y (b) un clivaje a través de la superficie. Las barras horizontales indican la magnificación.

C. Datos de Difracción de Rayos-X

Las películas extraídas directamente de la cámara de deposición así como aquellas tratadas térmicamente fueron investigadas por XDS mediante un difractómetro de rayos-x Philips del tipo PW 1130/00 con radiación $\text{CuK}\alpha$, operado en 40 kV y 20 mA. Los recubrimientos sin tratamiento térmico ($d \leq 0.2 \mu\text{m}$) no mostraron picos de difracción. Mediante un tratamiento térmico posterior realizado en vacío (10^{-3} Torr) las películas mostraron picos de difracción.

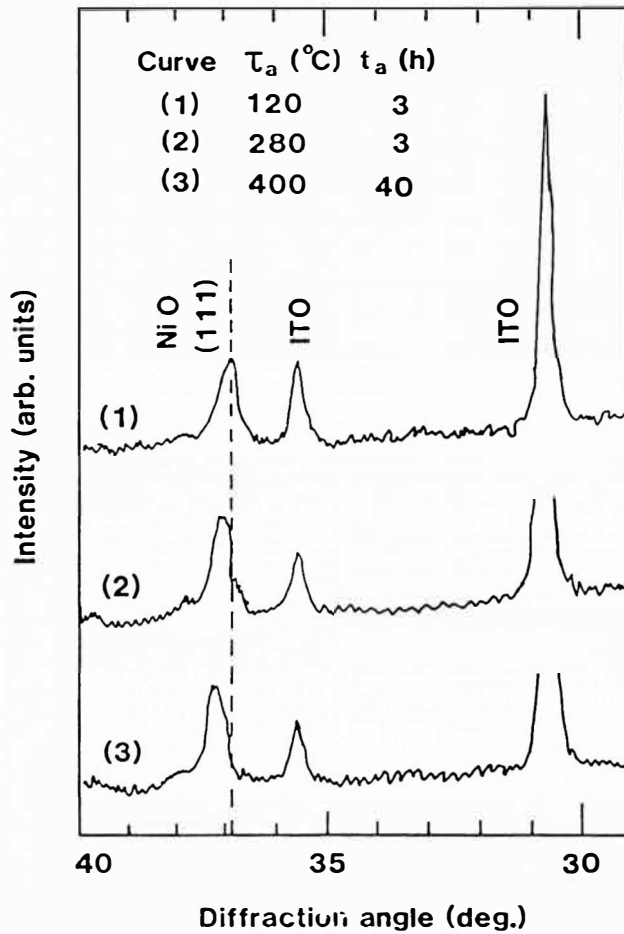


Fig. 7 Difractograma de rayos-x para las películas de óxido de níquel, depositados sobre substratos de vidrio recubierto de ITO para τ_a y t_a . La línea vertical entrecortada denota el ángulo de difracción del $\text{NiO}(111)$ para la muestra con $\tau_a=120^{\circ}\text{C}$; ello da clara evidencia del corrimiento del pico a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico.

La fig. 7 muestra datos para una película con $d=0.2 \mu\text{m}$ sometido a tratamiento termico a temperaturas τ_a sucesivamente crecientes manteniendo la muestra durante un tiempo t_a en cada temperatura. El pico debido a $\text{NiO}(111)$ se localizó para un ángulo de difracción $\theta_p = 36.8^\circ$ para $\tau_a = 120^\circ\text{C}$. El parámetro de red correspondiente fue 0.422 nm . En la muestra tratada a $\tau_a = 400^\circ\text{C}$ se tuvo $\theta_p = 37.2^\circ$, correspondiendo a un parámetro de red de 0.417 nm . De este modo el parámetro de red está expandido por lo menos en 1% en las películas sin tratamiento termico. Los difractogramas de rayos-x en la fig. 7 tambien evidencian los picos de difracción del ITO. La fig. 8 muestra los picos de difracción para una película de óxido de níquel de $0.2 \mu\text{m}$ de espesor depositado sobre sustrato de vidrio y tratado termicamente a $\tau_a = 400^\circ\text{C}$ durante un tiempo $t_a = 50 \text{ h}$. El difractograma muestra picos de difracción correspondiente al $\text{NiO}(111)$ en $\theta_p = 37.2^\circ$ y $\text{NiO}(100)$ en $\theta_p = 43.2^\circ$.

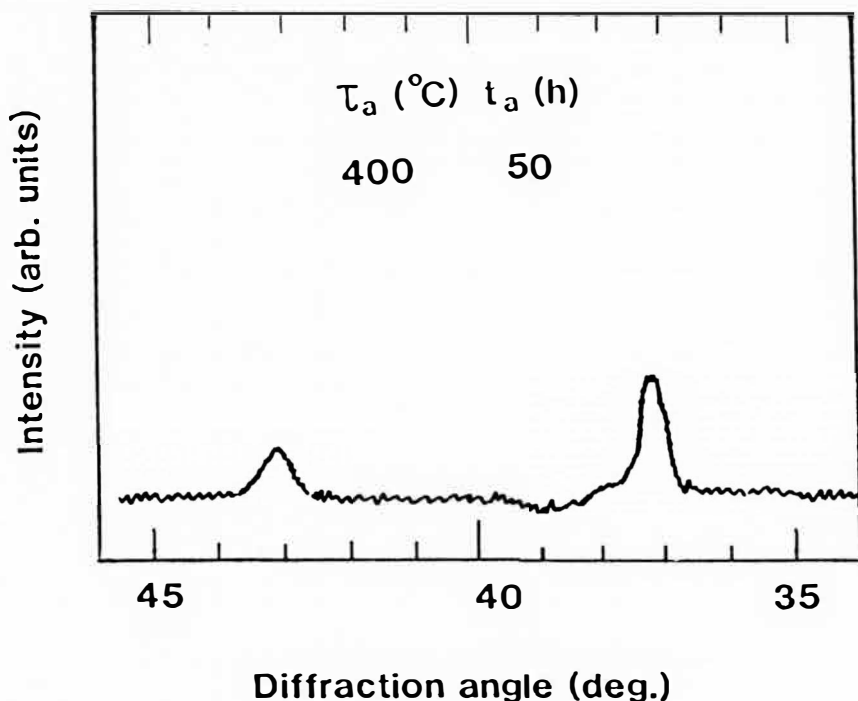


Fig. 8 Difractograma de rayos-x para una película de óxido de níquel de $0.2 \mu\text{m}$ de espesor depositado sobre vidrio y sometido a la temperatura τ_a en un tiempo t_a .

D. Datos de Espectroscopia de Reflectancia Infrarroja

EL análisis IRS se efectuó en el rango $400\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Los datos se tomaron para la reflexión p-polarizado con 60° de ángulo de incidencia y usando como referencia un substrato de vidrio recubierto con ITO. Se usó un espectrómetro Perkin Elmer 580 B. La fig. 9 (curvas 1 y 4) muestra datos de IRS para las películas de óxido de níquel que no fueron sometidas a tratamiento termico. Estas películas muestran bandas de absorción en $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 565\text{ cm}^{-1}$. La absorción en $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a las vibraciones tensionales OH. El hidrógeno podría provenir de la cámara de deposición ó haberse incorporado despues de la deposición a traves de una reacción con el aire. La absorción en $\sim 565\text{ cm}^{-1}$ de acuerdo a la teoría de Fuchs-Kliewer [ref. 4] puede ser atribuido a las vibraciones LO-fonónica del sistema Ni-O .

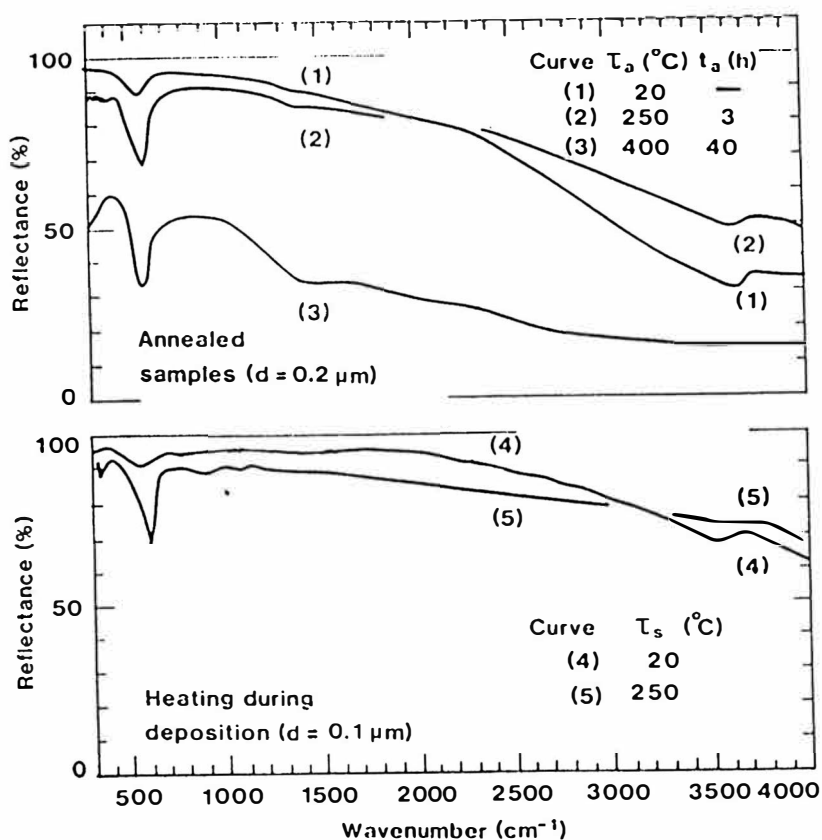


Fig. 9 Reflectancia infrarroja espectral con 60° de ángulo de incidencia de luz p-polarizada para una película de óxido de níquel de espesor d sobre substrato de vidrio recubierto de ITO. Las curvas se refieren a películas depositadas sobre substratos con una temperatura τ_s y sometida a τ_a en un tiempo t_a .

La fig. 9 también muestra los resultados de IRS para N_iO_x después de tratamientos térmicos para diferentes valores (señalados en la figura) de τ_a y t_a , así como para deposiciones sobre sustratos sometidos a temperaturas τ_s (curva 5). Puede observarse que para los casos señalados hay una clara disminución de la absorción en $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$, indicando que el contenido de hidrógeno disminuye; al mismo tiempo la banda LO^- fonónica se hace más pronunciada y se desplaza hacia $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$ el cual podría ser asociado con la cristalización del N_iO_x .

E. Datos de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X

El análisis de XPS se realizó mediante un instrumento Vacuum Generatus ESCA. El sistema opera con un vacío $\sim 10^{-9}$ Torr. La fuente de rayos-x fue AlK_α (1486.6 eV), y la energía de resolución fue 0.8 eV. La escala de energía se calibró respecto al pico 1s del carbono (284.7 eV). Las muestras tuvieron un espesor de $2 \mu\text{m}$ y se montaron sobre un portamuestras de acero en contacto eléctrico con la capa de ITO. La fig. 10 muestra el espectro XPS sin corrección posterior. La capa de ITO no produjo efectos apreciables. Los datos, en el rango 853 a 884 eV, comprende la respuesta espectral debido a los electrones $Ni2p$. El aspecto general de la curva es coherente con los datos de la literatura [ref. 5-9]. Dos de los principales picos, separados por ~ 17 eV, provienen de los electrones $N_i2p_{1/2}$ y $N_i2p_{3/2}$; esos picos son señalados en la fig. 10. Los otros dos picos son probablemente satélites debido a la transferencia de carga $O2p \rightarrow N_i3d$ que es común en los metales de transición [ref. 6,9]. En el N_iO estequiométrico, los satélites se encuentran a 6-7 eV sobre las energías de los electrones N_i2p [ref. 6,8,9], mientras que en el presente trabajo la energía de separación correspondiente es ~ 5 eV.

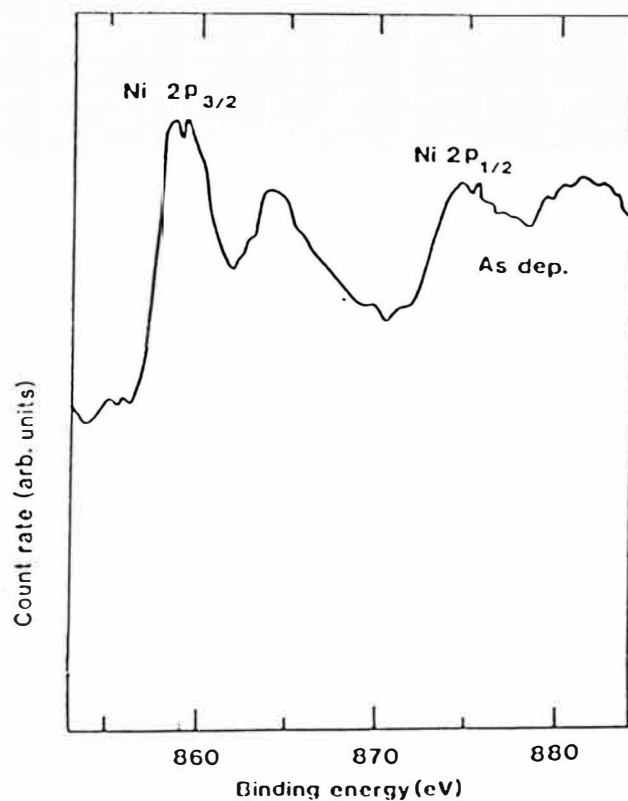


Fig. 10 Espectro de XPS para una película de óxido de níquel en su estado virgen, i.e sin tratamiento electroquímico. El nivel del estado electrónico están señalados en dos de los picos.

La fig. 11 presenta el espectro XPS en el rango entre 500 y 564 eV, el cual representa la respuesta de los electrones O1s. El espectro presenta un pico dominante centrado en ~532 eV dividido en tres componentes en 529.3, 531.6 y 534.8 eV. Estos resultados están de acuerdo con los datos obtenidos por Matsueda y Averbach [ref. 8] quienes atribuyen los mencionados picos al NiO estiquiometrico, al NiO con exceso de oxígeno y con oxígeno absorbido en la superficie, respectivamente. Por consiguiente, los recubrimientos de NiO_x están conformados por dos fases, presumiblemente NiO y Ni₃O₄ [ref. 8,10]. Este resultado es coherente al obtenido por TEM.

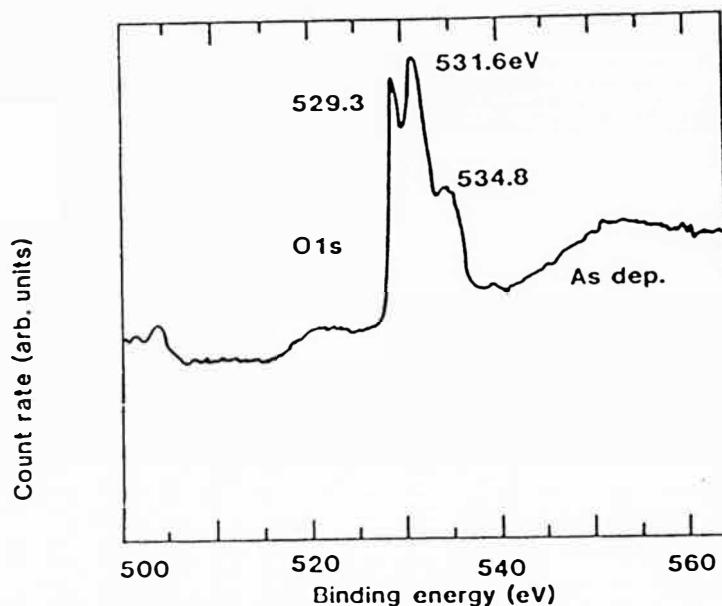


Fig. 11 Espectro de XPS para una película de óxido de níquel en su estado virgen. Los picos corresponden a los electrones O1s.

