

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO**

**PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUIMICA**

**TITULO : "Electrocromismo En Los Metales De Transición"**

**PRESENTADO POR : Bach. JOSE HIDALGO RODRIGUEZ**

**LIMA - PERU**

**2002**

## AGRADECIMIENTO

Mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me alentaron a realizar este modesto trabajo que servirá como una fuente de información.

Este esfuerzo para concluir este trabajo ha sido posible gracias al apoyo desinteresado y la asesoría del Dr. Arturo Talledo Coronado, esforzado investigador, quien inicialmente me dio la oportunidad de realizar algunos trabajos de investigación relacionados al tema. De igual manera, hago extensivo mi agradecimiento a mi profesor asesor, Licenciado Marcelino Dávila por su continuo aliento y apoyo en el tema. Mi más sincero reconocimiento a la M.Sc. Otilia Acha de la Cruz, quien fue la principal gestora del Primer Programa de Titulación Profesional por Actualización de Conocimientos.

Tampoco puedo dejar de agradecer a mis colegas profesores de la Facultad de Ingeniería Industrial y de Sistemas, FIIS, Luis Lescano Avila, Hector Valdivia Mendoza y Carlos Arámbulo Ostos, quienes en todo momento me brindaron su aliento y el animo necesario para concretizar este esfuerzo.

También quiero agradecer a mi facultad, la FIIS por haberme brindado el apoyo económico y todas las facilidades para mi participación en los cursos de actualización.

## RESUMEN

El tema desarrollado es el resultado del procesamiento de una amplia información de investigación bibliográfica sobre electrocromismo en los metales de transición. La información recogida trata sobre los trabajos realizados por diversos investigadores del mundo científico.

Este informe de suficiencia profesional ha sido dividido en cuatro capítulos.

En el Capítulo I, describo los objetivos, el fenómeno del electrocromismo, materiales y dispositivos electrocrómicos, su funcionamiento y las aplicaciones generales. En el Capítulo II, describo las diversas técnicas de deposición de los óxidos de los metales de transición (materiales electrocrómicos) en forma de películas delgadas, así como las condiciones de deposición. En el Capítulo III, explico las diversas técnicas empleadas con equipos de alta performance que fueron utilizados en la caracterización de las películas delgadas de los óxidos electrocrómicos. Asimismo, se describe la morfología de las películas delgadas obtenidas como resultado del uso de las técnicas de caracterización. El Capítulo IV, describe los estudios realizados sobre algunos óxidos electrocrómicos de los metales de transición mediante el empleo de técnicas de deposición como Sol-Gel, Sputtering, PLD, AFM, etc. Del mismo modo, se detalla la parte experimental, la caracterización, los resultados y las conclusiones en cada caso.

## **ABSTRACT**

The developed topic is the result of the processing of a wide information of bibliographical investigation on electrochromism in the transition metals. The picked up information tries on the works carried out by diverse investigators of the scientific world.

This report of professional sufficiency has been divided in four chapters.

In the Chapter I, I describe the objectives, the phenomenon of the electrochromism, materials and devices electrochromics, their operation and the general applications. In the Chapter II, I describe the diverse techniques of deposition of the oxides of the transition metals (electrochromics materials) in form of thin films, as well as the deposition conditions. In the Chapter III, I explain the diverse techniques employees with teams of high performance that were used in the characterization of the thin films of the oxides electrochromics. Also, the morphology of the thin films is described obtained as a result of the use of the techniques of characterization. The Chapter IV, it describes the studies carried out on some oxides electrochromics of the transition metals by means of the employment of technical of deposition like Sol-Gel, Sputtering, PLD, AFM, etc. In the same way, the experimental part is detailed, the characterization, the results and the conclusions in each case.

## INDICE DE GRAFICOS Y FIGURAS

Fig. 1. Esquema de un Proceso Electrocrómico.	8
Fig. 2. Cambio de Coloración del Material Electrocrómico.	10
Fig. 3. Un dispositivo Electrocrómico.	11
Fig. 4. PProDOT-Me <sub>2</sub> , Un polímero Electrocrómico.	12
Fig.5. Capas en dispositivos electrocrómicos de un polímero.	13
Fig. 6. Cambios en los Espectros Electrónicos de los Polímeros.	14
Fig. 7. Ilustración de un Dispositivo Electrocrómico del CPE.	16
Fig. 8. Ilustración de un Dispositivo Electrocrómico PV y CE.	17
Fig. 9. Ventana Inteligente.	21
Fig. 10. Una Sección Representativa de una Ventana Electrocrómica.	22
Fig. 11. Esquema del Sputtering.	29
Fig. 12. Magnetron Sputtering.	30
Fig. 13. Calentamiento Mediante Resistencia.	37
Fig.14. Calentamiento Por Haz de Electrones.	38
Fig. 15. Esquema de la Técnica IBAD.	39
Fig.16. Fotografía de un Equipo IBAD Para Deposición.	40
Fig.17. Deposición Química en Fase Vapor (CVD).	41
Fig. 18. Esquema del Proceso CVD.	42
Fig. 19. Reactor Activado Térmicamente.	43
Fig. 20. Deposición Animada por CVD.	44
Fig. 21. Película del Nb <sub>3</sub> Ge por CVD.	48
Fig. 22. Esquema general de un Sistema CVD.	50
Fig. 23. Esquema del proceso Sol-Gel.	54

Fig. 24. Esquema del Pulsed Laser Deposition (PLD).	56
Fig. 25. Microscopio Atómico de Fuerza (AFM).	59
Fig. 26. Deposición por el Método Sol-Gel.	65
Fig. 27. Índice de Refracción del $V_2O_5$ , partes reales y imaginarias.	69
Fig. 28. Índice de Refracción (parte real e imaginaria) del $WO_3$	74
Fig. 29. Imagen de la Superficie del $Li_xNi_{1-x}O$ por AFM.	75
Fig. 30. Índices Ópticos del $Li_xNi_{1-x}O$ Depositado por PLD.	76
Fig. 31. Imagen de la Superficie de $LiCoO_2$ por AFM.	77
Fig. 32. Índices Ópticos del $Li_xCoO_2$ Depositado por PLD.	78
Fig. 33. Imagen de la Superficie de $CeO_2-TiO_2$ por AFM.	79
Fig. 34. Superficie del $Li_xNi_{1-x}O$ .	85
Fig. 35. Espesor de la Película por PLD.	85
Fig. 36. Proporciones de Li/O y Ni/O en Función de la Presión	86
Fig. 37. Voltamograma y Transmitancia de $Li_{0.5}Ni_{0.5}O$ a 1 mV/s por PLD.	87
Fig. 38. Voltamograma y Transmitancia de $Li_{0.5}Ni_{0.5}O$ a 10 mV/s, PLD.	88
Fig. 39. Variación de la Transmitancia Espectral $Li_xNi_{1-x}O/ITO$ /media celda	88
Fig. 40. Índices Ópticos de $Li_xNi_{1-x}O$ Depositado por PLD	89
Fig. 41. Superficie del $Li_xNi_{1-x}O$ ,	96
Fig. 42. Proporción de Composición y Deposición de Películas	97
Fig. 43. Voltamogramas y Transmitancia/voltage $Li_{0.5}Ni_{0.5}O$ y $Li_xNi_{1-x}O$ .	98
Fig. 44. Ciclo de Dispositivos con Electrodo de Referencia	100
Fig. 45. Cromatogramas de Gas del $CH_2Cl_2$ de Dos Dispositivos Cíclicos	102
Fig. 46. Fracción de V en Películas de Oxidos Mixtos en Función de la Razón del Potencial del Sputtering $P(V)/[P(W)+ P(V)]$ .	106
Fig. 47. Índice de Refracción de Oxidos de V-W en función contenido de V.	109

Fig. 48. Transmitancia Espectral de una Película del Oxido V-W con 7% de Vanadio en el Estado Claro y Oscuro.	109
Fig. 49. Coeficiente de Absorción Espectral para los Oxidos de V-W Litiado Como una Función de la Fracción del Vanadio Atómico $V/(V+W)$	110
Fig. 50. Parte Real e Imaginaria de una Película de Oxido W-V con 7% de Vanadio en el Estado Claro y Litio Intercalado.	110
Fig. 51. Imágenes AFM de Películas del Oxido de W-V sobre ITO Depositado a 400°C, en Función de la Fracción de V atómico	111
Fig. 52. AFM Examina el Sputtered del $WO_3$ a 400°C	112
Fig. 53. CV del Oxido de W-V a 2mV/s en PC-1M $LiClO_4$ , para Muestras Conteniendo 0%, 5% y 10% de Vanadio (átomo%)	112
Fig. 54. CV de Oxido de W-V a 2mV/s en PC-1M $LiClO_4$	113
Fig. 55. CV de Oxido de W-V a 2mV/s en PC-1M $LiClO_4$ ,	113
Fig. 56. La Eficiencia de Coloración (Fotopico) de Oxidos de W-V	114

## INDICE DE SIGLAS

AFM :	Atomic Force Microscopy
IS :	Capas de Almacenamiento de Iones
TC :	Conductores Transparentes
CVD :	Chemical Vapour Deposition; PVD : Physical Vapour Deposition
FTIR :	Fourier Transform Infrared
GITT :	Galvanostatic Intermittent Titration
HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital
IBAD :	Ion Beam Assisted Deposition
LBNL :	Lawrence Berkeley National Laboratory
LiTFSI:	LiTrifluoromethylsulfonyl imide
LUMO :	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NRA :	Nuclear Reaction Analysis
ITO :	Oxido de Indio y Estaño, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$
EC :	Películas Delgadas Electrocrómicas
PC :	Polyethylene Oxide (PEO) y Propylene Carbonate
PXDOTs :	Poly (3,4-alkilenedioxitiofeno)
PXDOPs :	Poly (3,4-alkilenedioxipirrol)
PIXE :	Proton Induced X-ray Emission
PLD :	Pulsed Laser Deposition
rms :	Root-Mean-Square
RBS :	Rutherford Backscattering Spectrometry
XRD :	X-Ray Diffraction; XPS : X Ray Photoelectron Spectroscopy
PProDOT-Me <sub>2</sub> :	Poly (dimethyl 3,4-propylenedioxythiophene)



## CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
INDICE DE GRAFICOS Y FIGURAS	V
INDICE DE SIGLAS	VIII
INDICE	IX
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.	
1. OBJETIVO.	4
1.1. Principal.	4
1.2. Específico.	4
2. El Electrochromismo.	4
2.1. Antecedentes.	4
2.2. Electrochromismo .– Definición.	7
2.3. Materiales Electrocrómicos.	8
2.4. Dispositivos Electrocrómicos.	10
2.5. Dispositivos Foelectrocrómicos.	15
2.6. Materiales Electrocrómicos En Dispositivos Fotovoltaicos.	17
2.7. Ventanas Electrocrómicas.	18
2.8. Ventanas Inteligentes.	19
2.9. Funcionamiento De Las Ventanas Electrocrómicas.	21
2.10. Ventajas De Las Ventanas Electrocrómicas.	23
2.11. Ventanas Eficientes En Energía.	25

2.12. Pantallas Planas Y Dispositivos De Visualización.	25
2.13. Espejos Inteligentes.	26
2.14. Filtros Ópticos.	26
CAPITULO II.	
Técnicas De Deposición De Películas Delgadas.	
1. Fundamento Del Sputtering.	27
1.1. Deposición Por Sputtering.	28
1.2. Magnetron Sputtering	31
2. Physical Vapour Deposition (PVD).	34
3. Evaporación Térmica En Vacío.	35
4. Calentamiento Mediante Resistencia.	36
5. Calentamiento Por Haz De Electrones.	37
6. Deposición Asistida Mediante Haces De Iones (IBAD).	39
7. Chemical Vapour Deposition (CVD).	41
7.1. Proceso De Deposición Por CVD.	44
7.2. Reacciones Químicas Por CVD.	46
7.3. Reacciones Homogéneas Y Heterogéneas Por CVD.	49
7.4. Efecto De La Presión En El Proceso CVD.	51
7.5. Técnicas Bajo Presión Atmosférica (APCVD).	51
7.6. Técnicas A Baja Presión (LPCVD).	52
8. Tecnología Sol – Gel.	53
9. Deposición Pulsada Por Láser (PLD).	55
10. Deposición Por Pirolisis.	57
11. Deposición Por Aerosoles.	58

### CAPITULO III.

#### Determinación De Las Propiedades Físico-Químicas De Superficies De Películas Delgadas.

1. Microscopio Atómico De Fuerzas (AFM).	59
1.1. Modo De Contacto.	60
1.2. Modo De Contacto Intermitente.	61
2. Estudio Estructural De Películas Delgadas Por AFM.	61
3. Técnicas De Caracterización De Películas Delgadas.	62
4. Estudio De La Evolución Morfológica De Superficies.	63

### CAPITULO IV.

#### Algunos Estudios Realizados En Metales De Transición.

1. Cristales Electrocrómicos Por El Método De Sol-Gel	65
2. Inserción De Litio En Pentóxido De Vanadio.	67
2.1. Parte Experimental.	67
2.2. Resultados y Conclusiones.	69
3. Oxidos De Litio Electrocrómico.	70
3.1. Métodos Aplicados.	72
3.2. Resultados.	74
4. Oxido De Tungsteno, $WO_3$ .	75
5. Oxido De Litio y Níquel, $Li_xNi_{1-x}O$ .	75
6. Oxido De Litio y Cobalto, $Li_xCoO_2$ .	76
7. Oxido De Cerio y Titanio, $CeO_2-TiO_2$ .	78
Conclusiones.	79
8. Película Delgada De Oxido De Litio Y Níquel Por PLD.	79

8.1. Parte Experimental.	82
8.2. Resultados Y Discusión.	84
8.3. Conclusiones.	90
9. Óxido Electrocrómico De Li y Ni Por PLD y Sputtering.	90
9.1. Técnicas Empleadas.	92
9.2. Resultados.	95
9.3. Conclusiones.	102
10. Películas Por Sputtering Del Óxido De Tungsteno y Vanadio Para Dispositivos Electrocrómicos.	103
10.1. Parte Experimental.	104
10.2. Mediciones Opticas.	107
10.3. Mediciones Por AFM.	107
10.4. Ciclo Electroquímico.	108
10.5. Resultados.	108
10.6. Pruebas Electroquímicas.	114
10.7. Conclusión.	115
Conclusiones Generales.	116
Referencias Bibliográficas.	120

## INTRODUCCIÓN

El tema que seguidamente voy a desarrollar es el resultado de la investigación bibliográfica sobre electrocromismo en los metales de transición. Mis fuentes de información son de trabajos investigados y realizados por diversos investigadores del mundo científico.

Los materiales electrocrómicos tienen la capacidad de cambiar de manera persistente y reversible sus propiedades ópticas (transmitancia y/o reflectancia) cuando son sometidos a potenciales eléctricos. Cuando dicho potencial se suspende o se invierte, estos materiales mantienen o recobran su estado original de forma reversible. Esta variación de las propiedades ópticas se producen debido a la inserción/extracción de cationes en las películas electrocrómicas. Los materiales electrocrómicos en forma de películas delgadas despiertan gran interés por sus interesantes y potenciales aplicaciones en dispositivos electrocrómicos como son las ventanas electrocrómicas, espejos con reflexión variable, pantallas de información, radiadores térmicos de emisión variable y otros.

El electrocromismo se presenta en numerosos materiales, pero destacan particularmente los óxidos de los metales de transición como el  $WO_x$  y el  $V_2O_5$ ; y han sido ampliamente estudiados en sus propiedades electrocrómicas, ópticas y estructurales.

En este trabajo se enfoca en el desarrollo de materiales convenientemente optimizados para su uso como películas delgadas electrocrómicas (EC), conductores transparentes (TC) y capas de almacenamiento de iones (IS) en dispositivos electrocrómicos. Existen varias técnicas para la deposición de

películas delgadas, por ejemplo; Sputtering, Sol-Gel, Pulsed Laser Deposition (PLD), Chemical Vapour Deposition (CVD), Rociado Piroclítico, etc.

Las superficies con alta rugosidad son la base para la fabricación de dispositivos electrocrómicos, celdas fotoelectroquímicas, sensores de gas, filtros, abrasivos, etc. En ese sentido, se procuran obtener recubrimientos rugosos compuestos de partículas de tamaño homogéneo y controlado.

Las películas por preparación específica se consideran como depositadas mediante el análisis de la composición por Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS, y análisis estructural por Difracción de Rayos X, XRD. Películas intercaladas de litio también son discutidas en detalle, donde son descritas las técnicas de intercalación potencio dinámica y galvanostática. Una particular atención está focalizado sobre los cambios de composición dependiente de la fuerza electromotriz. Modificaciones estructurales por adición de litio también son tratadas, donde la XRD es aplicado a películas que tienen baja energía galvanostática y tratamiento dinámico de potencia. Información basada sobre un deflectómetro de haz de luz y espectroscopía de absorción IR dan un evidente soporte para el cambio estructural. En otra sección se considerará las propiedades ópticas con una discusión de datos de absorbancia experimental seguido por un análisis teórico del electrocromismo. Un modelo simple de estructura de banda basado sobre una división de banda  $V_{3d}$ , es capaz de proporcionar una descripción cualitativa de los espacios de banda óptica cambiados y la composición depende de las etapas de la fuerza electromotriz. La formación del polaron produce la absorción en el IR cercano.

El electrocromismo allí observado es debido a los efectos combinados de transición entre bandas y el electrón transferido entre situaciones adyacentes. Estos materiales incorporados en dispositivos electrocrómicos fueron caracterizados por técnicas ópticas y electroquímicas como el Transmission Spectroscopy, Cyclic Voltammetry y Galvanostatic Intermittent Titration (GITT). Se usó películas de  $\text{WO}_3$  de 300 a 600nm de espesor, como capas activas EC. Las cuales fueron caracterizados por SEM, XPS y FTIR y se encontraron que eran amorfos y de estequiometría muy cercana y una densidad compacta. También fue desarrollada la textura de las películas de  $\text{WO}_3$ . Su estructura permite la intercalación más íntima de iones  $\text{Li}^+$  en la matriz del óxido, doblando así su coeficiente de difusión. También se han elaborado dispositivos electrocrómicos optimizados de multicapas de  $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ . El uso de películas multicapas sirvieron para mejorar las características eléctricas y bajar la emisión de los dispositivos electrocrómicos. Las películas delgadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , almacenador de iones  $\text{Li}^+$ , dopados electroquímicamente al vacío, conducen a aumentar la eficiencia de coloración del dispositivo EC en 20%. También se prepararon películas de  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  con resultados favorables. Todos los dispositivos descritos anteriormente pueden resistir más de 5000 ciclos de coloración-blanqueo y pueden tener un circuito memoria abierto por varios días. En las secciones siguientes se presentan algunos resultados electroquímicos y estructuras seleccionadas sobre la cantidad de materiales basados en  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Esta información proporciona un conveniente antecedente para la discusión de datos sobre películas delgadas.

## CAPITULO I.

### ELECTROCROMISMO EN LOS METALES DE TRANSICIÓN

#### 1. OBJETIVOS .-

##### 1.1. PRINCIPAL .-

El principal objetivo de este trabajo es el de proporcionar una amplia información de investigación bibliográfica acerca del electrocromismo en los óxidos de los metales de transición, y de manera especial, el electrocromismo del pentóxido de vanadio,  $V_2O_5$  y del óxido de tungsteno,  $WO_3$ . Igualmente el uso de los materiales y dispositivos electrocrómicos, su funcionamiento y las más diversas aplicaciones logradas. Se describe también las diversas técnicas de deposición de los materiales electrocrómicos en forma de películas delgadas.

##### 1.2. ESPECIFICO .-

Describir las cualidades y ventajas de las técnicas caracterización de películas delgadas de óxidos de metales de transición, como son su espesor, su índice de refracción, su aspereza o rugosidad y la composición estequiométrica de los óxidos electrocrómicos, mediante los equipos AFM, FTIR, RBS y XRD.

#### 2. EL ELECTROCROMISMO .-

##### 2.1. ANTECEDENTES .-

El electrocromismo fue descubierto primero en el  $WO_3$  en 1969, y posteriormente en 1973, y desde entonces los efectos han sido observados en



otros óxidos de metales de transición. Una lista de películas electrocrómicas de óxidos de metales de transición fue proporcionada por S.A. Agnihotry (1986).

El electrocromismo también fue descubierto en algunos compuestos orgánicos, como por ejemplo el poli (3,4-alkilenedioxitiofeno), PXDOTs, y sus derivados; el poli (3,4-alkilenedioxipirrol), PXDOPs, el poli (dimetil 3,4-propilenedioxitiofeno), PProDOT-Me<sub>2</sub> y otros más.

Roberto KostECKI y Frank McLarnon, químicos del Laboratorio de Berkeley, Universidad de California, estudiaron un electrodo que consistía de películas delgadas transparentes de hidróxido de níquel, Ni(OH)<sub>2</sub>, y de dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>. Este emparedado acodado fue formado sobre un cristal. KostECKI buscaba mejorar el funcionamiento de los acumuladores alcalinos recargables que utilizan los electrodos de Ni(OH)<sub>2</sub>. Agregó una película de TiO<sub>2</sub> a la película de Ni(OH)<sub>2</sub> en una tentativa de inhibir la formación indeseada del oxígeno gaseoso. Investigó lo que sucedería cuando al exponerlo a la luz UV. Observó que el electrodo, que había sido casi transparente, oscurecía. Este resultado le indicó que la combinación tiene un uso potencial como dispositivo fotocromico o dispositivo electrocrómico, o ambos. Las reacciones electroquímicas producidas por la luz en la región UV producen el comportamiento fotocromico. Cuando la luz incide sobre las capas de titanio-níquel, los electrones de la capa Ni(OH)<sub>2</sub> fluyen a la película de TiO<sub>2</sub>. El Ni(OH)<sub>2</sub> se oxida en forma de óxidos más altos del Ni(III) y Ni(IV). Como era una película transparente, oscurecerá gradualmente en cortinas del gris y al negro. Cuando se bloquea la luz, la reacción se invierte. La coloración completa de este dispositivo, de transparente a su estado más oscuro requiere aproximadamente de 5 minutos.

Según McLarnon, las ventanas elegantes y los paneles de exhibición de la información, son económicamente prometedoras para el ahorro de la energía. Pueden controlar la luz visible y los niveles de la radiación solar que pasan a través de ellos, así que se pueden regular niveles de la iluminación, así como fulgor, aumento del calor y pérdida de calor.

Las "ventanas inteligentes" basadas en estas tecnologías podrían seguir siendo transparentes mientras la luz del sol sea baja, y oscurecer gradualmente mientras esté presente y comienza a calentar los espacios interiores de un edificio. Almacenando el calor en el exterior, el edificio utiliza menos energía para el aire acondicionado, de tal modo que se ahorra dinero y reduce la contaminación atmosférica asociada al quemarse los combustibles fósiles. Entonces como el sol y los niveles de luz exterior disminuyen, la ventana volverá gradualmente a la transparencia. Una ventana inteligente de material electrocrómico tiene la capacidad "de eliminar" su respuesta natural cuando está utilizando un dispositivo electrocrómico convencional.

Otros usos posibles del material incluyen los paneles fotoelectrocrómico de exhibición para las computadoras y otros equipos electrónicos. Las "ventanas elegantes" y los espejos retrovisores para los autos, los lentes fotocromicos para las gafas de sol, y nuevos tipos de detectores ligeros, de interruptores ópticos de la intensidad de luz. Otros usos está como dispositivo barato para la memoria de las computadoras ópticas. La capacidad del material de almacenar la información en una forma binaria transparente u oscura, representando ceros y unos o codificar datos como niveles del gris; también, le hace candidato a usos como de paneles de exhibición y dispositivos de memoria.

Según Kostecki, una ventaja es que cambia a gris en contacto con la luz. También, puede ser depositada en cualquier tipo de sustrato; en un cristal, plástico o de cerámica, si es conductor o no. Los materiales fotocromáticos actuales son costosos, mientras que los materiales electrocromáticos requieren un sustrato conductor. Los materiales electrocromáticos como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{Ni(OH)}_2$  resultan muy fáciles y baratos de producir, y se utilizan extensamente en cerámicas, pigmentos, catalizadores y otros productos.

El equipo de investigación aun debe solucionar algunos problemas y hacer el trabajo adicional. Ahora, el material oscurece principalmente en respuesta a la luz UV. Se necesita modificar la película para que responda eficientemente al efecto del espectro solar. Kostecki explica que se necesita desarrollar tecnología para producir las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ni(OH)}_2$  que sean tan uniformes y transparentes como sea posible.

## **2.2. ELECTROCROMISMO .– DEFINICIÓN.**

Electrocromismo se define como un cambio reversible y visible en la coloración de un material como resultado de la oxidación o la reducción electroquímica cuando se expone a la acción de un campo eléctrico.

El electrocromismo es un término que se utiliza para describir el fenómeno que ciertos materiales cambian color cuando su composición se cambia por medio de una celda electroquímica. De acuerdo con este principio, las ventanas y los espejos que utilizan estos materiales pueden ser reversiblemente coloreados o incoloros. Para el caso típico del óxido del tungsteno, la Fig. 1 nos ilustra el fenómeno.



intercalados o desintercalados como iones móviles bajo la acción de un campo eléctrico externo. La carga iónica es balanceada por una carga electrónica igual al de un electrodo (transparente) y la coloración y la decoloración puede ser reconciliada, al menos en primer orden, con cambios de niveles dentro de bandas electrónicas rígidas.

Para su uso, los materiales electrocrómicos se procesan en películas delgadas en que se adopta la técnica que cubra el cambio. El interés en los materiales electrocrómicos es la fabricación de dispositivos electrocrómicos que pueden controlar la transmitancia o la reflectancia de la luz incidente.

Los materiales electrocrómicos más usados son:

	Inorgánico	Orgánico
Catódico	WO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> ,	
Anódico	NiO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , RhO <sub>2</sub> ,	Polianilina, Polipirrol, azul de Prusia,

El V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es especial en esa inserción de carga, hace que la transmitancia se incremente en las zonas de longitudes de onda corta y UV del espectro luminoso, mientras la transmitancia decae en la parte de longitud de onda larga y el IR cercano de este espectro. Esta división induce en parte a un examen profundo del electrocromismo del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basado en películas desde una perspectiva básica, ya que un estudio semejante puede dar una información detallada sobre el fundamento del electrocromismo físico, como así también, desde una perspectiva aplicada. Aplicaciones concernientes a las propiedades ópticas variables puede ser usado en dispositivos de pantallas electrocrómicas multicolor.

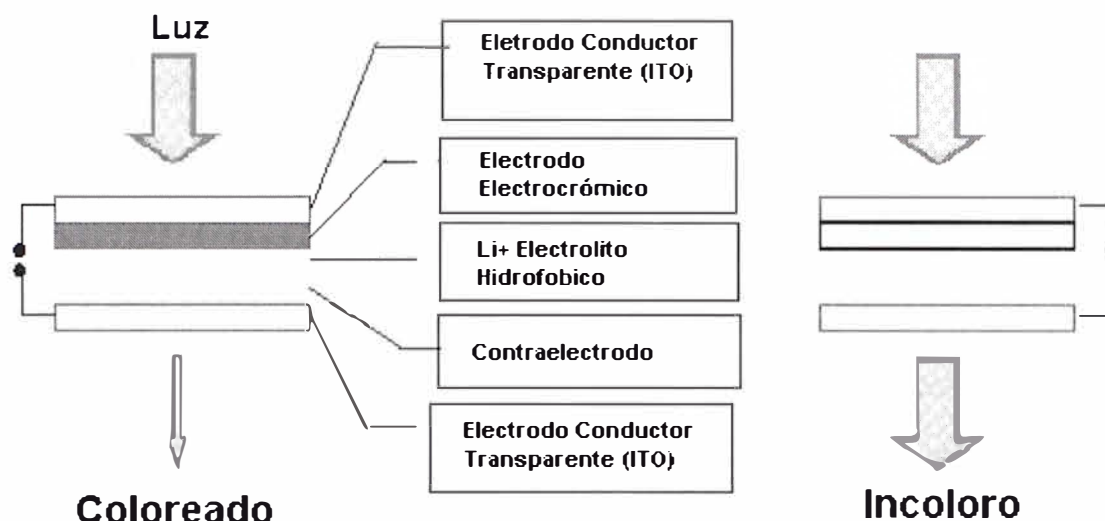


Fig. 2. Cambio de coloración del material electrocrómico

Las películas de  $V_2O_5$  pueden ser empleados junto con películas electrocrómicas de  $WO_3$  en dispositivos de carga balanceada para propósitos de pantalla en la informática, para espejos con reflectancia variable, para ventanas (inteligentes) de transmitancia variable, en edificios eficientes en energía, y para superficies de emitancia variable, para control de temperatura de vehículos espaciales. Las propiedades ópticas basado en películas de  $V_2O_5$  ya han sido discutidos en detalle en películas procesadas por evaporación seguido por intercalación con iones  $H^+$ ,  $Li^+$  y  $Na^+$  y para películas intercaladas de iones  $Li^+$  preparadas por Sputtering, electrodeposición, tecnología sol-gel y otros.

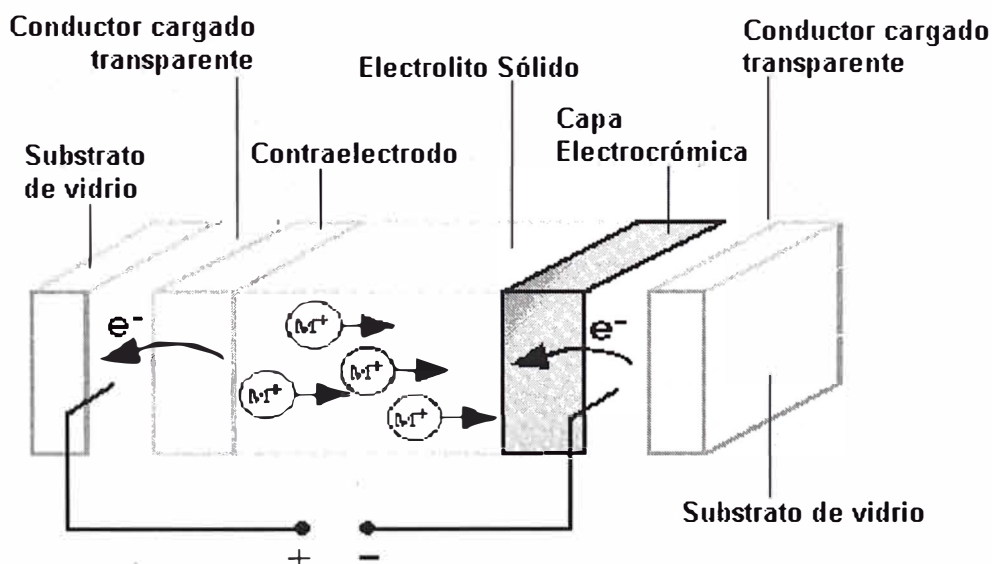
## 2.4. DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS .-

El electrocromismo tiene a lugar en una celda electroquímica cuando uno de los electrodos es recubierto con un material electrocrómico y iones pequeños ( $H^+$ ,  $Li^+$  o  $Na^+$ ) son intercaladas por un campo eléctrico dentro del material

electrocromico. En este trabajo, el material electrocromico es una película delgada depositada sobre un sustrato transparente (Fig. 3).