F. Datos de las Propiedades Ópticas y Eléctricas

En general se encontró que las películas sujetas a tratamiento térmico, posterior a la deposición, y aquellas depositadas a alta temperatura, disminuyen su absorción óptica en proporción con la temperatura. Por ejemplo, un tratamiento térmico en $\tau_a = 400^\circ\text{C}$ y $t_a = 40$ h a una película de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor en vacío moderado (10^{-3} Torr) transforma la muestra original de apariencia oscura a un color transparente verde pálido, que es el color característico del NiO estequiométrico [ref. 11]. Cuantitativamente, el coeficiente de absorción de las películas sin tratamiento térmico para $d=0.5 \mu\text{m}$ fue de $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ mientras aquellas películas transparentes después de un tratamiento térmico en las condiciones mencionadas fue de $\sim 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

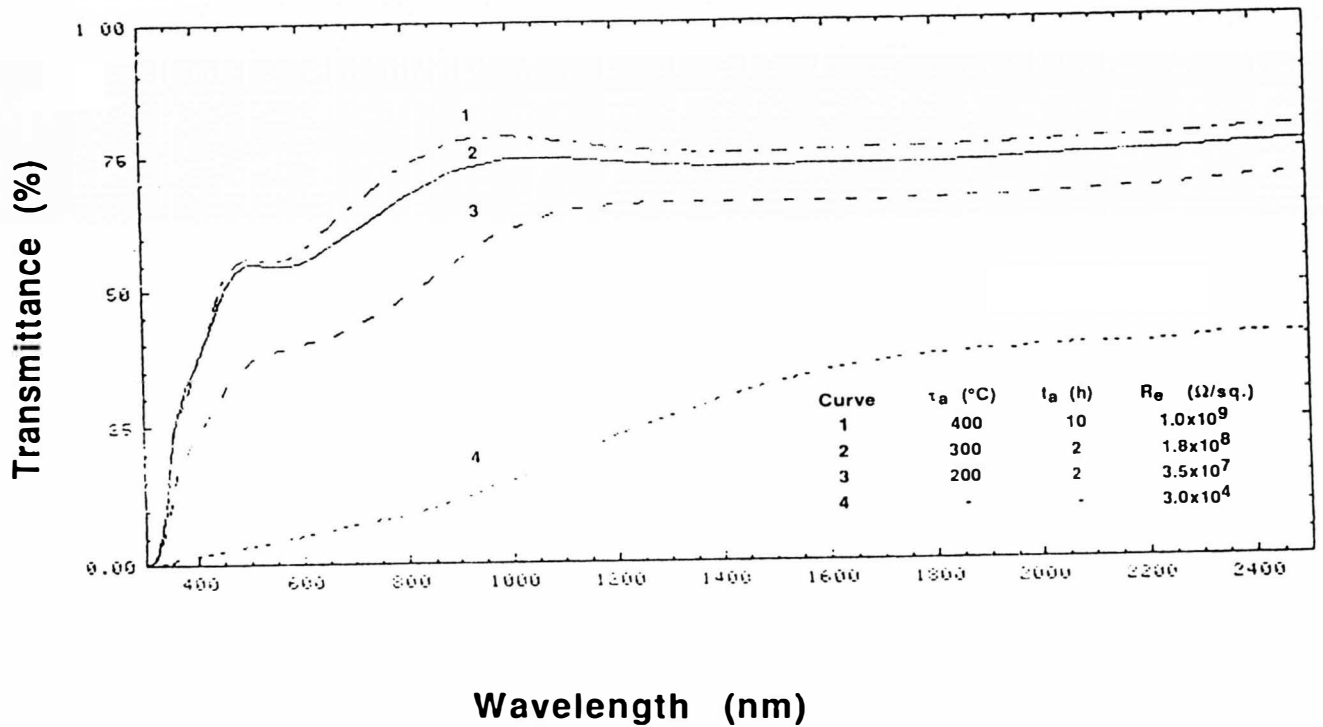


Fig. 12 Transmittancia óptica espectral para una película de óxido de níquel de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor, depositado sobre vidrio por "sputtering" y tratado térmicamente a la temperatura τ_a en el tiempo t_a . La curva (4) corresponde a la condición de no tratado electroquímicamente. La tabla indica los valores de la resistencia eléctrica correspondiente a diferentes condiciones de tratamiento térmico. R_e significa resistencia/cuadrado.

La fig. 12 muestra los datos de transmittancia óptica para el rango de $0.3-2.5 \mu\text{m}$ para una muestra de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor depositado sobre vidrio y tratado térmicamente a sucesivas altas temperaturas. Para $d=0.5 \mu\text{m}$ por ejemplo se observa un incremento de 50% en la transmisión óptica de la película cuando es tratado térmicamente a $\tau_a=400^\circ\text{C}$ por un periodo de $t_a=10$ h. La fig. 13 presenta la absorción óptica A correspondiente a las curvas (1) y (4) de la fig. 12. Los valores de A fueron calculados a partir de la expresión $A=1-T-R$. Puede observarse de la fig. 13 que A decrece entre 60-70% en el rango visible cuando la película obtenida directamente de la cámara de deposición es tratada térmicamente a $\tau_a=400^\circ\text{C}$. Esto indica que las películas tratadas térmicamente sufren un decrecimiento en el coeficiente de absorción de al menos un orden de magnitud.

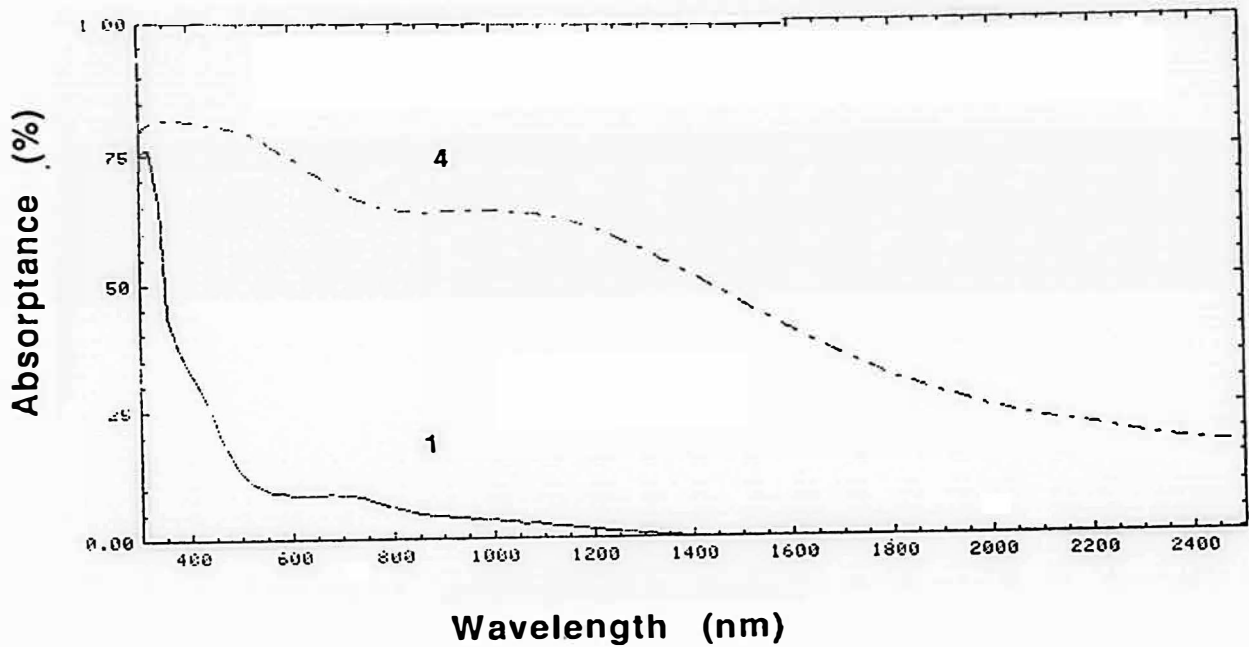


Fig. 13 Absorptancia óptica espectral para las muestras (1) y (4) de la Fig. 12

La resistencia eléctrica también varía cuando las películas son sujetas a tratamiento térmico. La tabla que se muestra en la fig. 12 indica los valores de la resistencia correspondiente a cada curva. Para las películas originales obtenidas directamente de la cámara de deposición la resistencia es $3 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$, mientras que para aquella sometida a $\tau_a=400^\circ\text{C}$ por un tiempo $t_a=10 \text{ h}$, se midió una resistencia de $1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$. Entonces la película "oscura" NiO_x posee una conductividad eléctrica mayor en cinco órdenes de magnitud respecto a aquella sometida a $\tau_a=400^\circ\text{C}$. Este resultado podría ser debido a un exceso de oxígeno (deficiencia de cationes) en el material original [ref. 11].

III. DATOS DEL OXIDO DE NIQUEL CON IONES INTERCALADOS

A. Voltametría Cíclica y Transmitancia "In-Situ"

Los efectos electrocrómicos aparecen progresivamente en las películas de óxido de níquel durante los ciclos potenciodinámicos en electrolito líquido de KOH; sin embargo el electrocromismo también puede inducirse aplicando una corriente catódica constante como se discutirá posteriormente. Para las medidas electroquímicas se usó un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE). También se utilizó agua triplemente destilada así como reagentes químicamente puros. Las medidas de voltametría se realizaron con un potentiostato PAR 173 asociado con Programador Universal PAR 175. Los datos se registraron por medio de un registrador x -y.

La transmisión óptica fue seguida "in situ" usando como fuentes luminosas una lámpara halógena de tungsteno ó un laser de He-Ne. Todos los valores de transmitancia "in situ" son referidos al sistema (celda + electrolito + muestra), considerando como 100% el valor asociado con el sistema (celda + electrolito).

La figura 14 muestra curvas de voltametría cíclica (parte inferior) así como datos de transmitancia "in-situ" (parte superior) para una muestra de óxido de níquel de 0.1 μm de espesor. En la dirección positiva del barrido (DPB) se puede observar una región de corriente anódica sin estructura de "pico" seguido por un pico anódico; también está presente la reacción de la evolución de oxígeno (REO). En el barrido en la dirección negativa (DNB), el pico catódico es seguido por una región catódica de corriente sin estructura. En voltametría cíclica las regiones sin estructura de pico se asocian a valores altos de resistencia y capacidad del electrodo de trabajo (WE). En primera aproximación se calculó que la capacidad es del orden de 2 mFCm^{-2} . A medida que el número de

ciclos aumenta tanto la carga anódica (Q_a) así como la carga catódica (Q_c) se incrementan, hecho que puede atribuirse a la transformación de la película original NiO_x en otra de estructura desconocida que puede representarse como NiO_xH_y .

Después de unos 200 ciclos no se observó variación en los voltamogramas. La relación entre los cargas anódicas y catódicas también cambia. En el primer ciclo, $Q_a/Q_c \approx 1.01$; para el ciclo 10, $Q_a/Q_c \approx 1.3$; y para el ciclo 200, $Q_a/Q_c \approx 1.4$, demostrando el comportamiento catalítico de las especies oxidadas para el REO.

De las medidas de transmitancia se puede observar algunos detalles. En primer lugar, se puede observar que el electrocromismo de la película original NiO_x aumenta apreciablemente conforme aumenta el número de ciclos, pasando desde un $T=6\%$ hasta $T=25\%$ que corresponde al estado estabilizado. En segundo lugar, para cada ciclo, puede observarse que cuando la corriente es anódica, la transmitancia empieza a decrecer, mostrando que incluso en la región sin estructura ocurre efecto electrocromático. Cuando la corriente es catódica, la transmitancia comienza a aumentar y obtiene su máximo valor cuando se alcanza el valor del potencial más negativo del voltamograma.

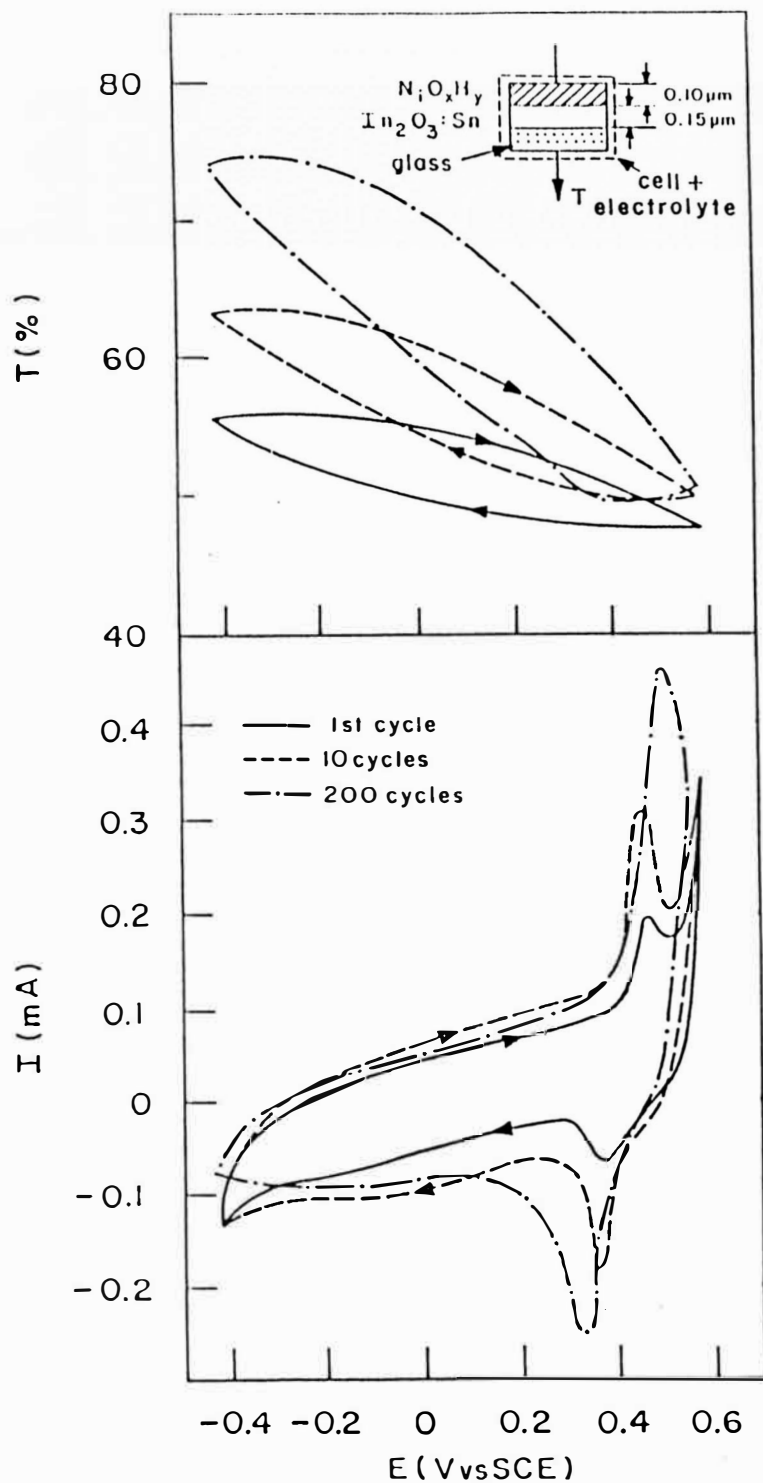


Fig. 14 Evolución de la voltametría cíclica con la intercalación de iones (parte inferior) y la transmitancia correspondiente (parte superior) de una muestra de óxido de níquel de $0.1 \mu\text{m}$ de espesor. Electrolito: 1 M KOH. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Área geométrica de la muestra: 2.2 cm^2 .

Efectos similares a los discutidos también puede observarse en la Fig. 15 en donde se ha variado el valor límite del potencial en la región positiva, E_a . La carga anódica total (Q_a) y la catódica (Q_c) que interviene en cada voltamograma aumenta con el desplazamiento de E_a hacia valores más positivos y como consecuencia diferentes valores de T_{max} (variación máxima de la transmisión durante un ciclo) se obtienen a partir de las curvas de transmisión (Fig. 15 a). Existe una relación lineal entre la carga catódica y T_{max} , tal como lo muestra la Fig. 16. Esta figura también muestra el comportamiento de T_{max} para diferentes velocidades de barrido.

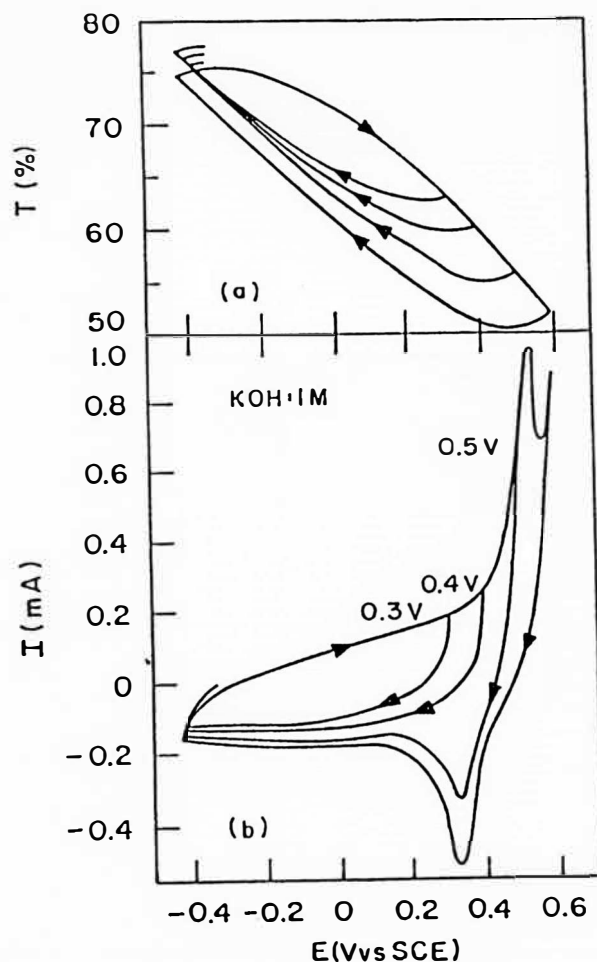


Fig. 15 Curvas de voltametría cíclica (b) y la transmitancia correspondiente (a) para diferentes límites superiores del potencial. La muestra, y el procedimiento experimental, en este caso es igual al caso de la fig. 14.

La cantidad de carga en el proceso electrocromico, así como tambien los voltamogramas y la transmisión, dependen de la velocidad de barrido, v . La tabla 1 presenta valores de las cargas anódicas y catódicas para diferentes velocidades de barrido. Se puede observar que los valores más altos de carga se asocian a menores velocidades v .

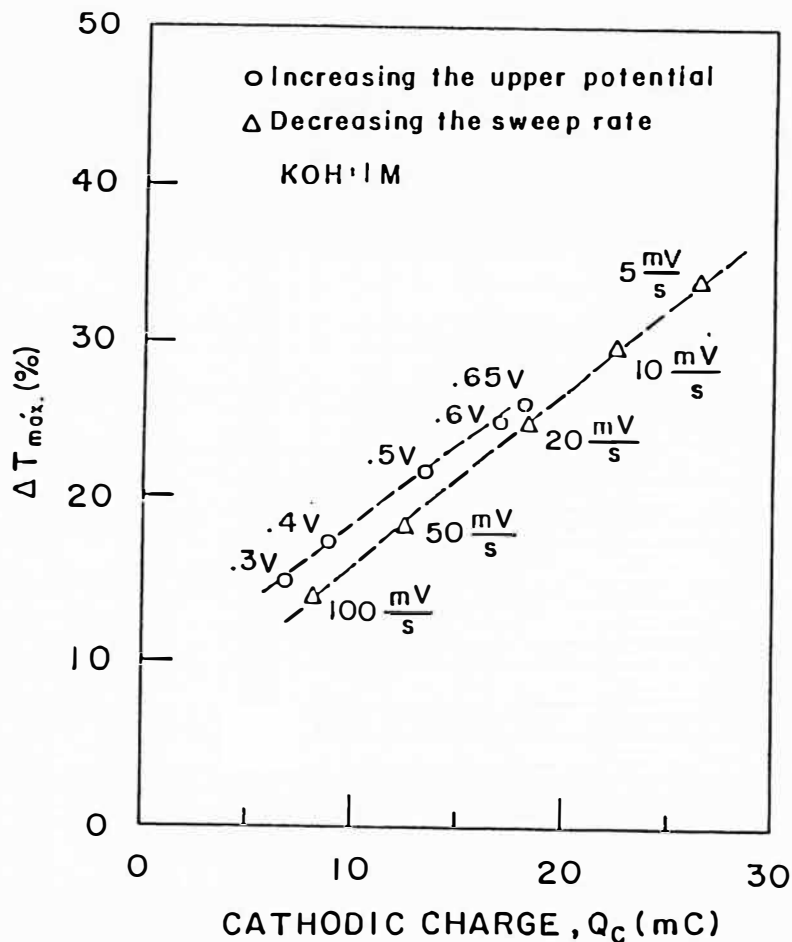


Fig. 16 Diferencia de transmitancia entre los estados completamente transparente y coloreado versus la carga catódica para diferentes velocidades de barrido (ΔT) y diferentes límites de potencial (θ). Las velocidades de barrido se determinaron en un rango del voltaje entre -0.4 y 0.6 V (vs. SCE) y el límite del potencial se varió a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} . Las condiciones de la muestra fue la misma que en la fig. 14.

A fin de investigar la influencia de $[\text{OH}^-]$ en la respuesta electroquímica/electrocromática de las películas de NiO_xH_y , se hicieron análisis de la voltametría y de la transmitancia con y sin agitación de la solución electrolítica para bajas concentraciones de OH^- (pH=11). Con el objeto de mantener la fuerza iónica (por consiguiente la conductividad iónica del electrolito) se añadió al electrolito, K_2SO_4 . La Fig. 17 muestra los resultados de la voltametría en la parte inferior y transmitancia en la parte superior. Las curvas de trazo entrecortado de la Fig. 17 (solución sin agitación) muestra dos ondulaciones en el voltamograma (tanto en la dirección anódica como catódica) que se asocian con dos velocidades diferentes de coloración en la curva de transmitancia. También, los límites del potencial anódico para obtener variaciones máximas de transmisión es significativamente mayor respecto al caso de electrolitos más alcalinos. Cuando el electrolito se agitó, tanto las curvas voltamétricas así como las de transmisión se comportan de una manera distinta: en el ciclo anódico, cuando $E=0.6$ V se llega a una corriente constante que luego se incrementa para $E > 1.0$ V. Todo el rango de corriente anódica produce electrocromismo (parte superior de la Fig. 17). Sin embargo, cuando el barrido cambia de dirección, empieza a ponerse transparente la muestra solo cuando se llega a valores de $E < 0.6$ V y esto sucede casi independientemente de si se agita o no el electrolito y además en el mismo rango de potencial que para el caso de electrolitos más alcalinos (esto es pH \sim 13-14). Por consiguiente uno puede concluir que el proceso de coloración está fuertemente influenciado por el pH de la interface película/electrolito, en cambio el proceso de decoloración es independiente de este parámetro.

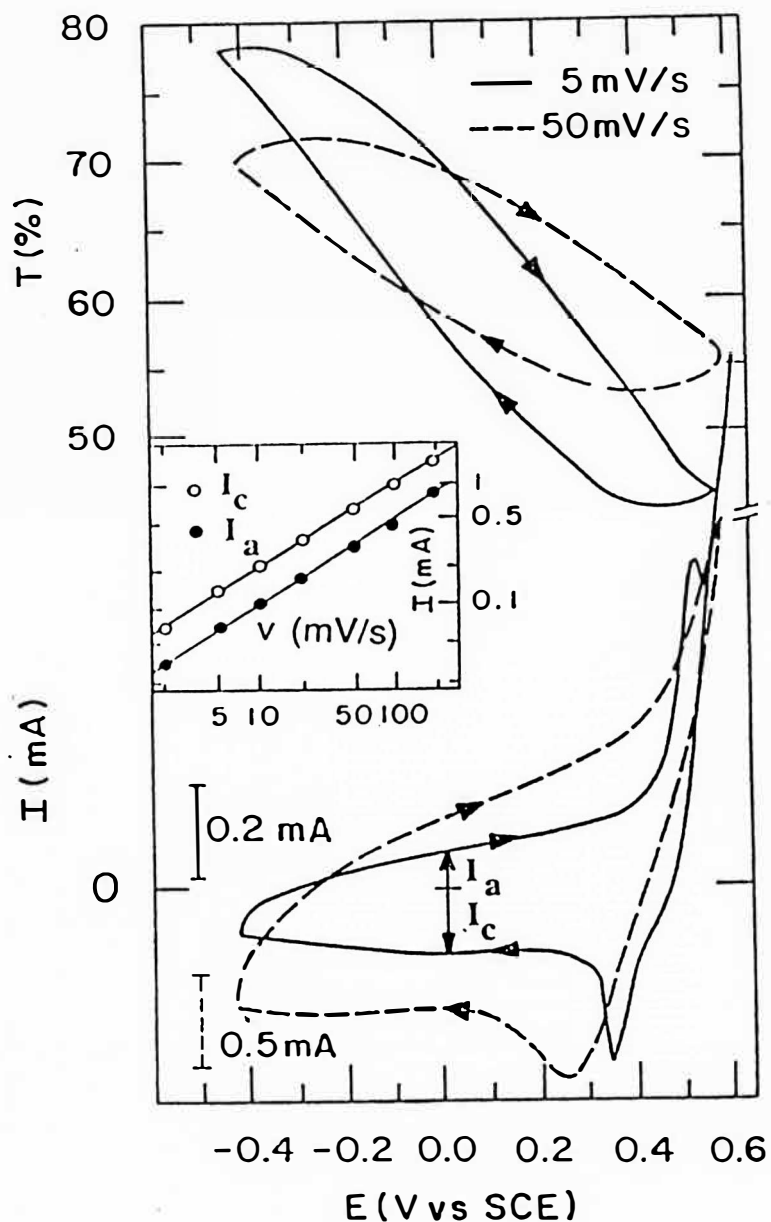


Fig. 17 Curvas de voltametría cíclica (inferior) para diferentes velocidades de barrido v y transmitancia correspondiente (superior). La figura interna muestra el comportamiento de I_e y I_a con la velocidad de barrido I_c y I_a son definidos en la figura. La muestra es la misma a la que corresponde en la fig. 14.

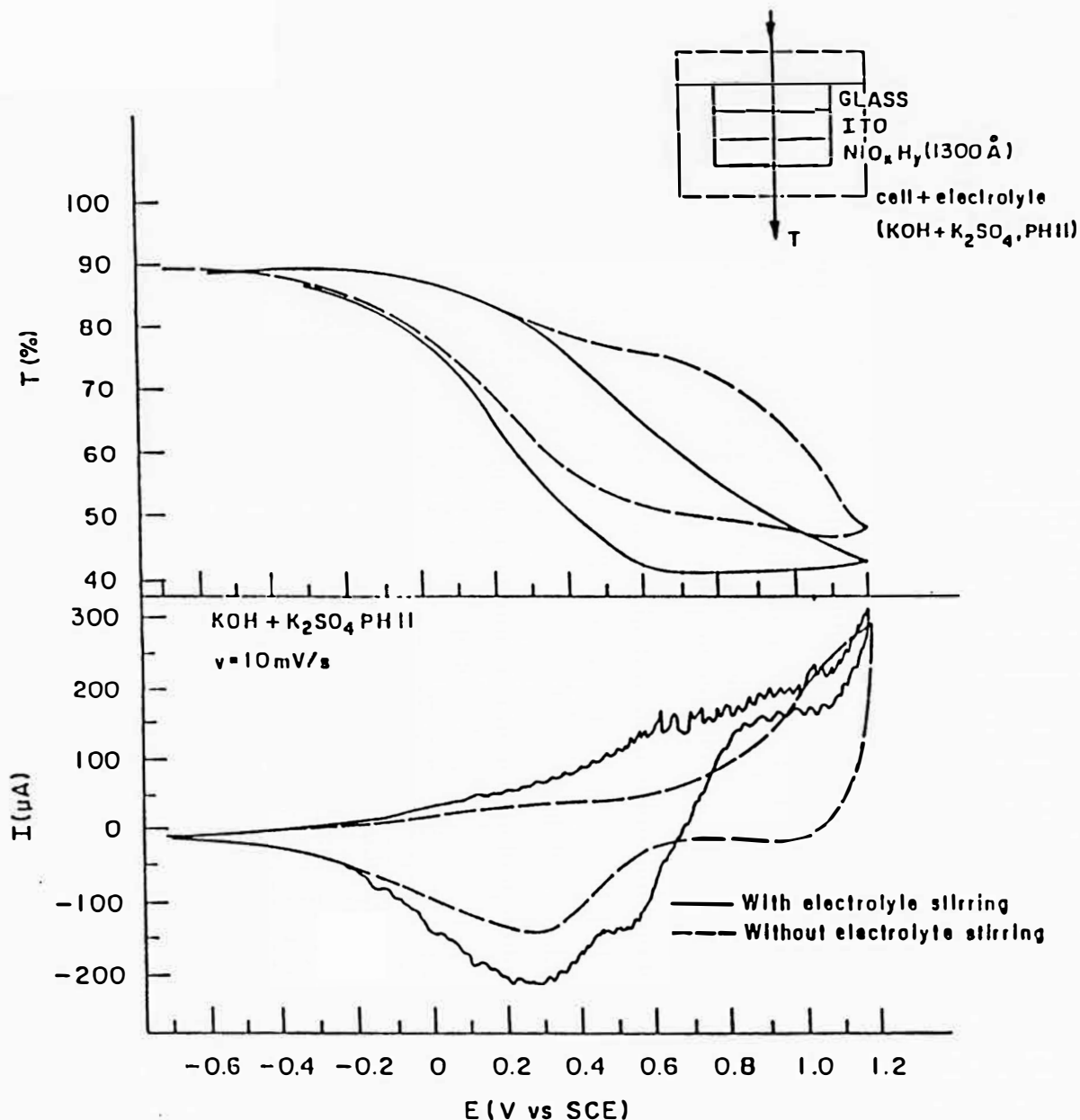


Fig. 18 Datos de los voltamogramas (curvas en la parte inferior) y transmitancia (parte superior) de una película de óxido de níquel en un electrolito agitado y sin agitación (pH=11). La muestra esquematizada se muestra en la figura.

B. Cronoamperometría

Esta técnica de "pulso" de potencial se utilizó "in-situ" con la medida de transmitancia a 632.8 nm de longitud de onda utilizando un haz de laser de He-Ne. La instrumentación usada fue la misma que la utilizada para la voltametría. La Fig. 18a muestra la variación de la transmitancia cuando son aplicados potenciales constantes de $\pm 0.7V$ (V_s SCE) a una película de $0.1 \mu m$ de espesor de $NiO_x.H_y$ inmerso en un electrolito de 1M KOH. Se encontró que el tiempo de respuesta para el decoloro fue de aproximadamente 10 s, siendo el tiempo de coloreo significativamente mayor. Las curvas cronoamperometricas (Fig. 18b) muestra que después de aplicar el pulso de potencial, la corriente transitoria decae hasta arriar a un estado de corriente estacionario. Esta corriente de estado estacionario está asociado a la evolución de oxígeno el cual ocurre cuando $E = +0.7 V$ vs SCE.

La Fig. 19 muestra la variación de la transmitancia máxima cuando el pulso de potencial se aplica a la muestra, tanto al proceso de coloreo como al de decoloro, para diferentes pH del electrolito, específicamente 9, 11 y 13. De los resultados podemos obtener algunas conclusiones importantes:

- * El proceso de coloración se hace más rápido a medida que la concentración de OH^- se incrementa.
- * El proceso de decoloración no es afectado en forma significativa por la concentración de OH^- .
- * En general el proceso de decoloración es más rápido que el proceso de coloración.

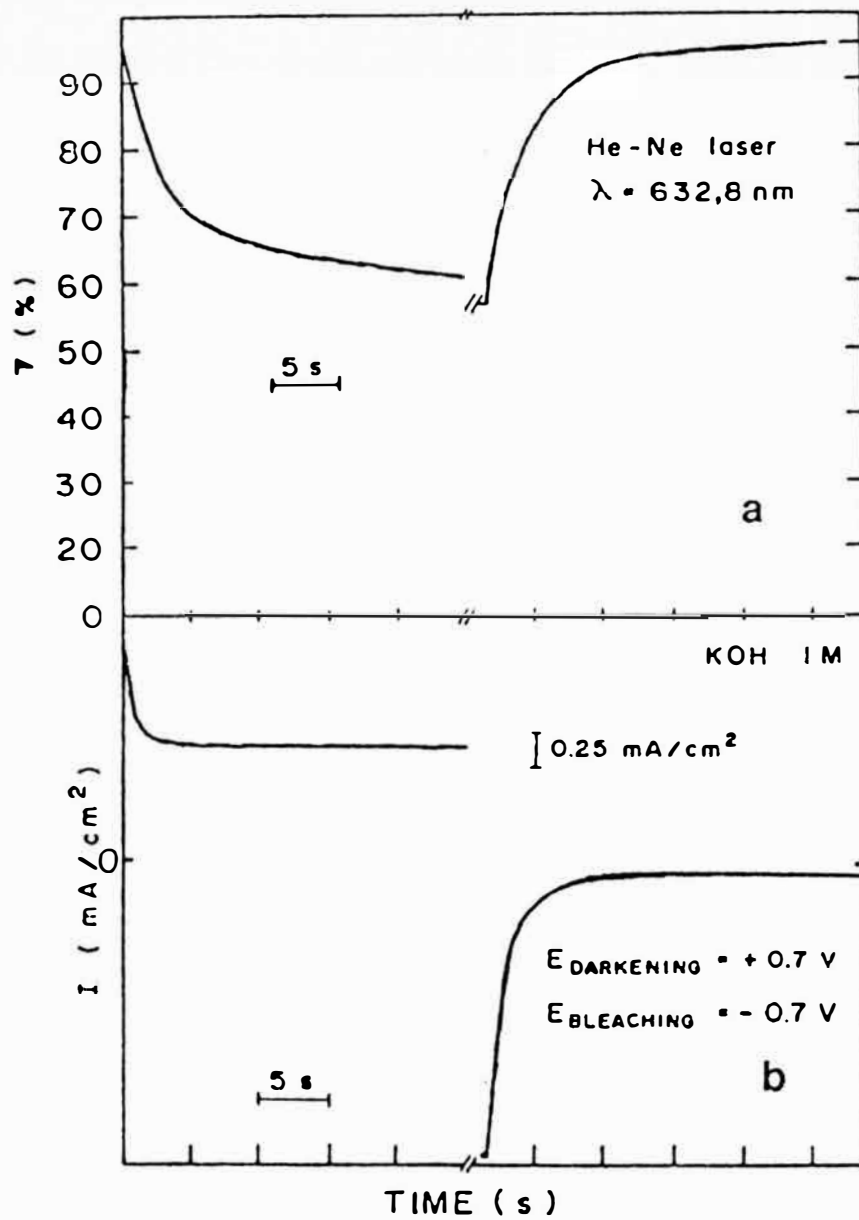


Fig. 18 Transmitancia de un haz laser (a) y curvas cronoamperometricas (b) para una película de óxido de níquel de $0.1 \mu\text{m}$ de espesor.