La característica del electrocromismo no es propia de los polímeros conductores sino que se encuentra en una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos. El cambio radical en el espectro de absorción óptico de polímeros conductores sobre el dopado de estos materiales los hacen útiles para la elaboración de dispositivos electrocromicos. El esfuerzo significativo se ha puesto de manifiesto en los dispositivos electrocromicos basados en materiales inorgánicos electrocromicos tales como  $WO_3$ . En general, una elevada eficacia en la coloración y un elevado procesamiento de los polímeros orgánicos sugieren que estos materiales pueden probar ser aún más útiles.

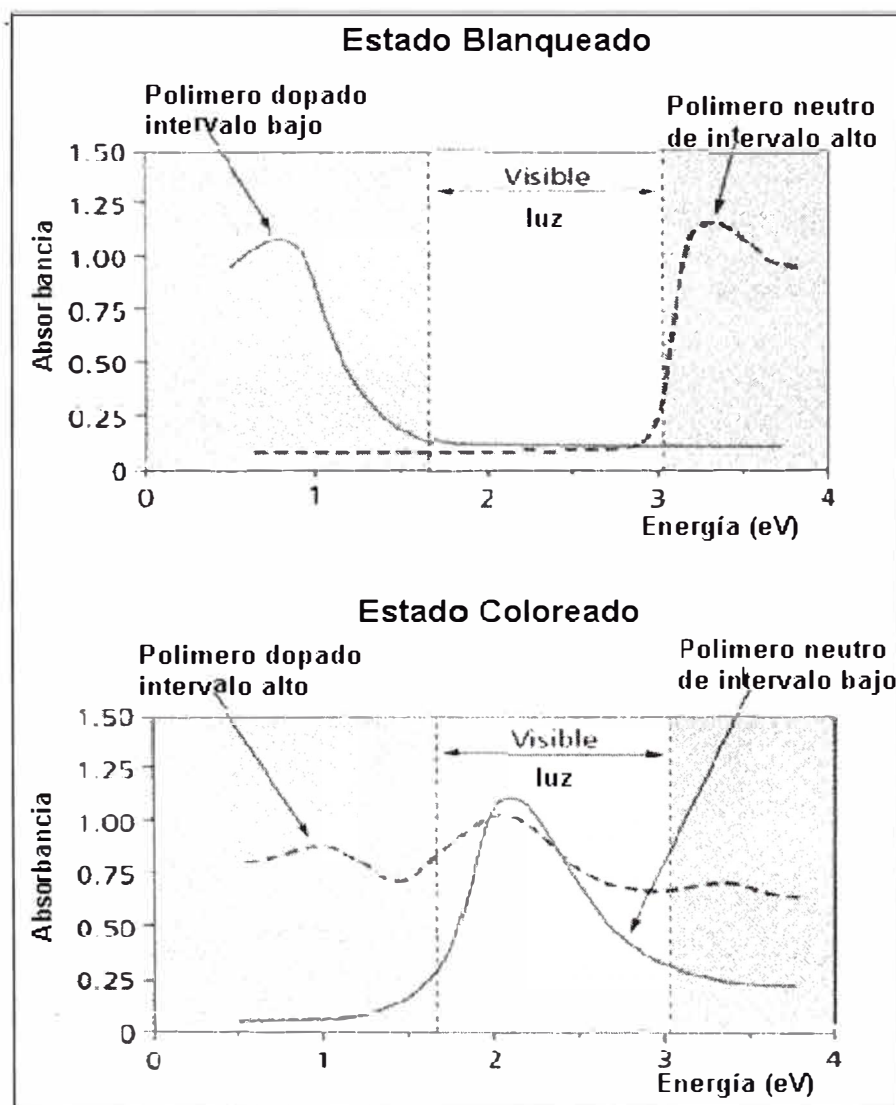
Un dispositivo electrocromico que funciona en el modo descrito puede consistir en una celda galvánica con varias capas diversas :



**Fig. 3.** Un dispositivo electrocromico.

Todas las capas de los componentes son transparentes o incoloros y reversibles para su coloración. La coloración de la capa electrocromica puede

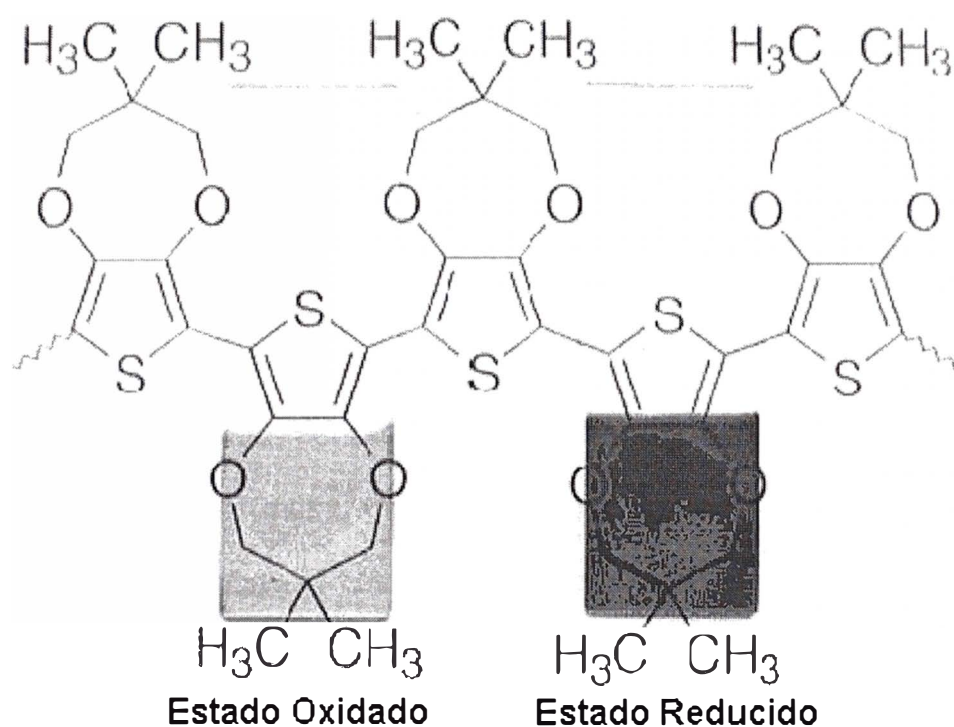
ser alcanzada suministrando corriente a través de la celda. El grado de la coloración se puede controlar por la cantidad de carga pasada a través de la celda y la coloración se mantiene después de cambiar del voltaje. Para blanquear el dispositivo, hay la necesidad de invertir la polaridad del voltaje. Una aplicación práctica de dispositivos electrocrómicos incluye las ventanas inteligentes, el despliegue de información, el espejo retrovisor de un auto, la cristalería de protección, etc.



**Fig. 4.** PProDOT-Me<sub>2</sub>: un polímero electrocrómico capaz de cambiar en menos de 200 ms con un contraste óptico del 80%.



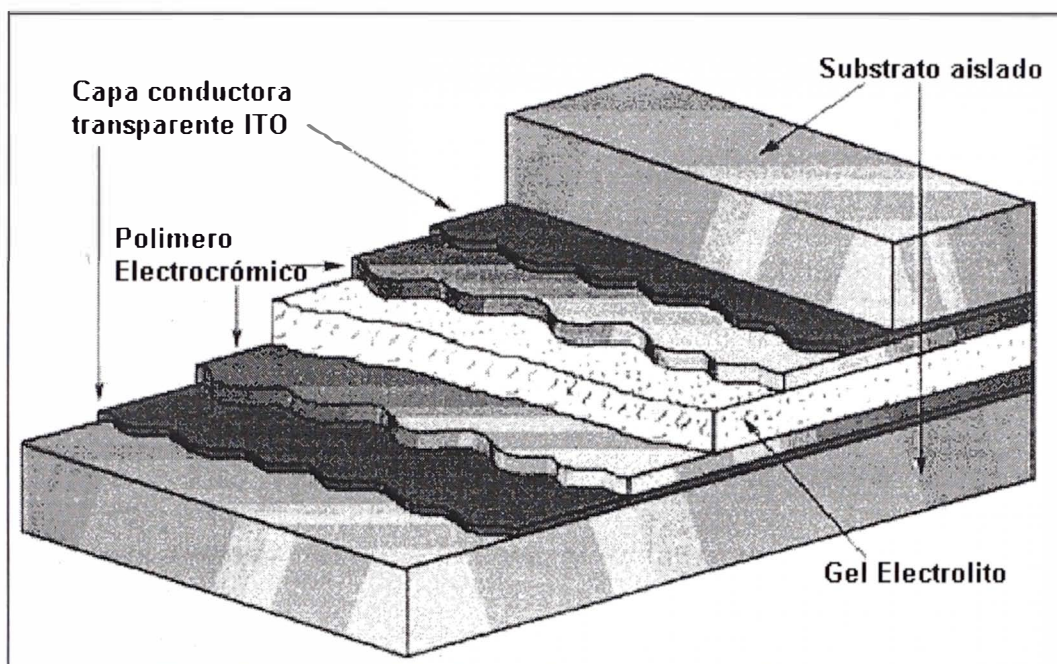
El esfuerzo considerable del grupo Reynolds se ha centrado en la comprensión y la adaptación de propiedades electrocrómicas en polímeros conductores. Muchos de sus trabajos se ha centrado en la síntesis de numerosos sistemas nuevos de polímeros conjugados para aplicaciones electrocrómicas. La aplicación reciente está dirigido al Poly (3,4-alkilenedioxitiofeno), PXDOTs, y sus derivados; y al Poly (3,4-alkilenedioxipirrol), PXDOPs. Aparte de mejorar el proceso, los polímeros conjugados sintetizados en ese grupo, el Poly (dimethyl 3,4-propylenedioxythiophene), PProDOT-Me<sub>2</sub>, ha demostrado capacidades de conmutación rápidas como se muestran en las Fig.4 y 5 y un alto grado de coloración.