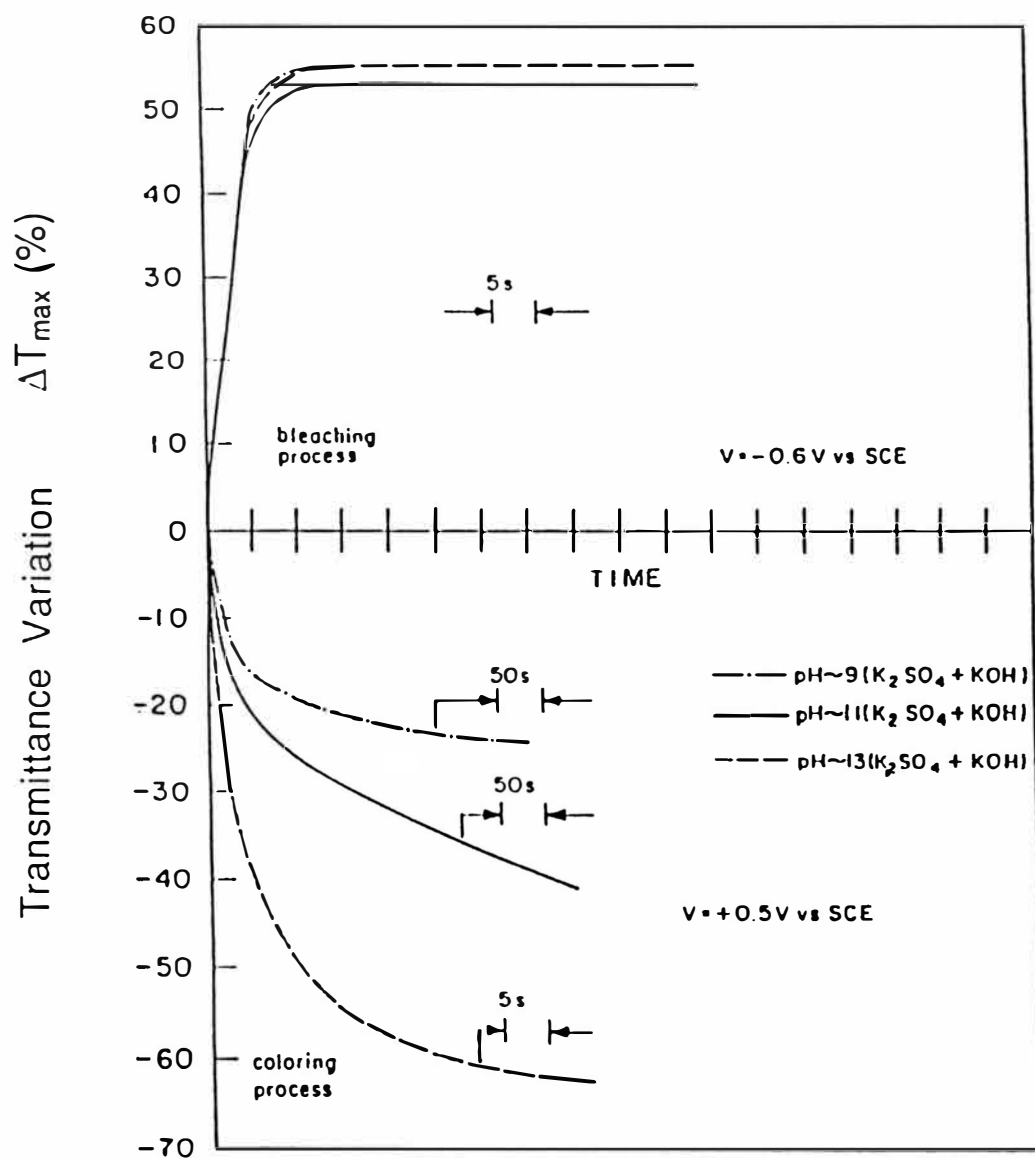


Fig. 19 Time dependence of the transmittance of a nickel-oxide-based sputtered film in different electrolytes, after an anodic potential step (lower curves, referring to colouration) and after a cathodic potential step (upper curves, referring to bleaching).

C. Esfuerzo Mecánico Y Electrochromismo

El esfuerzo mecánico se midió durante el ciclo electroquímico de las películas de NiO_xH_y depositadas sobre los substratos de ITO-vidrio. Estas medidas "in-situ" de la voltametría, transmitancia y esfuerzo se realizaron con el arreglo experimental mostrado en la Fig. 20. Esencialmente un haz de laser He-Ne ($\lambda = 632.8\text{nm}$) se envió a través de un desdoblador de haz hacia la parte inferior del substrato de vidrio, de $22 \times 3 \times 0.15 \text{ mm}^3$, recubierto de las películas. El substrato fue rigidamente fijado en su parte superior, sobre el nivel del electrolito, sirviendo en el sistema como el electrodo de trabajo. La evolución del esfuerzo mecánico en la película, como producto de la inserción y extracción de iones, produce la flexión del substrato desviando la dirección del haz de laser reflejado. La magnitud de la deflexión del haz es registrado por un detector de posición.

La Fig. 21 muestra los datos tomados durante los ciclos potenciostáticos entre -0.8V y $+0.6\text{V}$ vs SCE de una película de NiO_xH_y cuyo espesor es $0.1 \mu\text{m}$. Las mediciones se iniciaron con una muestra directamente extraída de la cámara de deposición y con el potencial 0.2V correspondiente al potencial de circuito abierto, y el barrido inicial fue anódico. Las curvas en la Fig. 21 corresponden a los dos primeros ciclos así como también a la situación de estabilidad alcanzada después de 50 ciclos. Se puede observar que el esfuerzo varía durante cada ciclo, junto a un incremento tanto de la variación de transmisión como de las cargas anódicas y catódicas involucradas en cada ciclo.

La Fig. 21a muestra los valores de la densidad de corriente. Durante los primeros ciclos se producen reacciones electroquímicas irreversibles evidenciadas por el desbalance de carga durante las excursiones anódicas y catódicas. La inserción de cargas no reversibles corresponde a un $\sim 5\%$ de incremento del número total de átomos de Ni en la película. Este valor estimado se obtiene considerando que la reacción electroquímica corresponde a una inserción (extracción) simultánea de iones y electrones, que los iones son cationes monovalentes y que el NiO tiene un volumen molecular aproximado de 6×10^{22} moléculas/cm³ [ref. 12].

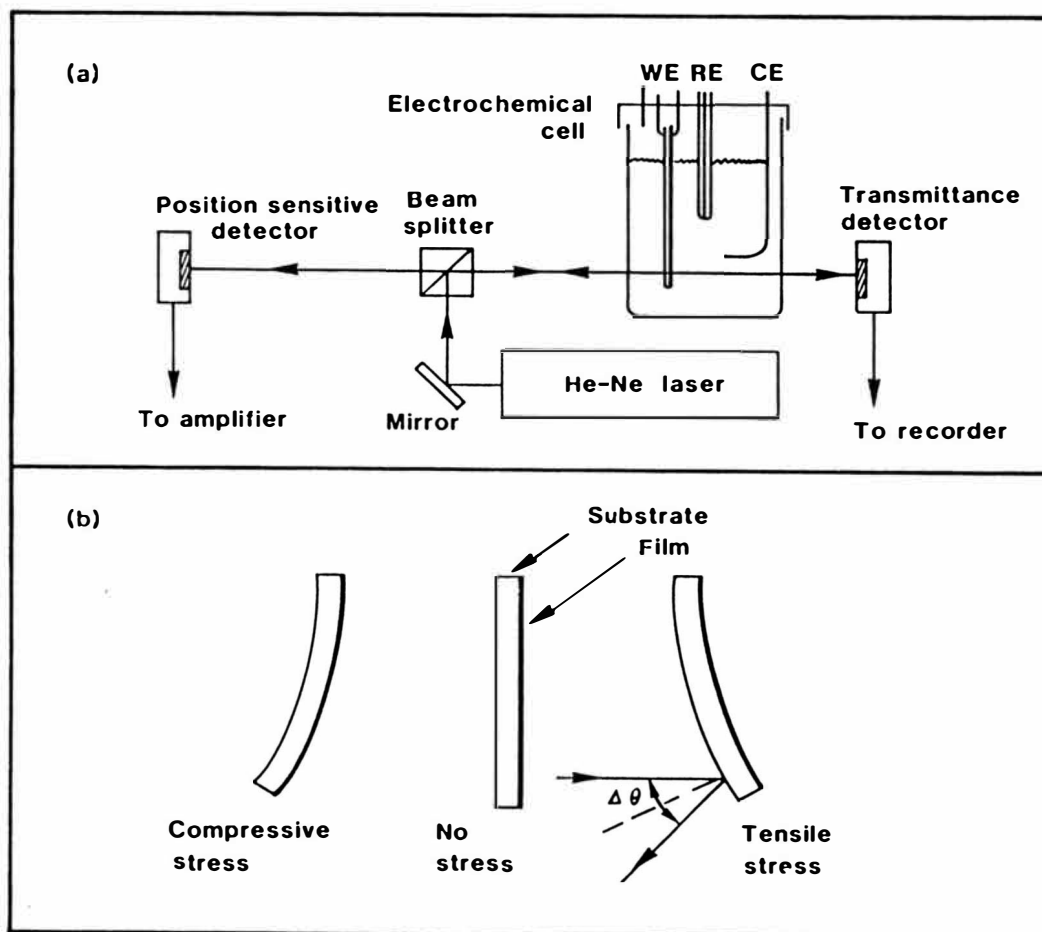


Fig. 20 La parte superior muestra el arreglo experimental para la medición "in-situ" de las propiedades mecánicas, ópticas y electroquímicas para una muestra de óxido de níquel (electrodo de trabajo, WE) ubicado en una celda electroquímica que contiene un contra electrodo de Pt (CE) y un electrodo de referencia, SCE, (RE). Los haces de laser reflejado y transmitido son detectados con un detector de posición y otro de intensidad respectivamente. Los diferentes componentes se encuentran montados en un banco óptico. La parte inferior de la figura indica las formas que adoptaría una muestra cuando el "stress" mecánico de la película es compresivo, cero, y tensional. El ángulo total de deflección se denota por θ .

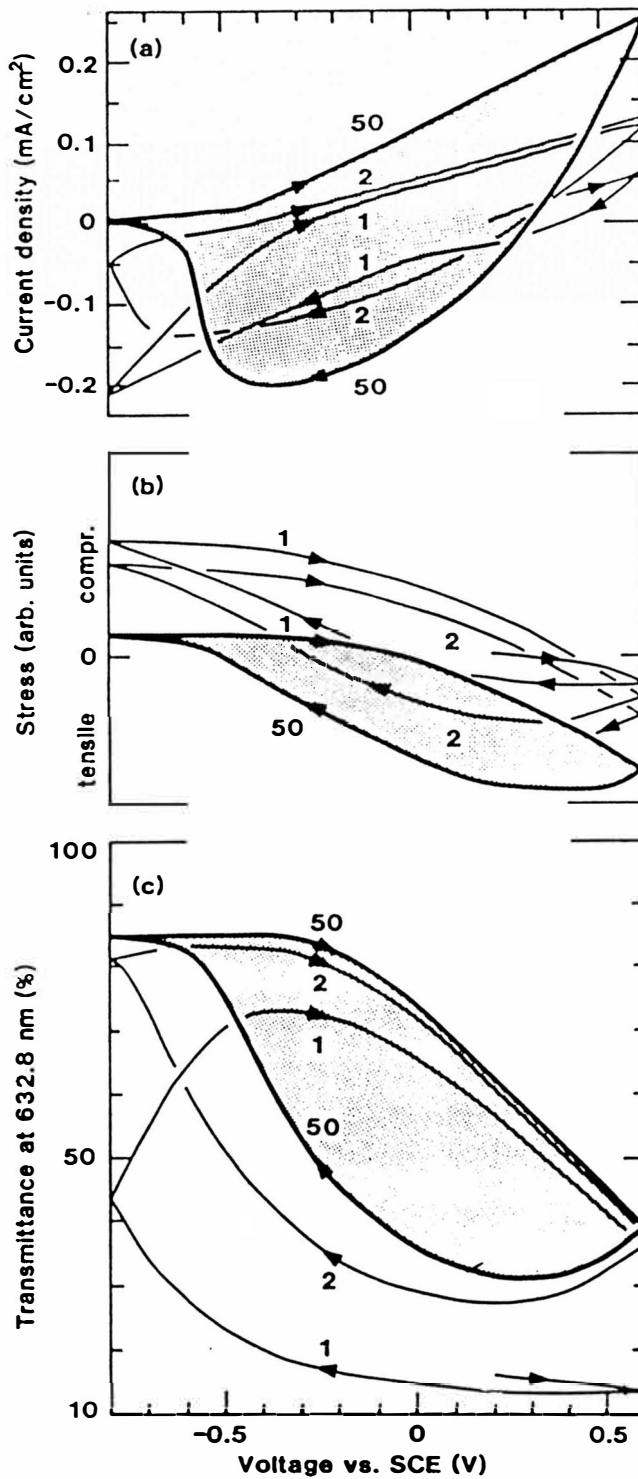


Fig. 21 Densidad de corriente, esfuerzo mecánico y transmittancia a 632.8 nm durante ciclos termodinámicos de una muestra de óxido de níquel de 0.2 μm de espesor, usando el arreglo experimental de la fig. 20. El número de ciclos se indica y las flechas señalan la dirección del barrido del potencial. La región pintada indica las condiciones estables, alcanzadas después de 50 ciclos.

La Fig. 21b muestra la evolución del esfuerzo durante el tratamiento potenciometrico. El nivel de esfuerzo cero en la película $N_iO_xH_y$ se determinó midiendo en "ex-situ" el radio de curvatura de las muestras donde solo estaba recubierto de ITO así como también con substratos recubiertos de N_iO_x . Se encontró que todas las películas estaban en estado de compresión. La situación de esfuerzo interno fue aproximadamente el mismo para los substratos recubiertos solo con ITO y aquellos recubiertos con ITO y N_iO_x . Este estado se asumió que corresponde al esfuerzo interno cero para la película $N_iO_xH_y$, y la evolución de los estados de tensión y compresión fueron determinados por el incremento ó la disminución del radio de curvatura. Se puede observar en la Fig. 21b que el esfuerzo interno va quedando progresivamente más "tenso" con el incremento de ciclos. Cuando el potencial es negativo las películas de $N_iO_xH_y$ están en un estado de compresión, que es una evidencia de la inserción de iones; el potencial positivo corresponde al estado de tensión, indicando la extracción de iones.

La Fig. 21c muestra la evolución de la transmitancia para una longitud de onda de 632.8 nm. La película virgen posee una baja transmitancia. El tratamiento electroquímico mostró que para obtener un electrocromismo estable se necesita por lo menos 50 ciclos voltametricos. Los valores de la transmitancia para los potenciales -0.8V y +0.6V fueron 85% y 40% respectivamente.

Dos experimentos adicionales, complementarios al estudio del esfuerzo mecánico discutido, se realizaron con el objeto de identificar el ion que participa en el proceso de inserción/extracción. En el primero de ellos, la muestra de N_iO_x se recubrió por "sputtering" con una película de Pd cuyo espesor fue $\sim 0.1 \mu\text{m}$ y luego se la sometió a ciclos potenciostáticos. En este experimento el electrocromismo se estudió haciendo incidir el haz de laser en la parte no recubierta del substrato. Se encontró que la muestra mostró un comportamiento electrocromico similar a aquellos sin recubrimiento de paladio. También en otro experimento se logró hacer transparente la muestra original de N_iO_x recubierto de paladio simplemente ubicándolo en una cámara de vacío en el cual posteriormente se introdujo gas de hidrógeno. Sin embargo, en este último experimento no fue posible oscurecer nuevamente el material. Como el Pd es un material que posee una propiedad conocida como es el de "filtrar" protones estos resultados evidencian que el protón es el constituyente básico de las especies móviles durante el electrocromismo.

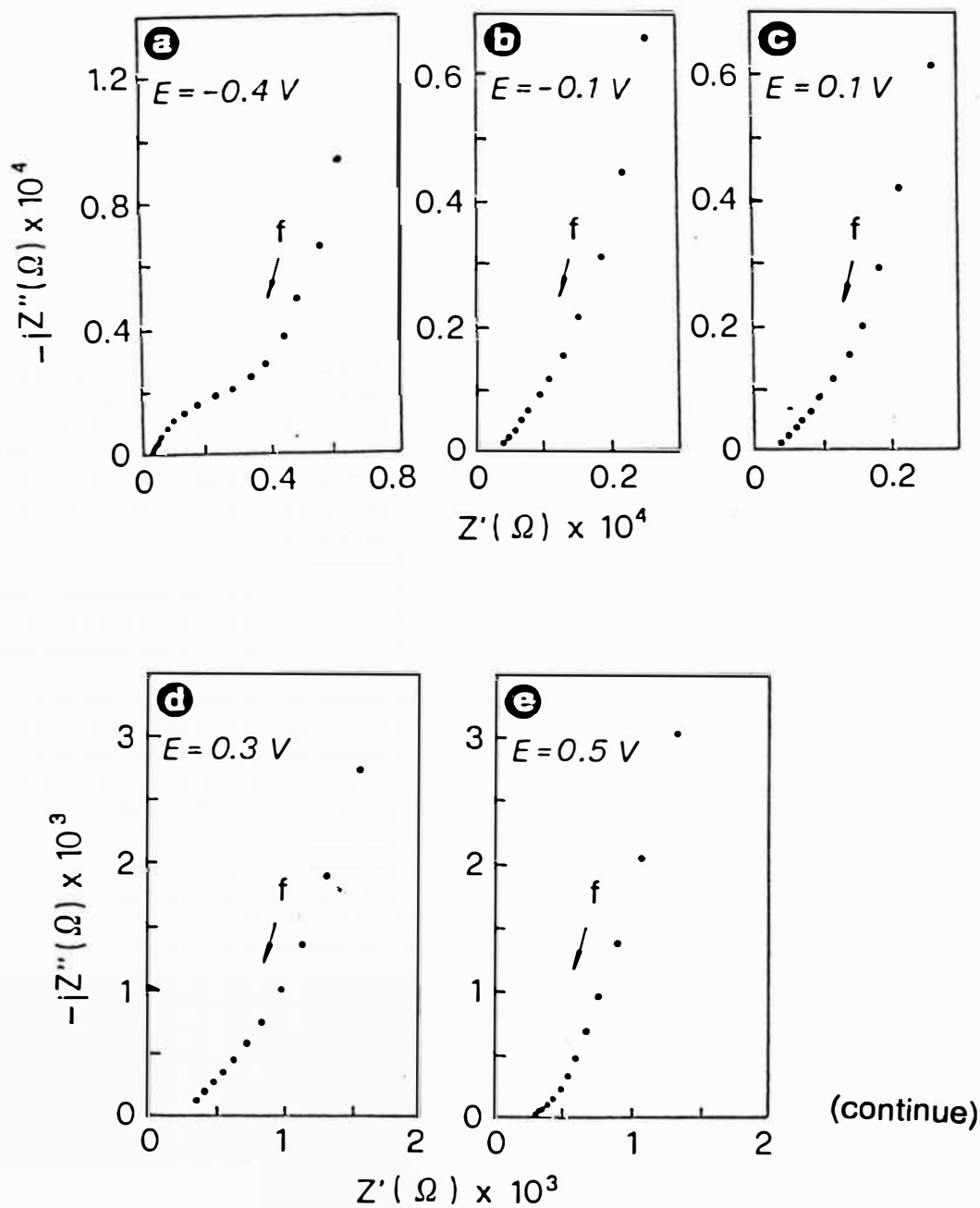
Algunas conclusiones se pueden obtener de los datos, tal como se resume

- * Los iones se insertan dentro de la película en el ciclo catódico. Esto produce un incremento del volumen de la película, produciendo una compresión mecánica en el recubrimiento electrocrómico. En el ciclo anódico, los iones son extraídos de la película y la película experimenta un efecto de tensión mecánica.
- * Los primeros ciclos no son completamente reversibles. Por consiguiente existe una cantidad neta de iones que se incorporan a la película.
- * El estado electrocrómicamente estable corresponde a la inserción/extracción de iones en forma reversible en cada ciclo.
- * Los experimentos muestran una evidencia concluyente que los iones móviles son los protones.

Estos resultados prueban que las películas electrocrómicas a base de óxido de níquel pueden ser adecuadamente representados por NiO_xH_y .

D. Espectroscopia de Impedancia ac

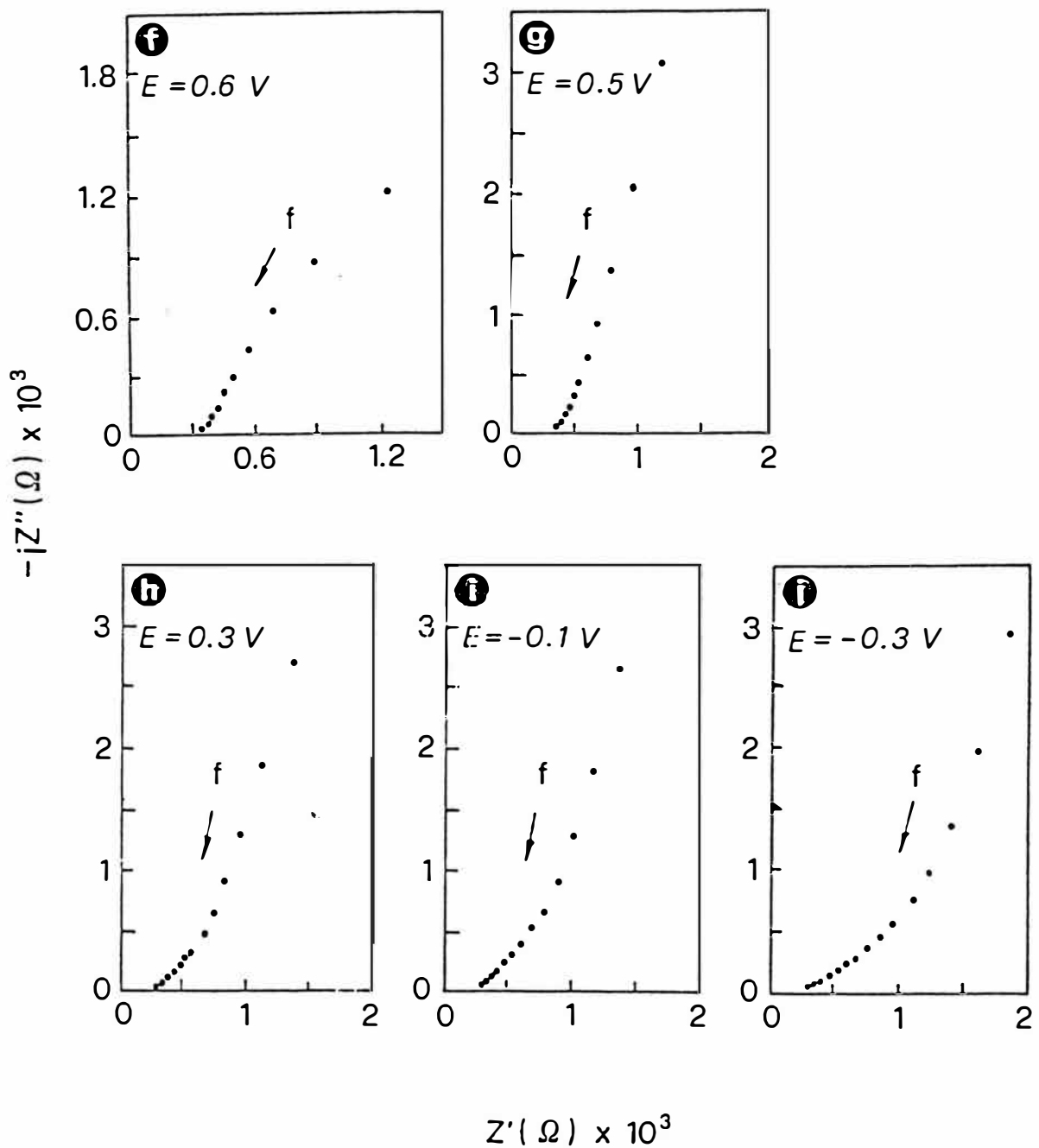
La espectroscopia de impedancia se realizó con un equipo analizador de frecuencia Solartron modelo 1250 conectado con una interface electroquímica Solartron modelo 1286. Las medidas se realizaron en el rango de frecuencia entre 65 kHz - 6.5 MHz. Las figuras 22a - 22j presentan las componentes real (z' - horizontal) e imaginaria (z'' -vertical) del plano complejo de la impedancia total del circuito para cada frecuencia $f = \omega/2\pi$. Esas figuras representan la respuesta de la interface NiO_xH_y /electrolito bajo condiciones de estabilidad a diferentes potenciales. Para $E = -0.4V$, la película está en su estado transparente; para altas frecuencias, el resultado muestra un semicírculo; para frecuencias intermedias el resultado es una línea recta cuya pendiente es 45° , y para bajas frecuencias es una recta paralela al eje imaginario. A medida que el potencial se mueve hacia valores más positivos (y la muestra progresivamente se va oscureciendo, figs. 22b - 22f) el semicírculo a altas frecuencias decrece y el comportamiento lineal se va haciendo predominante con una pendiente mayor de 45° para las frecuencias intermedias. Cuando el potencial varía hacia los valores negativos la impedancia adquiere un comportamiento opuesto: la pendiente de la línea recta a frecuencias intermedias se acerca a 45° y el semicírculo reaparece.



(continue)

Fig. 22 Impedancia compleja $z' + iz''$ para diferentes valores del potencial aplicado E . La muestra de óxido de níquel tuvo un espesor de $0.1 \mu\text{m}$. Electrolito: 1 M KOH . Area de la muestra: 0.6 cm^2 . Las partes (a)-(f) se refieren cuando los potenciales aumentan; las partes (g)-(j) cuando decrecen los potenciales.

(continued from previous page)



Es un hecho conocido que una interface electroquímica donde ocurre una transferencia electrónica simple puede representarse adecuadamente por un circuito equivalente RC conocido como el circuito de Randles [ref. 13]. Sin embargo, cuando se usa

un electrodo en donde se encuentra involucrada una película delgada, como es en el presente caso, el circuito clásico de Randles debe ser modificado. Básicamente se modifica la denominada impedancia de Warburg, Z_w , el cual adopta una expresión más general en donde se toma en consideración tanto la capacidad límite C_L como el espesor d de la película. Esta formulación general fue desarrollada por Ho et. al [ref. 14] para el caso de la película de WO_3 .

Para el caso de las películas de óxido de níquel producido por "sputtering", Nilson and Niklasson [ref. 15] encontraron que el estado transparente posee una resistencia eléctrica mayor entre 3 a 4 órdenes de magnitud respecto al estado coloreado, indicando que el estado transparente es un material altamente aislante. Este resultado puede hacer prohibitivo la aplicación del modelo de Ho para el presente caso, ya que esta formulación asume que la película es un material buen conductor.

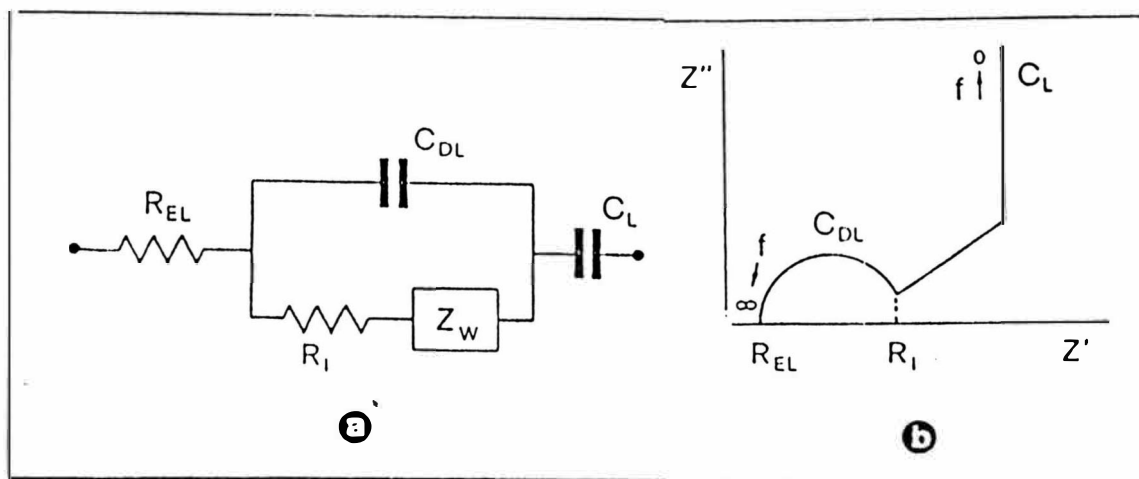


Fig. 23 (a) Circuito modificado de Randles para un electrodo con película delgada. (b) Respuesta del circuito (a) en el plano complejo.

Sin embargo, los resultados experimentales del presente caso también podría ser discutida en base al circuito modificado de Randles de la Fig. 23a, en donde se ha agregado una capacidad límite C_L , el cual toma en consideración los llamados "efectos de longitud finita", o sea el hecho de que para frecuencias

muy bajas el espesor de la película induce efectos capacitivos, y por lo tanto la suposición de la difusión iónica semi-infinita deja de ser válida. En este circuito Z_w es la impedancia de Warburg que toma en cuenta solo los efectos de difusión semejante al caso de reacciones donde ocurre una transferencia simple de electrones; R_1 es la resistencia interfacial ligada a la resistencia electrónica de la película y/o la resistencia de la transferencia de carga; C_{DL} es la capacitancia de doble capa; y R_{EL} representa la resistencia del electrolito entre el electrodo bajo estudio y el contraelectrodo.

La Fig. 23b muestra la respuesta de impedancia compleja del circuito mostrado en la Fig. 23a. Se puede observar que a partir de las altas frecuencias a las bajas frecuencias hay un semicírculo (que corresponde a la combinación en paralelo R_1-C_{DL}); luego una línea recta de 45° de pendiente (debido a la difusión), y finalmente a muy bajas frecuencias la línea recta se desvía adoptando una dirección paralela al eje imaginario (debido a los efectos capacitivos).

De esta manera los elementos del circuito podrían ser directamente extraídos de los datos experimentales como se discutirá a continuación.

Los parámetros del circuito del presente sistema, i.e. $N_iO_xH_y/KOH$, fueron extraídos de los datos experimentales de las medidas de impedancia mostrados en la Fig. 22 por medio de un ajuste no lineal mediante un software adaptado del código original EQUIVCT de Boukamp [ref. 16]. Las desviaciones entre los datos experimentales y los datos de ajuste fue alrededor de 5% lo cual se asumió como satisfactorio para confirmar la validez del proceso de ajuste seleccionado. Sobre esta base, se determinó los parámetros del circuito para cada potencial aplicado. La Fig. 24 muestra los datos para los distintos elementos del circuito a cada potencial aplicado.

Puede observarse en la Fig. 24a que la resistencia interfacial R_1 posee valores muy grandes para los potenciales negativos (estado transparente). Esos valores disminuyen cuando el potencial adopta valores más positivos (estado coloreado). Este resultado es coherente con los obtenidos por Nilson y Niklsson [ref. 15] en donde la conductividad electrónica de las películas de $N_iO_xH_y$ aumenta significativamente cuando pasa del estado transparente al estado coloreado. Este incremento es por lo menos en tres órdenes de magnitud.