**Fig.5.** Ilustración de un dispositivo electrocrómico del polímero dual.

En los polímeros conjugados electroactivos, los cambios estructurales que acompañan a la oxidación o la reducción resultan en una modificación de la estructura de la banda que da lugar a cambios en el color del material.

La coloración se relaciona con el ancho de banda, es decir, un mayor enfoque en el estudio del electrocromismo de materiales poliméricos ha sido el de controlar los colores exhibidos por los polímeros. Tres estrategias importantes del control del color se han utilizado hasta la fecha.



**Fig.6.** Capas en dispositivos electrocrómicos de un polímero.

El ancho de banda está directamente relacionado con el carácter abundante de electrones de la estructura del polímero que determinan las energías relativas de la teoría del orbital molecular del HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y del LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). El efecto de la sustitución de monómeros con características electrocrómicas produce efectos estéricos y electrónicos inducidos. Afectando la conjugación y la densidad electrónica de la estructura del polímero, estos sustitutos influyen en las energías del HOMO y del LUMO que alteran así el ancho de banda. La copolimerización de monómeros distintos, o la homopolimerización de monómeros híbridos que contienen varias unidades distintas, conduce a una

combinación interesante de las características electrocromáticas vistas en los homopolímeros correspondientes.

El grupo Reynolds, ha desarrollado dispositivos flexibles de polímeros duales con eficiencias en la coloración en un orden de magnitud más grande que el  $\text{WO}_3$  ampliamente usado. En este tipo de dispositivo (Fig. 6), un polímero anódico coloreado (de amplio ancho) se asocia a un polímero catódico coloreado (de poco ancho) para producir un contraste óptico más alto, tal como lo ilustra la Fig. 5.

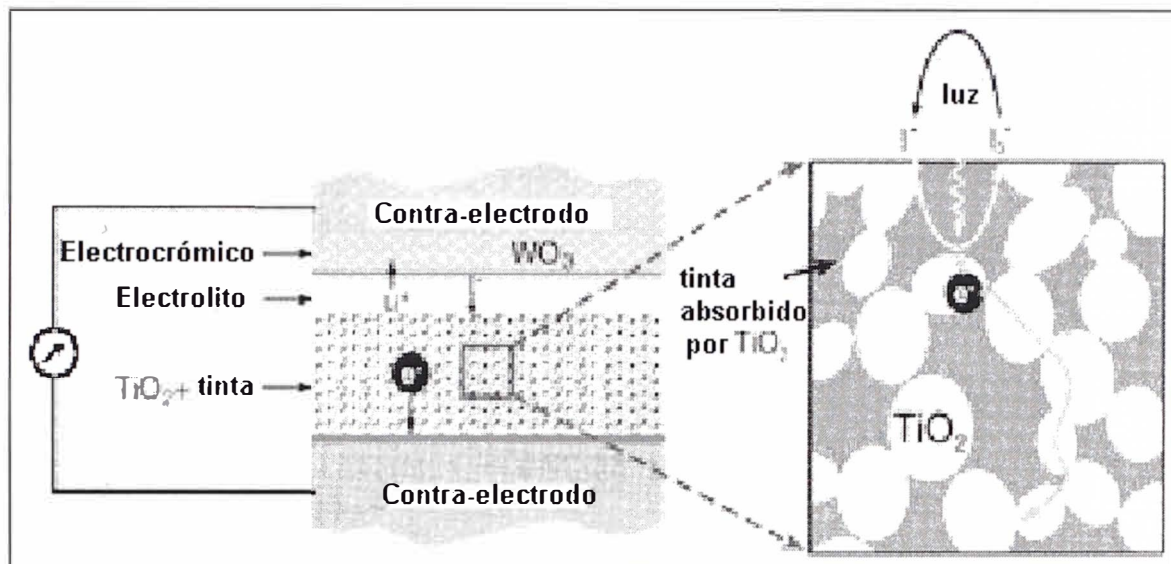
Recientemente, se ha agregado la colorimetría "in situ" a nuestras capacidades de caracterización y se ha desarrollado una metodología para reducir el método común usado para desarrollar dispositivos electrocromáticos. Esta técnica ha probado ser especialmente útil para el estudio de los diversos colores intermedios producidos en función del potencial aplicado, dando así, un mejor control del color de futuros dispositivos de polímeros duales.

## **2.5. DISPOSITIVOS FOTOELECTROCRÓMICOS .-**

Un material fotocromático es uno que cambia de incoloro a otro coloreado cuando se expone a la luz, y se vuelve incoloro cuando se amortigua o se bloquea la luz (Fig. 7).

Los dispositivos fotoelectrocromáticos (CPE) utilizan un electrodo de tinte sensibilizado para generar electrones, de tal modo, que crean el voltaje necesario para conducir iones  $\text{Li}^+$  a la capa electrocromática y colorearlos. Un aspecto esencial de los dispositivos CPE es el uso de una capa de tinta impregnada de  $\text{TiO}_2$ . Una concentración baja del tinte se utiliza para maximizar

la transparencia de la ventana. Entre el  $\text{TiO}_2$  y la capa electrocrómica está una capa de la solución de yoduro de litio,  $\text{LiI}$ , o de un polímero sólido que contiene  $\text{LiI}$ . Este completo dispositivo se intercala entre dos capas de material transparente del óxido que conduce.



**Fig.7.** Ilustración de un dispositivo fotoelectrocrómico CPE.

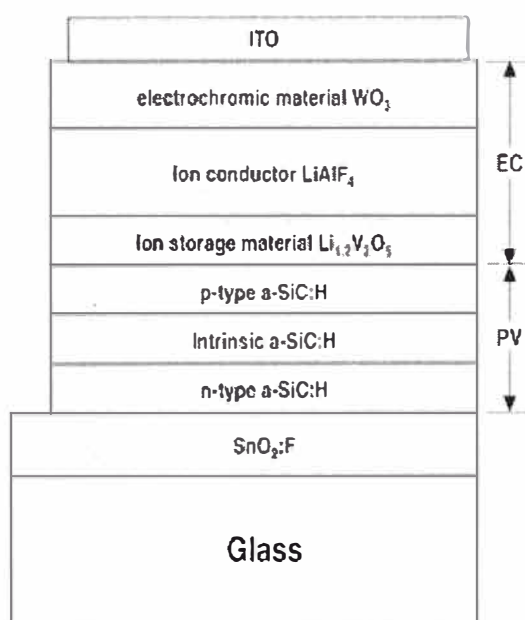
Un dispositivo fotoelectrocrómico utiliza tinta impregnada a una capa de  $\text{TiO}_2$  para generar electrones, las cuáles crean el voltaje necesario para colorear la capa electrocrómica. Cuando la luz del sol incide sobre este dispositivo, el tinte absorbe algo de la luz del sol y libera electrones, que se penetran en el  $\text{TiO}_2$ . Los electrones entonces se conducen a la capa adyacente del óxido conductor, y pasan a través de un circuito externo de la capa adyacente conductora a la capa electrocrómica, en el otro lado del dispositivo. Este flujo alternado del electrón, hace emigrar iones yoduro a través de la solución o del polímero sólido hacia el  $\text{TiO}_2$ , y hace emigrar iones  $\text{Li}^+$  de la capa electrocrómica. En un dispositivo electrocrómico estándar, la inyección de iones  $\text{Li}^+$  en la capa electrocrómica causa el color.

Cuando la luz del sol incide en el dispositivo, la carga almacenada en la capa electrocrómica conduce el proceso al revés, expulsando iones  $\text{Li}^+$  de la capa electrocrómica y causando el blanqueo. Así, sin controles externos, la ventana coloreará a la luz del sol y blanqueará en su ausencia.

El circuito externo se puede utilizar también como dispositivo de control. La desconexión del circuito hará a la ventana permanecer en su estado actual sin importar la presencia o la ausencia de luz solar. Además, se puede aplicar un voltaje externo al dispositivo a través de este circuito para conducir el dispositivo al estado incoloro o coloreado<sup>(4)</sup>.

## 2.6. MATERIALES ELECTROCRÓMICOS EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS .-

Los dispositivos PV y EC combinan un dispositivo de película delgada del PV con un dispositivo electrocrómico. El esquema representado por la Fig. 8, es un dispositivo de trabajo PV-EC construido por National Renewable Energy Laboratory (NREL). De Oro, Colorado.



**Fig.8.** Ilustración de un dispositivo electrocrómico PV y EC.

Los dispositivos PV-EC montan un dispositivo fotovoltaico de películas delgadas sobre la capa de almacenamiento de iones del dispositivo electrocrómico. La capa fotovoltaica genera un voltaje que hace oscurecer la capa electrocrómica. Con una capa media adicional del contacto insertada entre los dispositivos fotovoltaicos y electrocrómicos, el voltaje generado por la capa fotovoltaica se podría también utilizar para cargar una batería externa. La batería se podría entonces utilizar para aligerar la capa electrocrómica<sup>(5)</sup>.

## **2.7. VENTANAS ELECTROCRÓMICAS .–**

Las ventanas electrocrómicas son aquellas ventanas que se pueden oscurecer o aclarar electrónicamente. Un voltaje pequeño aplicado a las ventanas las hará oscurecer; al invertir el voltaje las hace aclarar. Esta capacidad permite el control automático de la cantidad de luz y de calor que pasa a través de las ventanas, de tal modo que, presentan una oportunidad para que las ventanas sean utilizadas como dispositivos de ahorro de energía.

El tipo de ventana inteligente más prometedor es una electrocrómica, cuya transparencia se regula aplicando un pulso pequeño de voltaje entre dos electrodos transparentes. Los electrodos transparentes así como las capas activas del material electrocrómica son aplicadas sobre las superficies de vidrio o láminas de plástico por la avanzada tecnología de deposición de películas delgadas.

Este proyecto se enfoca en materiales electrocrómicas cuyas propiedades ópticas pueden variar reversible y gradualmente entre un extremo extensamente separado bajo inserción y extracción de carga (impulsado

fuertemente por celdas solares). Los brazos de los dispositivos electrocrómicos básicos sobrepusieron las capas con un ion conductor (electrolito del polímero sólido laminado) en el centro. Ópticamente, el ion conductor tiene la función de una película delgada electrocrómica en un lado y otra película delgada electrocrómica o un electrodo contador óptico transparente al otro lado de la película delgada. La configuración de las tres capas mencionadas se interpone entre películas que sirven como conductores eléctricos transparentes. Las últimas películas se ponen en láminas de plástico flexibles para que la estructura entera abrace dos láminas cubiertos que son láminas juntas. Otros problemas importantes se relacionan a la eficacia de energía y el control estratégico de las ventanas inteligentes, así como a la economía, ambiente y potenciales mercados.

## **2.8. VENTANAS INTELIGENTES .–**

El potencial más grande para economizar energía en corto plazo, fue hallado en el sector de las edificaciones. Sobre todo, la energía en las ventanas eficientes pueden reducir el consumo de energía considerablemente. El Ångström Solar Center, está desarrollando ventanas que pueden regular la cantidad de energía solar transmitida a través de ellos. Tales ventanas se llaman “ventanas inteligentes” (Fig. 9).

Las ventanas inteligentes son caracterizadas por su habilidad de variar el paso de energía radiante de la luz visible así como la energía solar por pulsos de bajo voltaje eléctricos. Su uso principal durante las próximas décadas será reducir las necesidades de aire acondicionado en los edificios por energía



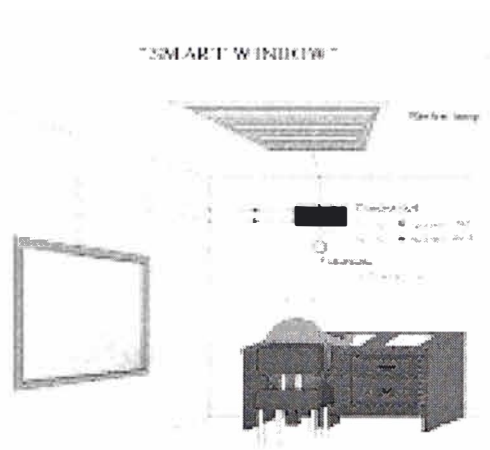
malgastado. También en los climas europeos norteros, la calefacción pueden ser un problema durante verano, sobre todo en los edificios de oficinas con fachadas de vidrios grandes. Durante invierno, es de mayor importancia disminuir la pérdida de calor del interior del edificio a través de la ventana. Tal rasgo puede incorporarse en una ventana inteligente combinándolo con las capas de bajas emisividades.

En una perspectiva más amplia, las ventanas inteligentes tendrán una influencia más penetrante y habilitarán edificios vidriados, los atrios, etc. para realizar en respuesta a muchas necesidades. Las ventanas pueden regularse según la comodidad personal y al mismo tiempo pueden aumentarse la eficiencia de energía del edificio. Una nueva dinámica, o interactivo, de arquitectura está a la vista, cuyo impacto total puede ser todavía difícil de aceptar.

Las ventanas inteligentes permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, autos, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul) en el polipirrol e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del óxido provoca un cambio similar de incoloro a azul ( $WO_3$ ). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso. La intensidad puede ser controlada manualmente o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el



nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzar el nivel adecuado de intensidad.



**Fig. 9.** Ventana inteligente.

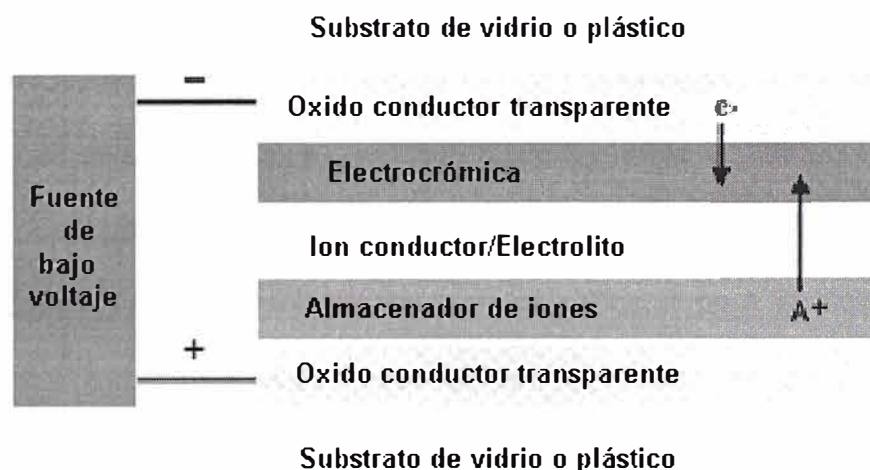
Los parámetros técnicos más importantes son: el porcentaje de variación de la absorción entre los estados oxidado y reducido, y el tiempo de respuesta. El primer parámetro está relacionado con la capacidad de almacenamiento de carga en la película. El tiempo de transición está relacionado con las velocidades de oxidación-reducción, controladas por procesos de relajación.

## **2.9. FUNCIONAMIENTO DE LAS VENTANAS ELECTROCRÓMICAS .-**

Las ventanas electrocrómicas consisten hasta en siete capas de materiales. La función esencial del dispositivo resulta del transporte de los iones  $H^+$  o de  $Li^+$  de una capa almacén de iones y con una capa que conduce al ión, inyectándolos en una capa electrocrómica (Fig. 10).

La capa electrocrómica es típicamente óxido de tungsteno ( $WO_3$ ). La presencia de los iones en la capa electrocrómica cambia sus características ópticas, haciéndola absorber la luz visible. El resultado final es que la ventana oscurece.

Las tres capas centrales se intercalan entre dos capas de un material transparente del óxido que conduce. Para proteger las cinco capas de materiales, se intercalan más a fondo entre las dos capas de cristal. Todas las capas, por supuesto, son transparentes a la luz visible.



**Fig. 10.** Una sección representativa de una ventana electrocrómica.

Se aplicó un voltaje a través del óxido conductor transparente el que acoda el hidrógeno de las causas o iones de litio ( $A^+$ ) que se inyectarán en las capas electrocrómicas. Para oscurecer (o colorear) a las ventanas, se aplica un voltaje a través de las dos capas transparentes del óxido conductor. Este voltaje conduce los iones de la capa almacenador de iones, con la capa que conduce al ión y con la capa electrocrómica.

Para invertir el proceso, se invierte el voltaje, conduciendo los iones en la dirección opuesta, fuera de la capa electrocrómica, con la capa que conduce al

ión, y con la capa almacenador de iones. Mientras los iones emigran de la capa electrocrómica, las aclara, y la ventana llega a ser transparente otra vez.

## **2.10. VENTAJAS DE LAS VENTANAS ELECTROCRÓMICAS .-**

Las ventanas electrocrómicas pueden controlar la cantidad de luz del día y el aumento del calor solar a través de las ventanas de edificios y de vehículos. La capacidad de controlar estos parámetros que usan un circuito electrónico sugiere una variedad de usos.

Por ejemplo, una celda fotovoltaica pequeña se podría utilizar para detectar la cantidad de luz del sol, oscureciendo la ventana cuando el sol es más brillante. Esto sería un uso apropiado en un clima caliente donde la calefacción solar no se desea. Una próxima alternativa sería solamente aclarar la ventana cuando está disponible la luz del sol directa, sino oscurecerla para la aislamiento en otras veces. Esta alternativa sería útil en las áreas donde se desea la calefacción solar. Cualquier acercamiento podría ofrecer un interruptor de invalidación para la conveniencia de los habitantes.

En un edificio con amplia calefacción solar, se podía concebir el uso de ventanas electrocrómicas como control termostático incluso, para oscurecer o aclarar las ventanas pues más o menos es necesario proporcionar la calefacción solar al espacio interior. En este caso, la ventana electrocrómica sería controlada por un termostato electrónico.

Las ventanas electrocrómicas también se pueden utilizar para ayudar a mantener frescos los vehículos. Un protector solar (sunroof) electrocrómico puede oscurecer con la luz del sol directa o sino aclarar en otras veces,

propiciando el funcionamiento mientras que mantenía fresco al vehículo. Las ventanas electrocrómicas posteriores o laterales de un auto podrían oscurecer mientras que el auto se parquea, manteniendo el coche fresco, y después, aclarar otra vez una vez que se encienda el auto.

Tecnologías electrocrómicas avanzadas como las ventanas fotoelectrocrómicas oscurecerán en luz solar sin el uso de un circuito de control externo. Tales ventanas serán ideales como protector solar de autos. Debido a su capacidad de controlar el aumento de luz solar del día, las ventanas electrocrómicas tienen el potencial de reducir el consumo de energía anual en Estados Unidos por varios cuatrillones ( $10^{15}$ ) BTU. Actualmente los Estados Unidos consume un total de casi de 94 cuatrillones de BTU de energía por año.

Para que las ventanas electrocrómicas sean de utilidad en los hogares y en los edificios comerciales, tienen que ser capaces de colorear y que blanquean en épocas sin ninguna pérdida de funcionamiento. Porque son más probable ser utilizado para bloquear hacia fuera luz del sol directa, se espera que las ventanas sean expuestas continuamente a la radiación del sol mientras alcanzan temperaturas tan altas como  $90^{\circ}\text{C}$ .

La investigación de NREL se centra en exponer las muestras de prueba para ventanas electrocrómicas en probables ambiente más drásticos que son para experimentar y completando el ciclo repetidamente, entre oscuras y claras, para determinar su funcionamiento constante por largos períodos de tiempo. NREL también está trabajando para desarrollar y estandarizar los métodos de prueba de durabilidad, para así poder obtener una prueba patrón estándar para el funcionamiento de ventanas electrocrómicas.

El trabajo de NREL no se acaba cuando una ventana falla; de hecho, acaba de comenzar. NREL realiza análisis destructivo en ventanas falladas para avanzar la comprensión de sus mecanismos de falla. El conocimiento obtenido de estos análisis está permitiendo mejorar el funcionamiento de las ventanas electrocrómicas, haciéndolas más cercanos a la realidad comercial.

Además de este trabajo, NREL realiza la investigación y el desarrollo en los materiales y los mecanismos electrocrómicos por degradación, y está trabajando en desarrollar prototipo de ventanas electrocrómicas avanzados. NREL también trabaja para educar a gente sobre la tecnología electrocrómica de la ventana y para encontrar nuevos mercados y usos de las ventanas electrocrómicas.

### **2.11. VENTANAS EFICIENTES EN ENERGÍA .-**

Una ventana eficiente en energía es un dispositivo capaz de proporcionar buena iluminación durante el día y buena comodidad térmica tanto durante día y noche a mínima demanda de energía pagada. La comodidad térmica implica sobrecalentamiento, así como también el excesivo enfriamiento deberán ser evitados, la sequedad deberá ser mínima, etc. Por lo tanto, la eficiencia de energía de la ventana, implica el control del influjo radiativo y de pérdidas de calor debidas a la radiación, conducción y convección.