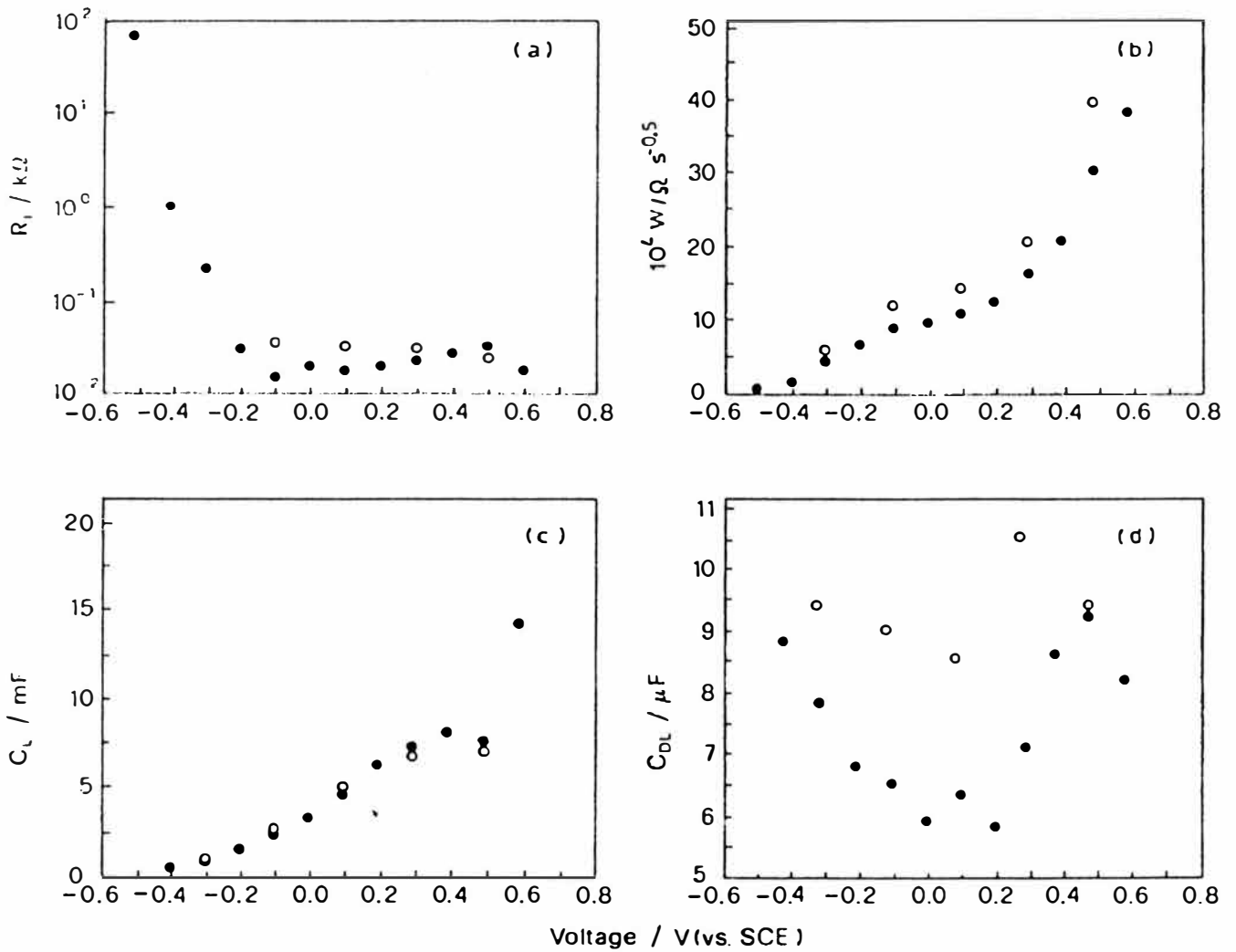


Fig. 24 Valores de los elementos del circuito vs. el potencial aplicado. (a) Resistencia interfacial R_1 ; (b) elemento de Warburg W ; (c) capacidad límite C_L ; (d) capacidad de doble capa C_{DL} . El circuito correspondiente se ilustra en la fig. 24(a). (.) Dirección positiva; (o) dirección negativa.

La Fig. 24b muestra que el elemento Warburg aumenta por lo menos en un orden de magnitud cuando el potencial va adquiriendo valores positivos. Como este elemento es inversamente proporcional al coeficiente de difusión iónico, este resultado indica que la movilidad de los iones disminuye durante el proceso de coloración.

La Fig. 24c revela que la capacidad límite C_L tiene un valor de $\sim 1 \text{ mFCm}^{-2}$ cuando el potencial es $\sim -0.5\text{V}$ (estado transparente), el cual es del mismo orden de magnitud del valor estimado por voltametría cíclica. Este elemento aumenta monótonicamente durante el proceso de coloración, indicando que los efectos capacitivos en la película son más significativos para el estado coloreado que para el estado transparente. Este resultado es consistente con los valores de la parte real de la capacitancia compleja (el estado coloreado posee una capacitancia de diez veces mayor que el estado transparente) obtenidos por Nilsson y Niklasson [ref.15].

El comportamiento de la capacidad de doble-capa C_{DL} (Fig. 24d) es algo complejo, probablemente debido a que se producen reacciones electroquímicas paralelas a la reacción electrocrómica, por ejemplo la reacción de la evolución de oxígeno.

De los resultados podemos señalar las siguientes conclusiones:

- * El estado coloreado posee una mayor conductividad eléctrica en por lo menos tres órdenes de magnitud respecto al estado transparente.
- * El estado transparente tiene una conductividad iónica (de protones) significativamente mayor que el estado oscuro.
- * Los efectos capacitivos son más pronunciados en el estado coloreado que en el estado transparente.

E. Propiedades Ópticas

Para este caso la intercalación de iones en NiO_x se llevó a cabo en una celda electroquímica en donde el electrodo de trabajo era una película de óxido de níquel de 4.25 cm^2 de área, y como contra electrodo una lámina de platino de 1.3 cm^2 . Se usó como electrolito KOH 1 M y entre los electrodos se conectó un galvanostato.

El experimento típicamente se realizó del siguiente modo: la muestra se ubicó en la celda y fue sometido a un número de ciclos electrocromáticos aplicando alternadamente $+0.1$ y -0.1 mA entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo. La polaridad se cambió cada 150 segundos, de modo que un ciclo completo duró 5 minutos. Al completarse un determinado número de ciclos, la muestra se retiró de la celda, se lavó con agua destilada, se secó con aire filtrado, y se ubicó en el espectrómetro para las medidas ópticas. Cuando estos se completaron, la muestra nuevamente se la colocó en la celda y fue sometido a nuevos ciclos. El experimento electroquímico se interrumpía cuando la muestra adquiría ya sea su estado transparente, ó su coloración parcial, ó el estado de completa coloración. Tanto la transmitancia T como la reflectancia R normales se midieron para el rango $0.35 < \lambda < 2.5 \mu\text{M}$ usando un espectrómetro de doble haz, específicamente un Beckman ACTA MVII ó un instrumento Perkin-Elmer Lambda 9.

La durabilidad de los recubrimientos electrocromáticos producidos bajo diferentes condiciones de deposición fueron probados sometiendo las películas a un número de ciclos electrocromáticos. Se encontró que las muestras de NiO_x producidas con una potencia de descarga $P > 20 \text{ w}$ y/o un espesor mayor de $0.2 \mu\text{m}$ experimentan una significativa degradación en sus propiedades ópticas y mecánicas después de 50 ciclos, mientras que las películas NiO_x preparadas con $P < 20 \text{ w}$, tanto sus propiedades ópticas así como las mecánicas fueron estables hasta más de 10^4 ciclos. Este efecto está probablemente relacionado con las diferentes formas que la fatiga mecánica, consecuencia de la expansión/contracción durante el proceso electrocromático, pueda afectar a las películas ya que estas poseen diferentes características de microestructura originadas por las diferencias en las condiciones de preparación. Sin embargo, no se tiene aún una explicación detallada de este comportamiento.

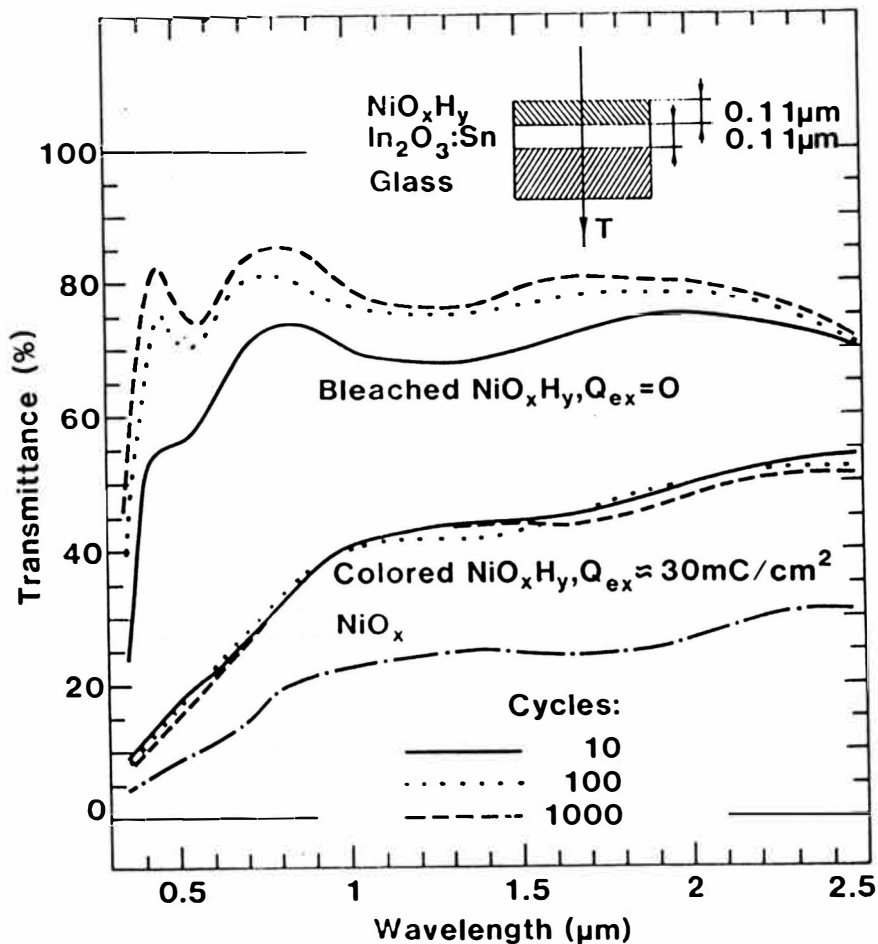


Fig. 25 Transmittancia normal espectral para una muestra de NiO_xH_y en sus estados transparente y coloreado. Los datos se muestran para diferentes cantidades de carga extraída por unidad de área Q_{ex} y para diferentes números de ciclos electrocrómicos. La curva inferior corresponde a NiO_x . La configuración de la muestra se esquematiza en la figura interna.

La Fig. 25 muestra la transmittancia para una muestra con una película de NiO_xH_y de 0.11 μm de espesor. La curva de más baja transmittancia corresponde a NiO_x previo a ser inmerso en el electrolito KOH. Se puede observar que la transmittancia permanece baja a través de todo el rango espectral. Las otras seis curvas corresponden a dos categorías: los tres con transmittancia mayor pertenecen al estado transparente NiO_xH_y con carga extraída por unidad de área, Q_{ex} igual cero, y las otras curvas en la parte media de la figura corresponde al estado

completamente coloreado con $Q_{ex}=30 \text{ mc/cm}^2$. Las curvas sólidas, de puntos y entre-cortados representan los datos cuando la muestra es sometida a 10 , 10^2 , 10^3 ciclos electrocromáticos respectivamente. La transparencia de la muestra es ya significativa después de 10 ciclos, con $T \sim 56\%$ para $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$. La transparencia aumenta aún más después de 10^2 ciclos y a menor grado después de 10^3 ciclos en donde T es 72% y 78% respectivamente, para $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$.

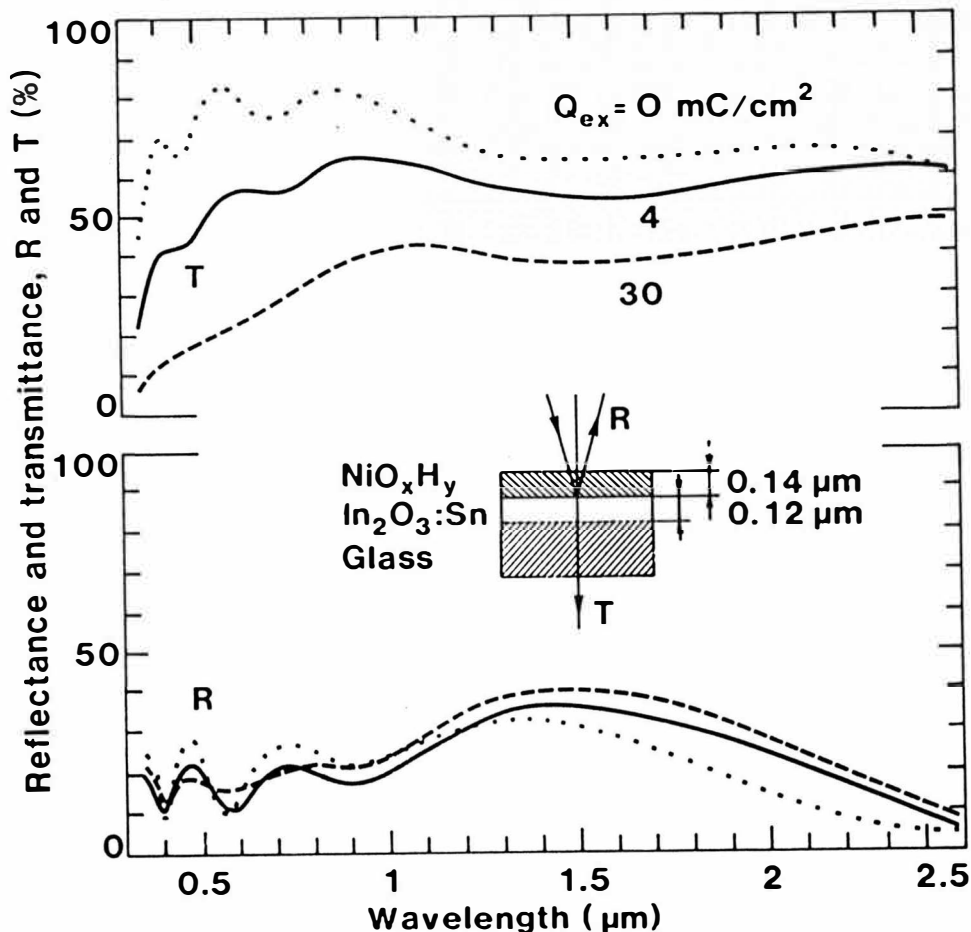


Fig. 26 Transmitancia normal espectral (parte superior) y reflectancia espectral con 10° de ángulo de incidencia (parte inferior) para una muestra de $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{H}_y$. Las curvas punteadas, sólidas y entre cortadas se refieren a diferentes cantidades de carga extraída por unidad de área Q_{ex} . La configuración de la muestra se muestra en la figura insertada.

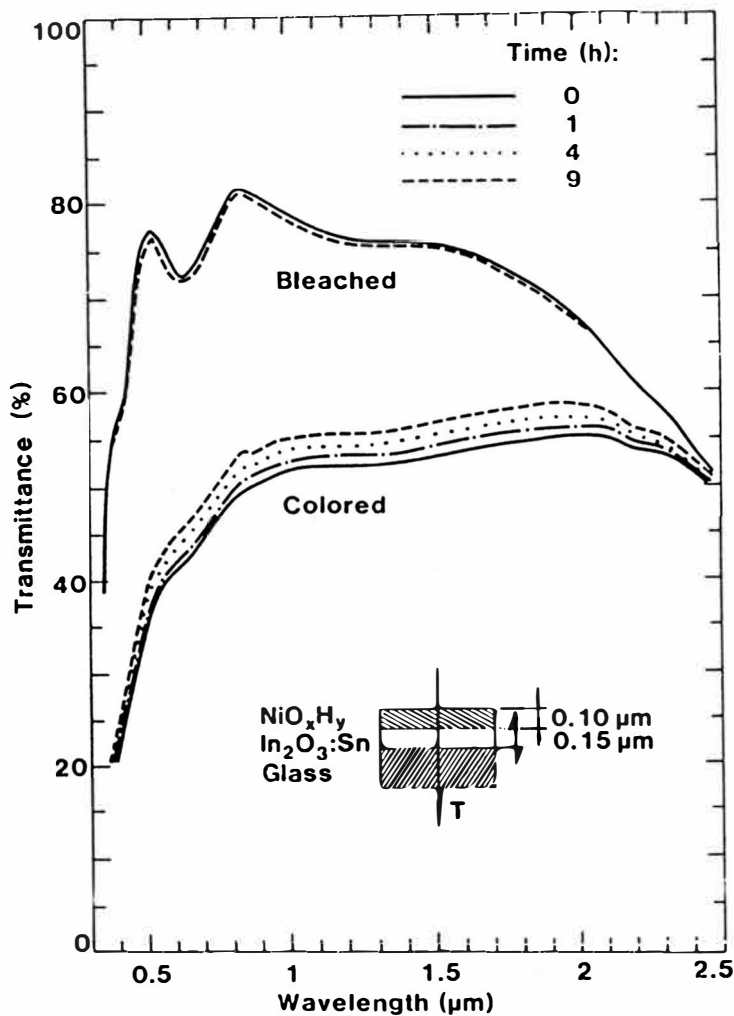


Fig. 27 Transmittancia normal espectral para una muestra electrocrómica de NiO_xH_y y en sus estados transparente y coloreado. Los datos que se muestran corresponden a diferentes tiempos despues de un decoloro ó coloreo inicial. La configuración de la muestra está esquematizada dentro de la figura.

Un incremento posterior de ciclos electrocrómicos no produjo prácticamente un mayor incremento de la transparencia. Las ondulaciones en las curvas de transmisión son los efectos de interferencia óptica. En el estado coloreado el espectro de transmittancia es casi el mismo independientemente del número de ciclos electrocrómicos a la que es sometido la muestra. En este caso T es ~16% para $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$.

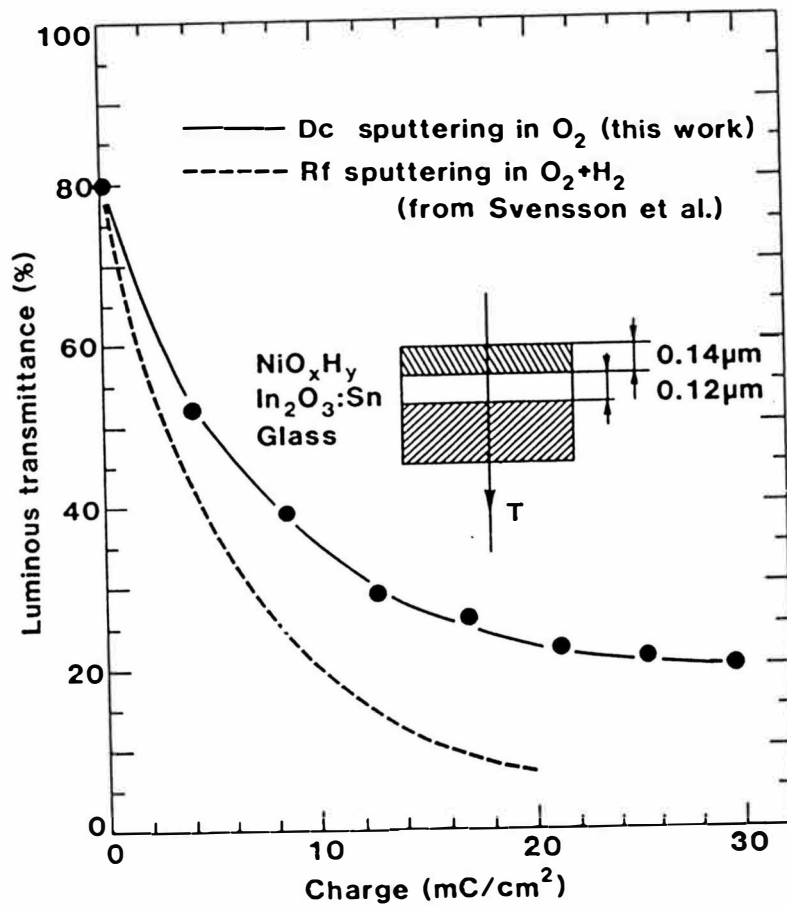


Fig. 28 Transmittancia luminosa integrada para una muestra electrocrómica de NiO_xH_y con diferentes cantidades de carga extraída por unidad de área. La curva de puntos corresponde a la configuración insertada. Las curvas entrecortadas provienen de Svensson y Granqvist (1987) para capas electrocrómicas de NiO_xH_y hechos por rf-magnetron "sputtering" de Ni en O_2+H_2 .

Un aspecto importante de los materiales electrocrómicos es su capacidad para producir una variación continua de la transmittancia. Este efecto se muestra en la Fig. 26 el cual muestra la transmittancia y la reflectancia para una muestra con $0.12 \mu m$ de ITO cubierto con NiO_xH_y de $0.14 \mu m$ de espesor. Antes de la medidas ópticas la muestra fue sometida a 2000 ciclos electrocrómicos. Las curvas punteadas y entre-cortadas corresponden a los estados completamente transparente y coloreado respectivamente. Estos datos de transmittancia son consistentes con aquellos mostrados en la Fig. 25. Las curvas sólidas en la Fig. 26 muestra los resultados para una coloración intermedia obtenida con $Q_{ex}=4 \text{ mc/cm}^2$. En este caso T es $\sim 46\%$ para $\lambda=0.5 \mu m$; los valores correspondientes para los estados completamente coloreado y transparente son $\sim 17\%$ y $\sim 74\%$ respectivamente. El espectro de reflectancia, mostrado en la parte baja

de la Fig. 26, son similares independientemente del nivel de coloración. Esto prueba que el recubrimiento electrocrómico de NiO_xH_y tiene modulación por absorción y no por reflexión.

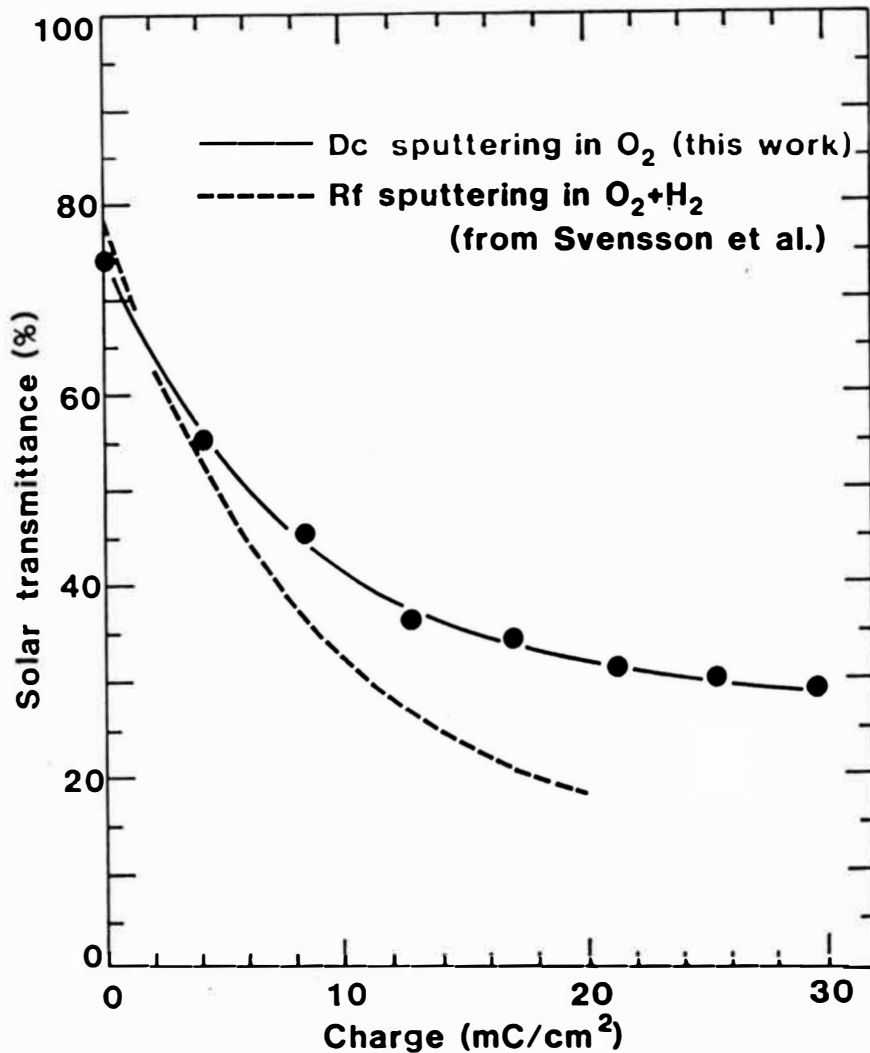


Fig. 29 Transmitancia solar integrada para una muestra electrocrómica NiO_xH_y con diferentes cantidades de carga extraída por unidad de área. La curva de puntos representa los datos para la configuración insertada en la fig. 29. Las curvas entrecortadas corresponde a los datos publicados por Svensson y Granqvist (1987) para películas electrocrómicas NiO_xH_y hechos por rf-magnetron "sputtering" de Ni en O_2+H_2 .

Un dispositivo electrocrómico tiene memoria de circuito abierto, esto es sus propiedades ópticas cambia sólo cuando se varía la cantidad de carga a través de los electrodos. La estabilidad de la transmitancia bajo condiciones de circuito abierto se probó ubicando la muestra, sacado de la celda electroquímica, en el espectrómetro por un periodo largo de tiempo. La Fig. 27 muestra los resultados para una muestra de $0.15 \mu\text{m}$ de ITO cubierto con $0.10 \mu\text{m}$ de NiO_xH_y en estado de transparencia completa y en un estado de coloración intermedia. El estado transparente permanece prácticamente invariable después de 9 h. El estado coloreado, por otro lado, muestra una pequeña dependencia del tiempo: después de una hora cambia 1%, y después de 9 h cambia 3.5%, para el intervalo $0.35 < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$. Para $d=1 \mu\text{m}$, por ejemplo, se encuentra $T \approx 51.5\%$ justo después de la coloración, $T = 52.5\%$ después de una hora, y $T = 55\%$ después de 9 h. La pérdida de coloración se espera que sea más veloz cuando NiO_xH_y este en contacto con el electrolito líquido [ref. 17]

La utilidad de las películas de NiO_xH_y para ser usados en sistemas eficientes para un mejor aprovechamiento de la energía solar ("smart windows") pueden ser convenientemente evaluados a través de las propiedades ópticas integradas, como la transmitancia luminosa (lum) y la transmitancia solar (sol), definidos por

$$T_{\text{lum(sol)}} = \int d\lambda \#_{\text{lum(sol)}}(\lambda) T(\lambda) / \int d\lambda \#_{\text{lum(sol)}}(\lambda)$$

donde $\#_{\text{lum}}$ representa la función de luminosidad standard para la visión de fotopico [ref. 18] y $\#_{\text{sol}}$ es el espectro de irradiancia solar para una masa de aire [ref 19]. $\#_{\text{lum}}$ está confinada en el rango $0.4 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$ y posee su valor más alto en $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$. $\#_{\text{sol}}$ se extiende en el rango $0.3 < \lambda < 3 \mu\text{m}$.

Las figuras 28 y 29 muestra T_{lum} y T_{sol} en función de Q_{ex} para una muestra con $0.14 \mu\text{m}$ de NiO_xH_y y $0.12 \mu\text{m}$ de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. La Fig. 28 muestra que T_{lum} varía de 80% a 20% cuando Q_{ex} se incrementa de 0 a 30 mc/cm^2 . La variación correspondiente para T_{sol} es de 74% a 29% como lo muestra la Fig. 29.

La transmitancia en el estado coloreado parece ser dependiente de la técnica utilizada para la fabricación de las películas. En el presente caso, donde se utilizó la técnica de dc-magnetron "sputtering" de Ni en una atmósfera de O_2 , no se obtuvo los valores obtenidos cuando se usó la técnica del rf-magnetron "sputtering" de Ni en O_2+H_2 [ref. 20]. La diferencia puede notarse claramente comparando las curvas

sólidas y entre-cortadas de las figuras 28 y 29. Sin embargo, la modulación es substancial para ambos tipos de recubrimientos, indicando claramente que las películas electrocrómicas de NiO_xHy producidas por "sputtering" son potencialmente útiles para regular el flujo de radiación visible y solar en los "smart windows".

El tratamiento termico así como la deposición a alta temperatura del NiO_x producen un decrecimiento significativo del electrocromismo de la película, o sea que la capacidad de carga para el proceso electrocrómico decrece con el incremento de la temperatura.

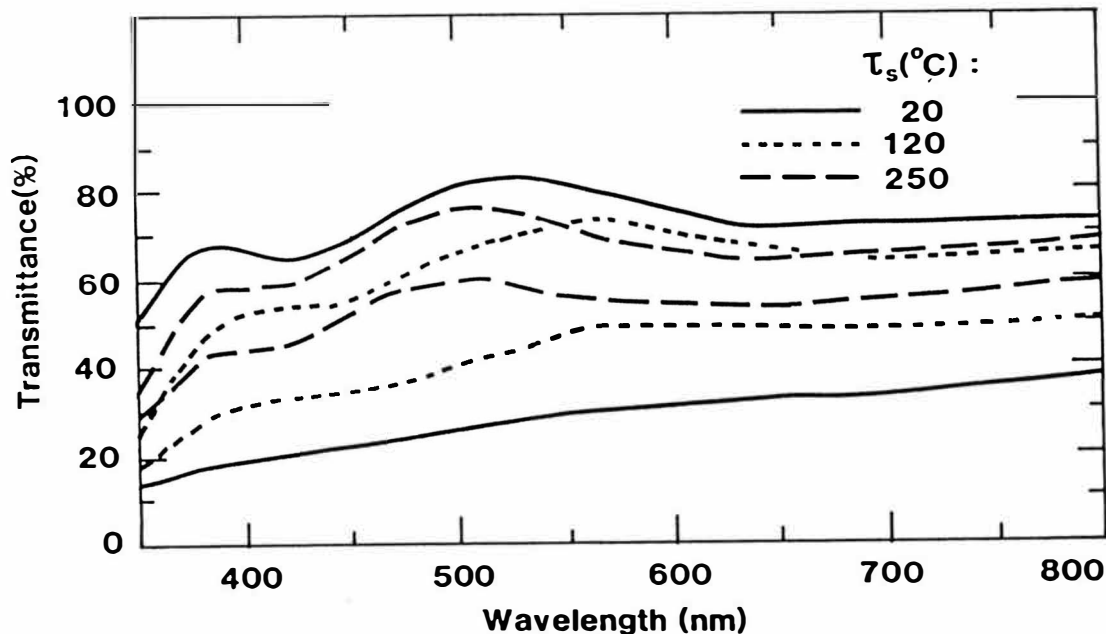


Fig. 30 Transmitancia espectral para una película electrocrómica de NiO_xHy de 0.1 μm de espesor en los estados completamente transparente y coloreado. Los datos corresponden a películas depositadas sobre substratos sometidos a las temperaturas τ_s que se muestran.

La Fig. 30 muestra la transmitancia para una película de óxido de níquel de 0.1 μm de espesor depositados sobre substratos sometidos a tres diferentes temperaturas, τ_s . Las curvas corresponden a los estados completamente transparentes y coloreados de muestras que previamente fueron sometidas a un número grande de ciclos electrocrómicos. Claramente un incremento de τ_s produce una drástica disminución en el rango dinámico de la película.

mico del electrocromismo; para $\tau_s=20^\circ\text{C}$ la transmisión a $\lambda=0.5\ \mu\text{m}$ está entre 80 y 25%, mientras en $\tau_s=250^\circ\text{C}$ la transmisión podría ser modulado sólo entre 75 y 60%. Una película mantenida a 400°C por 40 h no mostró electrocromismo después de más de 100 ciclos electrocromáticos, aunque el análisis electroquímico evidenció una pequeña cantidad de inserción/extracción de carga.

F. Espectroscopía de Reflectancia Infrarroja

La Fig. 31 muestra la reflectancia infrarroja en el intervalo de 4000 a $2000\ \text{cm}^{-1}$ para una película de NiO_xH_y de $0.15\ \mu\text{m}$ de espesor en su estado de completa transparencia. Después del primer medio ciclo potenciodinámico se produce en $\sim 3500\ \text{cm}^{-1}$ una banda ancha de absorción. Esta banda es típica para las vibraciones tensionales del grupo OH en el cual está presente los enlaces de hidrógeno [ref. 21]. A medida que aumenta el número de ciclos electrocromáticos la reflectancia aumenta y al mismo tiempo evoluciona una banda aguda de absorción a $3620\ \text{cm}^{-1}$; esta última absorción es típica [ref. 21] de las vibraciones tensionales OH en el cual no existe enlaces de hidrógeno, o lo que más comunmente se denomina OH-"libre".

En la Fig. 32 se presenta información adicional respecto al electrocromismo relacionado a los enlaces hidrógeno. Aquí se muestra el análisis de reflectancia infrarroja para los estados transparente, semi-coloreado y coloreado en el mismo rango espectral de la Fig. 31. Bajo los argumentos dados previamente uno puede concluir que la coloración electrocromática se encuentra asociada con la formación de enlaces de hidrógeno.

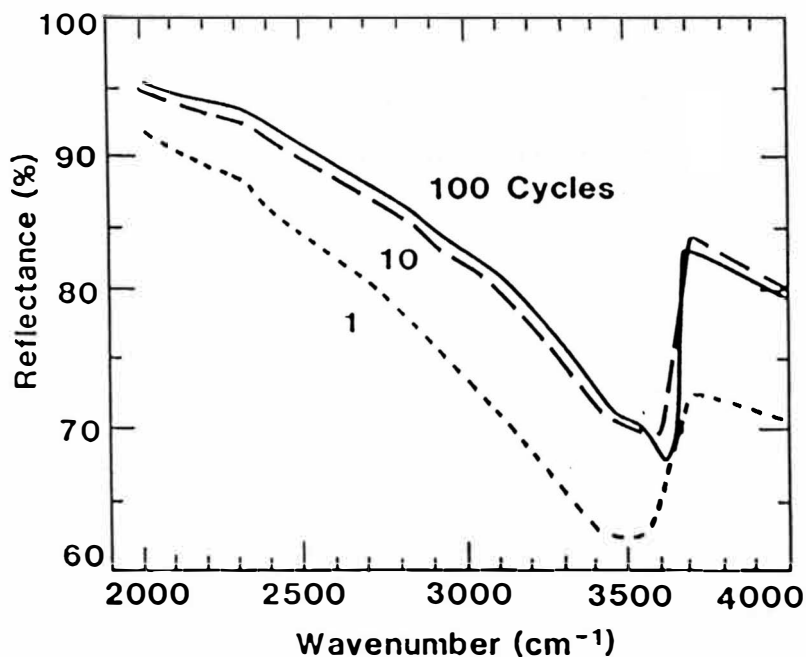


Fig. 31 Reflectancia infrarroja espectral para 60° de ángulo de incidencia y luz con polarización-p para una muestra de óxido de níquel de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor y en su estado transparente. Las curvas se refieren a diferentes números de ciclos potenciodinámicos.