### **2.12. PANTALLAS PLANAS Y DISPOSITIVOS DE VISUALIZACIÓN .-**

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden elaborar sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas

(espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 s para pantallas planas.

### **2.13. ESPEJOS INTELIGENTES .-**

Este dispositivo esta basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. La reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los autos.

### **2.14. FILTROS ÓPTICOS .-**

Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc.) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

## CAPITULO II.

### TECNICAS DE DEPOSICION DE PELÍCULAS DELGADAS .-

#### 1. FUNDAMENTO DEL SPUTTERING .-

El proceso Sputtering consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. Esta definición nos indica que el proceso Sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas. Sin embargo, como en el proceso Sputtering se produce material vapor del electrodo, por lo que es también un método utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación.

La técnica del Sputtering es uno de los métodos para la deposición de películas delgadas que más se usa en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica, de la flexibilidad y de la posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores de medios de grabación, de autos, cristales; así como otras más específicas, como por ejemplo en la fabricación de sensores o sistemas ópticos. Por otro lado, materiales que, debido a su alto punto de fusión, se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas, pueden ser depositados con facilidad gracias al Sputtering. Bajo el término Sputtering englobamos a numerosas técnicas, que van desde la simple descarga DC en materiales conductores al más sofisticado de los Magnetron Sputtering. En todas ellas, la idea es siempre la misma; se trata de bombardear la superficie del blanco que queremos evaporar con iones de gas muy energéticos, para que estos

transmitan su energía a los átomos del blanco, que de esta manera, es pulverizado. Los átomos así arrancados pueden después depositarse sobre un substrato para formar películas delgadas o recubrimientos. La propia naturaleza del proceso Sputtering permite el uso de iones que dirigen tanto la química como la estructura de las películas. En el Sputtering asistido por iones (IBS) se bombardea la película mientras ésta es depositada. Esto potencia la movilidad de los átomos adsorbidos en la lámina, lo cual puede ser beneficioso para ella.

Si comparamos los ritmos de deposición de las técnicas de Sputtering con los obtenidos por otras técnicas encontraremos que se hallan entre la más rápidas, llegando a alcanzar ritmos de varios  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ .

Uno de los principales inconvenientes del Sputtering es que, en ciertas configuraciones, como el Magnetron Sputtering, el material del blanco se aprovecha poco.

### **1.1. DEPOSICIÓN POR SPUTTERING .-**

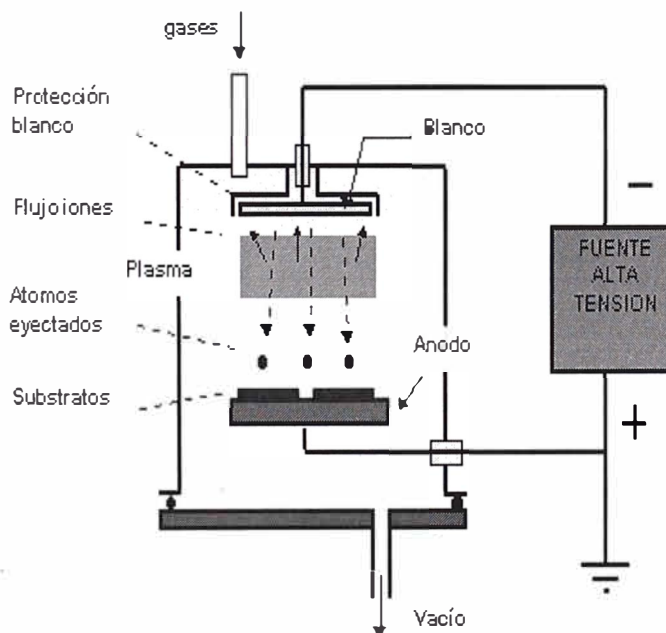
Películas delgadas como el de  $\text{V}_2\text{O}_5$  pueden ser preparadas por varias técnicas diferentes. Considerando sólo la técnica por Sputtering, estudios detallados han sido reportados para películas hechas por RF Sputtering, DC Magnetron Sputtering y Sputtering de haz iónico. Todas estas películas fueron efectuadas en plasmas de  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . Algunas informaciones están disponibles para el Sputtering del  $\text{H}_2$  contenido en un plasma en un ambiente de  $\text{Ne}$  y  $\text{O}_2$ .

El presente estudio aplicó la técnica del DC Magnetron en una unidad de deposición de película delgada versátil. El criobombeo por unas cuantas horas



condujo la presión dentro de la gama de  $10^{-7}$  Torr. Luego que la bomba fue estrangulada, fueron introducidos argón (99.9997 % de pureza) y oxígeno (99.998 % de pureza) a través de reguladores de gas controlados por flujo de masa de manera que una presión total P y fueron mantenidos en una relación de mezcla de volúmenes de  $O_2/Ar$ .

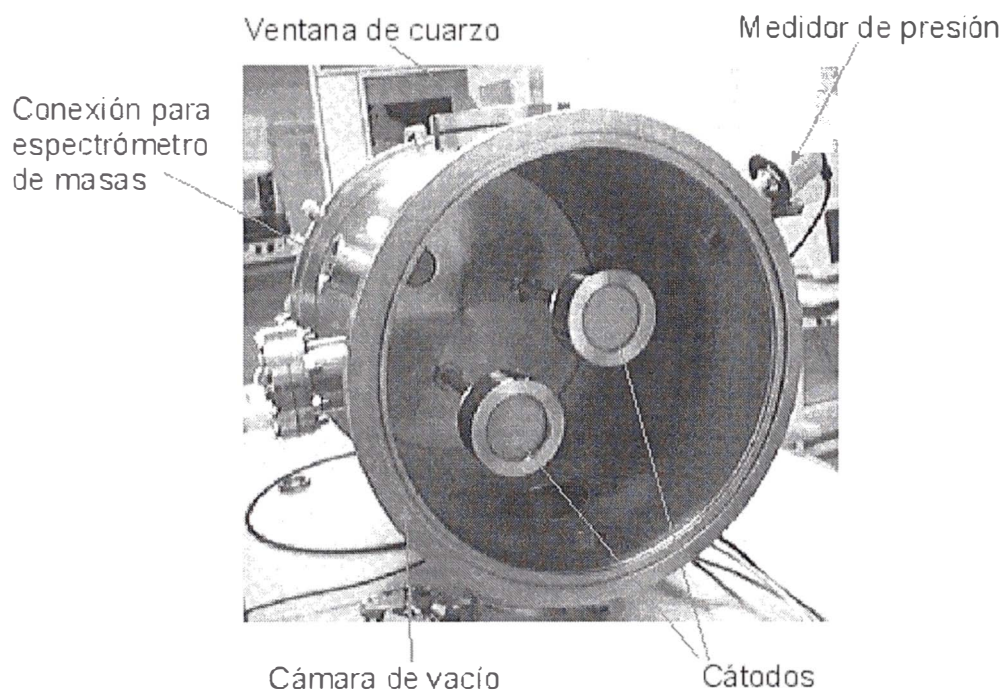
En el Magnetron Sputtering, el plasma es confinado en una región concreta del espacio, debido a la interacción entre los campos magnéticos y eléctricos, lo cual provoca un ataque desigual de la superficie del blanco (Fig. 11). Esto da lugar a una muestra característica en la zona que es más atacada. Típicamente, en un magnetrón convencional, se estima que sólo se ataca entre un 25% y un 30% del total. En la actualidad existen diseños de magnetrones en los cuales se giran el blanco y/o los imanes de forma que la zona de ataque va variando sobre la superficie del blanco. [1]



**Fig.11.** Esquema del Sputtering

Con el término deposición por Sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que

va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles (Fig.11). Es también posible depositar materiales compuestos por Sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.



**Fig. 12.** Magnetron Sputtering

Una técnica de deposición de materiales basada en el principio de Sputtering antes mencionado, es la del Magnetron Sputtering. Se caracteriza por utilizar campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del blanco. La aplicación de este campo magnético transversal da lugar a cambios importantes en el proceso básico de Sputtering. Los electrones secundarios generados en el blanco no bombardean el sustrato debido a que son

atrapados en trayectorias cicloidales cerca del blanco, así disminuye la temperatura a la que se calienta el sustrato y disminuye el daño por radiación. Este hecho permite recubrir sustratos que no resistan temperaturas altas (como plásticos) y superficies sensibles. Además en esta técnica las velocidades de deposición son más altas que en el Sputtering tradicional, pudiendo utilizar la técnica combinada con Sputtering reactivo. La Fig.12 muestra el sistema del Magnetron Sputtering, que posee tres cátodos y un portasustratos giratorio. Este sistema es utilizado en el crecimiento de películas compuestas y multicapas de nitruros metálicos (Ti, Al, Zr, etc) con fines fundamentalmente de aplicaciones como recubrimientos duros<sup>6</sup>.

## **1.2. MAGNETRON SPUTTERING .-**

Cuanto más baja sea la presión de gas en la cámara, mayor será el recorrido libre medio de los átomos arrancados mediante Magnetron Sputtering. Por lo tanto sería bueno tener un sistema que pudiese trabajar con presiones suficientemente bajas como para que los átomos evaporados llegaran sin choques con el gas hasta el sustrato. Esto se logra en los sistemas de Magnetron Sputtering.

En 1935, Penning fue el primero en estudiar el Sputtering a baja presión con un campo magnético transversal superpuesto a una descarga DC. El sistema experimental consistía en dos electrodos cilíndricos coaxiales con un campo magnético axial logrado gracias a un solenoide que rodeaba el electrodo exterior. Encontró que el poner un campo magnético de unos 300 G disminuía la presión de gas mínima para tener un plasma en un factor 10, e incrementaba

el ritmo de deposición. Sin embargo este sistema no llegó a usarse en la práctica.

A principios de los 60, el sistema fue reconsiderado. Kay estudio las descargas en presencia de un campo magnético en relación con la deposición de películas. Gill y Kay propusieron un sistema de magnetron con el cual la presión de gas llegaba a bajar hasta  $10^{-5}$  Torr, lo cual era dos ordenes de magnitud menor que la lograda con cualquier otro sistema de Sputtering.