La absorción en el infrarrojo lejano, debido a la vibración de fonones LO del sistema Ni-O , se estudió para una muestra de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor en sus estados completamente transparente y coloreado. Como lo muestra la Fig. 32, aparece una banda de absorción a $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$ para el estado transparente, coincidiendo con lo que sucede en NiO -estiquiometrico [ref. 22]. En el estado coloreado la absorción es más débil y está centrado en $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$. Este corrimiento de la banda de absorción puede deberse a la variación de los parámetros de red durante el proceso de inserción y extracción. Sin embargo, se necesita un análisis más detallado a fin de dar una explicación completa de estos resultados. Finalmente, se observó que el agua parece no jugar un rol importante en el electrocromismo. En efecto no se observaron las vibraciones típicas del agua en las frecuencias $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$ [ref. 21, 23].

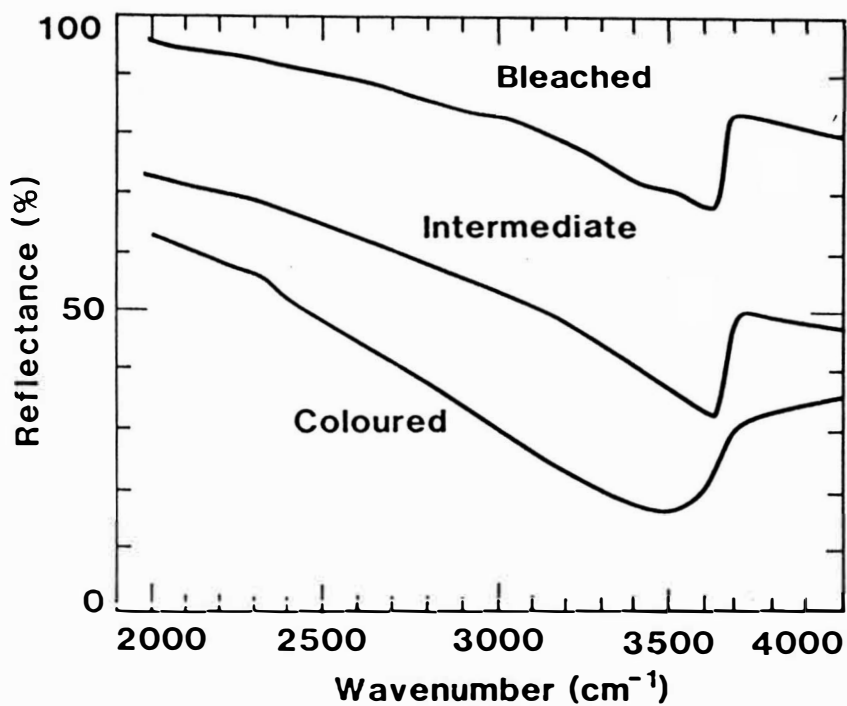


Fig. 32 Reflectancia infrarroja espectral medida bajo un ángulo de 60° de incidencia y con luz p-polarizada para una muestra electrocrómica de NiO_xH_y de $0.15 \mu m$ de espesor. Las curvas se refieren a diferentes niveles de coloración.

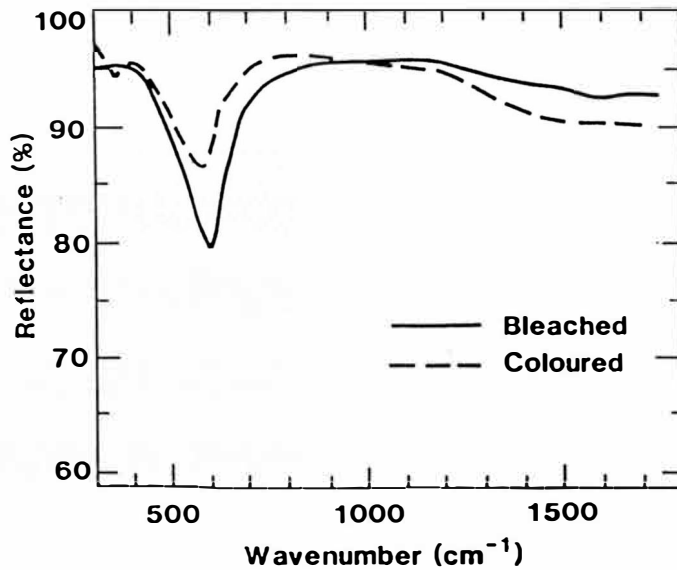


Fig. 33 Reflectancia infrarroja espectral bajo 60° de ángulo de incidencia para luz p-polarizada para una muestra de NiO_xH_y de $0.15 \mu m$ de espesor. Las curvas se refieren para diferentes niveles de coloración.

G. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X

El análisis xps se efectuó para las películas en sus estados NiO_x así como para aquellas tratadas electroquímicamente, NiO_xH_y .

La Fig. 33 muestra los datos en el rango entre 853 y 884 eV, en el cual se encuentra el espectro proveniente de los electrones $Ni2p$. El aspecto global de la curva está en concordancia con los datos publicados para el NiO , tal como se discutió previamente en la sección (II). Existe una similitud interesante en el espectro xps para las películas NiO_x y NiO_xH_y en sus estados transparente y coloreado.

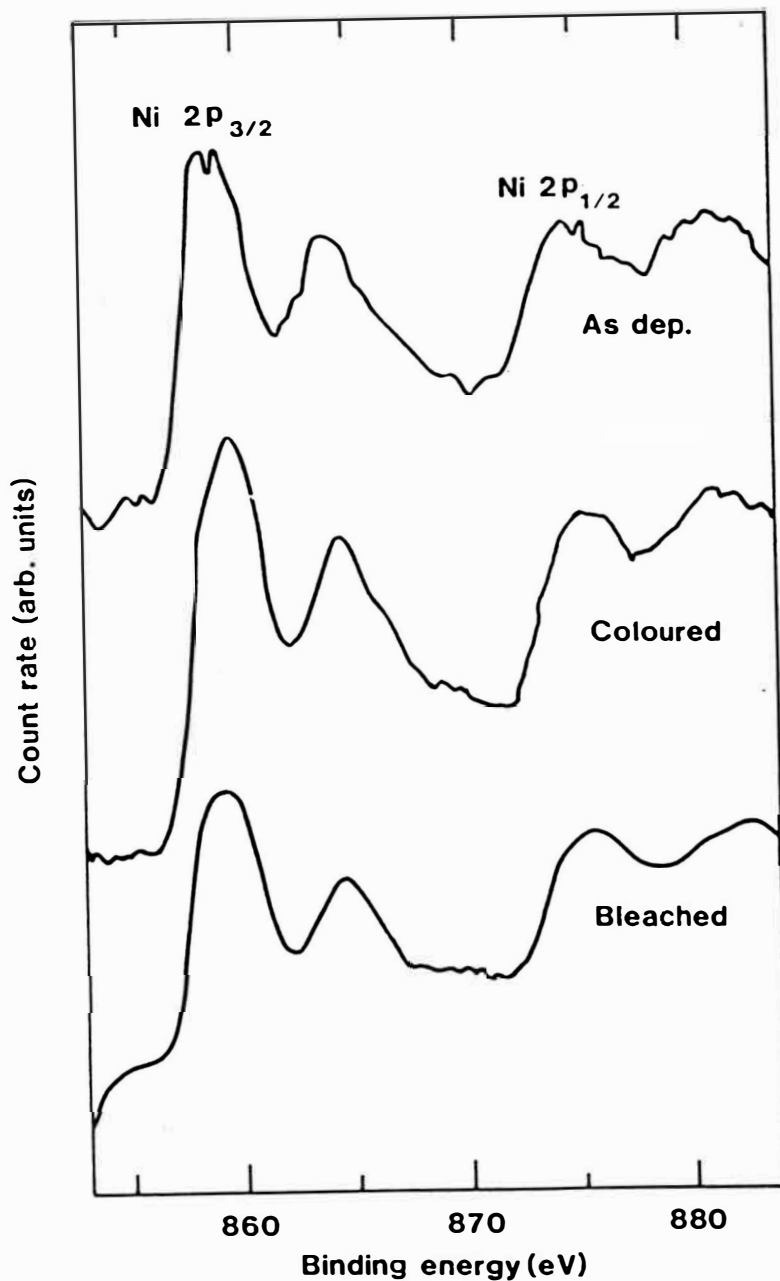


Fig. 34 Espectro de xps para películas de óxido de níquel en su estado sin y con tratamiento electroquímica (coloreado y transparente). Dos de los picos están señalados por sus niveles electrónicos nucleares.

La Fig. 34 muestra el espectro xps en el rango entre 500 y 564 eV, el cual incluye el efecto de los electrones O1s. El

espectro consiste de un pico pronunciado alrededor de $\sim 532\text{eV}$, que contiene tres picos para la película en su estado virgen, Ni_2O_3 (discutido en la Sección II), y dos picos par el estado electroquímicamente coloreado (en 529.6 y 531.6 eV), indicando esto último que el oxígeno se encuentra en dos estados diferentes de oxidación. El caso del estado electroquímicamente transparente presenta un sólo pico en 532.4 eV, indicando que sólo existe en este caso un estado de oxidación para el oxígeno.

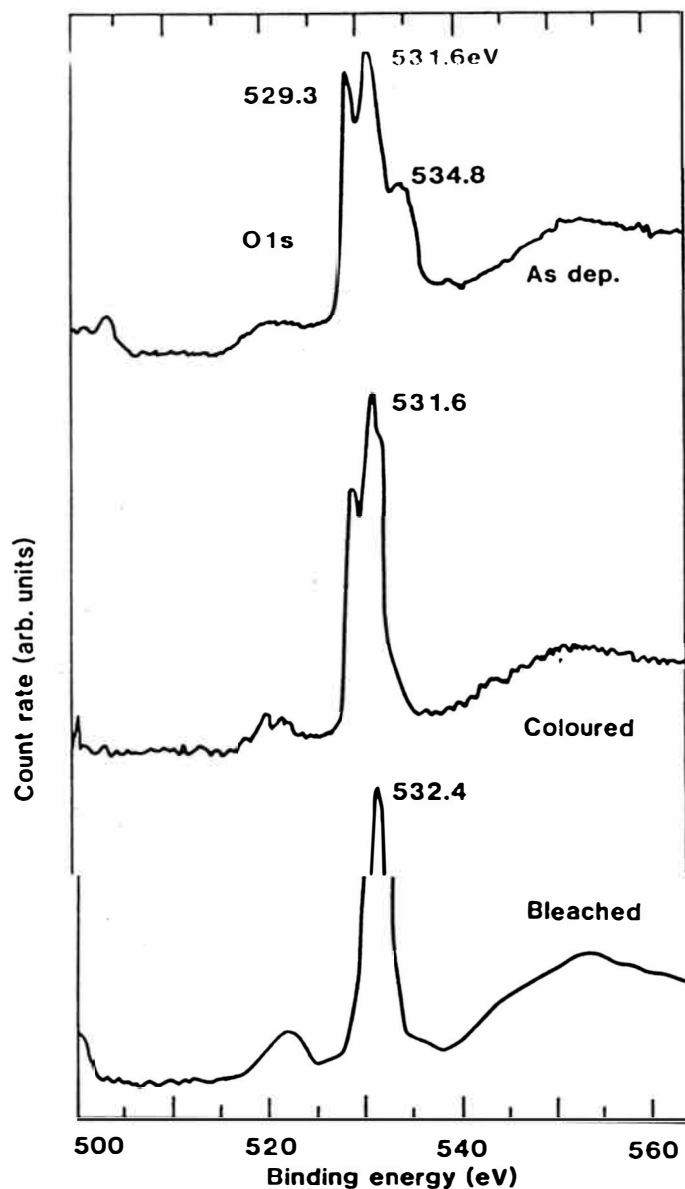


Fig. 35 Espectro de xps para las películas de óxido de níquel en sus estados sin y con tratamiento electroquímico (estados transparente y coloreado). Las energías de enlace están señalados para los picos provenientes de los niveles electrónicos O1s.

IV. CONCLUSIONES

Se preparó películas de óxido de níquel no estiquimétrico mediante la técnica del dc-magnetron "sputtering" reactivo sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO. Estas películas fueron transformadas subsecuentemente en $N_iO_xH_y$ electrocromico mediante tratamiento electroquímico en una solución de KOH. Las películas de N_iO_x fueron absorbentes y posiblemente comprende dos fases, siendo una de ellas una fase rica en oxígeno y que se encuentra dispersa en la matriz de N_iO . Mediante ciclos electroquímicos experimenta la inserción y extracción de iones en forma reversible. Mediciones simultáneas del esfuerzo mecánico, transmitancia monocromática y parámetros electroquímicos dió claras evidencias que el coloreo electrocromico está asociado con la extracción de iones, y experimentos complementarios verificaron que las especies móviles fueron protones. Las medidas de impedancia indican que el estado transparente es un material aislante y con alta conductividad protónica, mientras que el estado coloreado es un mejor conductor electrónico. Las mediciones de reflectancia infrarroja (IRS) muestran la existencia de las vibraciones del grupo OH, y se encontró que el estado transparente está asociado con OH "libre" y que el estado coloreado con OH donde existe los enlaces de hidrógeno. Los datos de xps para los electrones O1s indicaron dos estados de enlace para la fase coloreada pero sólo uno para el estado transparente. El tratamiento termico, ó deposiciones sobre sustratos sometidos a alta temperatura, dió una reducción pronunciada en el electrocromismo (incluso eliminación de la capacidad electrocromica). La cristalización se dedujo de los difractogramas de rayos-x y de las bandas de absorción en el lejano infrarrojo. Los resultados de este trabajo proveen un número de elementos para la elaboración de una teoría del electrocromismo del óxido de níquel, sin embargo una teoría detallada aún necesitará de trabajos adicionales.

R E F E R E N C I A S

1. J.S.E.M. Svensson and C.G. Granqvist, Solar Energy Mater. 12, 391 (1985)
2. C.M. Lampert, Solar Energy Mater, 11, 1(1984)
3. T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 60, 2081(1986)
4. K.L. Kliewer and R. Fuchs, Phys. Rev. 150, 573(1966); R. Fuchs, K.L. Kliewer and W.J. Pardee, Phys. Rev. 150, 589(1966)
5. M.D. Rechtin and B.L. Averbach, J. Phys. Chem. Solids 36, 893(1975)
6. S. Hifner, in Photoemission in Solids II, edited by L. Ley and M. Cardona, Topics in Applied Physics (Springer, Berlin, 1979), vol 27, p. 173
7. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Corp., Eden Prarie, USA, 1979)
8. H. Matsueda and B.L. Averbach, Surface Sci. 86, 542 (1979)
9. J.M. McKay and V.E. Henrich, Phys. Rev. B 32, 6764 (1985)
10. N.L. Peterson and C.L. Wiley, J. Phys. Chem. Solids 46, 43 (1982)
11. R. Newman and R.M. Chrenko, Phys. Rev. 114, 1507 (1959)
12. Z.M. Jarzebski, Oxide Semiconductors (Pergamon, Oxford) vol. 4, 1973

13. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry (Wiley, N.Y.), 1985
14. C. Ho, I.D Raistrick and R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127, 343 (1980)
15. T. Nilsson eng G. Niklasson, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engr. (1990) to be published
- 16 B.A. Boukamp, Solid State Ionics 20, 31 (1986)
17. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974)
18. G. Wyszecski and W.S. Stiles, Color Science (Wiley, New York, 1982), p. 256
19. M.P. Thekaekara, in Solar Energy Engineering, edited by A.A.M. Sayigh (Academic, New York, 1977), p. 37
20. J.S.E.M. Svensson and C.G. Granqvist, Solar Energy Mater. 16, 19 (1987)
21. F.P. Kober, J. Electrochem. Soc. 112, 1064 (1965); 114, 215 (1967)
22. S. Mochizuki, Phys. Stat. Sol. B. 126, 105 (1984)
23. P.J. Lucchesi and W.A. Glasson, J. Am. Chem. Soc. 78, 1347 (1956)