Hayakawa y Wasa también estudiaron este tipo de descarga en relación con la inestabilidad del plasma y el Sputtering en el cátodo. Inventaron el primer sistema de Magnetron Sputtering planar, el cual usaba un solenoide para crear el campo magnético. Sin embargo este sistema no fue usado en la práctica.

En los 70, el Magnetron Sputtering se generalizó ampliamente debido sus potenciales aplicaciones en el crecimiento de laminas sobre Si para la creación de circuitos integrados. Hoy en día su uso está extendido a un sin fin de aplicaciones que van desde la microelectrónica hasta el vidrio arquitectónico.

Hay principalmente dos sistemas de Magnetron Sputtering que se usan en la práctica. Uno es el cilíndrico, y el otro es planar. En ellos existe un imán permanente dentro del cátodo lo cual da lugar a campos de varios cientos de gauss. El plasma es concentrado precisamente en esa zona con alto campo magnético. Debido a las formas de las líneas de campo el plasma no ataca por igual todas las zonas de la superficie del cátodo, lo cual reduce la vida de este, al no aprovecharse todo el material.

Los sistemas con magnetrones se encuentran con problemas cuando el blanco que se pretende atacar es de un material magnético. Las líneas de campo

magnético se ven confinadas dentro del material, a no ser que este sea suficientemente delgado como para que se alcance la saturación magnética.

En los sistemas de Magnetron Sputtering se trabaja con presiones que van desde  $10^{-5}$  hasta  $10^{-3}$  Torr, con lo que las partículas evaporadas atraviesan el plasma sin colisiones. Por lo tanto el ritmo de deposición  $R$  viene dado simplemente por:

$$R = \frac{kW_0}{t}$$

donde  $k= 1$ , para el sistema planar y  $k=r_c/r_a$  para el sistema cilíndrico, donde  $r_c$  es el radio del cátodo y  $r_a$  es el radio del ánodo.  $W_0$  es la cantidad de partículas arrancadas, y su expresión es la misma que en el Sputtering de Diodos.

Por supuesto que en el Magnetron Sputtering también se pueden depositar películas de materiales aislantes aplicando una señal de radiofrecuencia de igual manera a la realizada con el Sputtering de Diodos.

Las películas de  $V_2O_5$  amorfo y policristalino fueron producidos por DC Magnetron Sputtering de un objetivo metálico en una mezcla gaseosa de Ar y  $O_2$ . Películas de un nuevo material caracterizado como carbono y fluor con  $V_2O_5$  dopado fueron producidos por adición a la mezcla gaseosa de 1% del gas  $CF_4$ .

Las películas fueron intercaladas electrolíticamente con litio y las propiedades electroquímicas y físicas fueron estudiadas. Las curvas de descarga y los gráficos del voltaje fueron obtenidos y luego analizados. Después de la adición de litio, las películas fueron caracterizados como Li y  $V_2O_5$ . Las curvas de descarga de las películas cristalinas mostraron un paso parecido con características bien definidas de las caídas de voltaje en  $y \approx 1$  y  $y \approx 2$ . Las

curvas de descarga para las películas amorfas tuvieron un carácter monoatómico. El comportamiento de las películas de CF-dopado fueron similar al de las películas policristalinas.

## **2. PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION (PVD) .-**

En esta técnica se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada. Esta técnica basada en la formación de un vapor del material que se pretende depositar en la película delgada. Para ello, el material en forma de sólido es sometido bien sea a un proceso de calentamiento hasta la evaporación (Evaporación Térmica) o bien se 'pulveriza' mediante un bombardeo intenso con partículas cargadas en forma de iones (Bombardeo Catódico o Sputtering). En este último caso, los iones proceden de una descarga eléctrica entre dos electrodos en forma de plasma, utilizando un gas generalmente inerte (argón). También es posible bombardear la muestra con un haz de iones procedentes de una fuente externa de iones. Esta última técnica permite variar la energía y la intensidad de los iones que alcanzan la superficie del material a depositar.

Alternativamente, es posible utilizar la fuente de iones para bombardear directamente la superficie del sustrato durante el proceso de evaporación, con objeto impartir más energía a los átomos evaporados y mejorar con ello las propiedades de la capa depositada (adherencia, densidad, etc.). Esta técnica, denominada Deposición Asistida Mediante Haces de Iones (IBAD) ha sido

utilizada convenientemente para depositar capas de carbono (DLC) y de compuestos binarios y ternarios de la familia carbono-boro-nitrógeno.

Las técnicas de preparación de películas utilizadas en el laboratorio están basadas en la deposición física o química de películas delgadas a partir de la fase vapor.

Una diferencia esencial entre las técnicas de PVD y de CVD es que en las primeras el material a depositar ya existe (en forma de sólido) mientras que en las segundas el material no existe; previamente se sintetiza mediante reacción en fase vapor.

Las capas son depositadas mediante técnicas de deposición en vacío de tipo físico o químico a partir de la fase vapor (técnicas PVD y CVD, respectivamente). Las actividades más importantes del grupo se centran en el estudio del proceso de deposición (cinética de crecimiento, especies activas en la reacción de deposición, etc.) así como de las variables que afectan el proceso (presión, temperatura, gases precursores, etc.) con objeto de optimizar las propiedades de las capas depositadas. El departamento dispone de diversos equipos de PVD y CVD, algunos de ellos desarrollados en el laboratorio.

### **3. EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO .-**

La técnica de deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficies fría del substrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente

la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de  $10^{-6}$  o  $10^{-5}$  Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato. Esto da lugar a fenómenos de 'sombreado' en piezas en 3D sobre todo en aquellas regiones no directamente accesibles desde la fuente de evaporación. Al mismo tiempo, en las técnicas de evaporación térmica la energía media de llegada de los átomos en vapor a la superficie del sustrato suele ser baja (del orden de  $kT$ , es decir décimas de eV) lo cual puede afectar seriamente la morfología de las capas, resultando frecuentemente un material poroso y poco adherente.

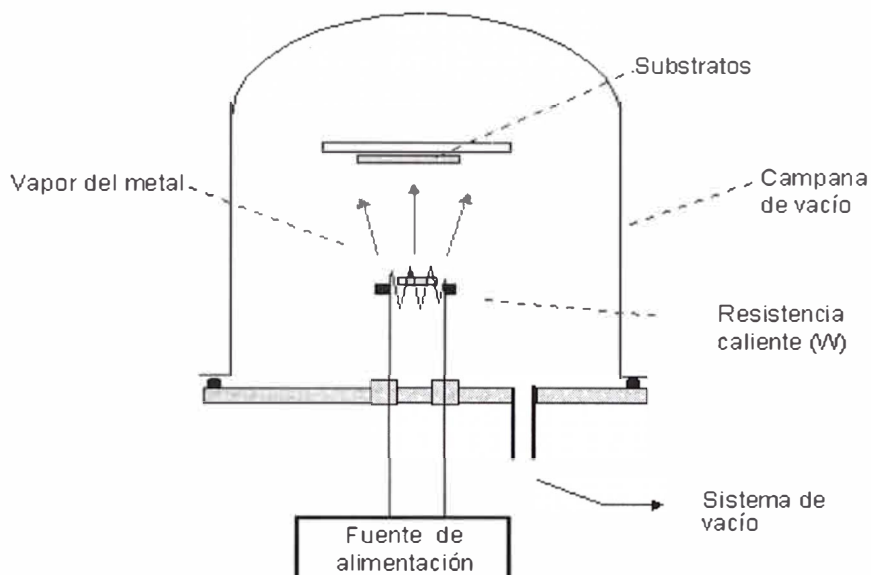
En las técnicas de evaporación térmica, el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos. En los equipos disponibles en el laboratorio se utiliza bien sea el calentamiento mediante resistencia (efecto Joule) o bien sometiendo el material a un bombardeo intenso de electrones de alta energía, generalmente varios keV, procedentes de un cañón de electrones (calentamiento por haz de electrones)

#### **4. CALENTAMIENTO MEDIANTE RESISTENCIA .-**

En la técnica de deposición mediante evaporación, el calentamiento del material hasta la fusión se lleva a cabo mediante el paso de corriente eléctrica a través de un filamento o placa metálica sobre el cual se deposita el material (efecto Joule). El material en forma de vapor se condensa entonces sobre el sustrato. También se usan otras formas de calentamiento como el de



inducción mediante una bobina de RF rodeando un crisol de grafito o de BN, donde se funde el material que se quiere evaporar.



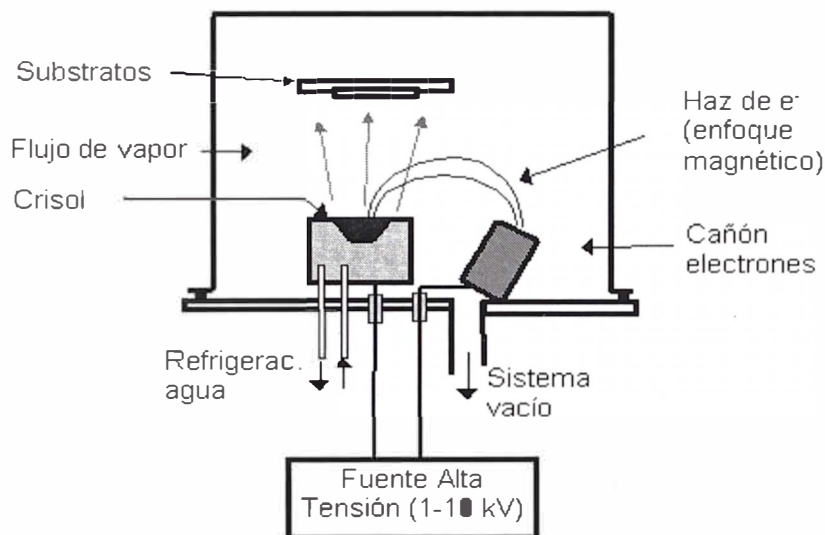
**Fig. 13.** Calentamiento Mediante Resistencia.

El montaje de la técnica es simple, y resulta muy apropiada para depositar metales y algunos compuestos de bajo punto de fusión (Al, Ag, Au, SiO, etc.). Los metales típicos usados como resistencia de calentamiento son el tantalio (Ta), molibdeno (Mo), tungsteno (W) los cuales presentan una presión de vapor prácticamente nula a la temperatura de evaporación (1000-2000°C). Cuando se utiliza un filamento en forma de hélice arrollada sobre el material, es conveniente que el material evaporante moje el metal. La Fig. 13 presenta un esquema del equipo de deposición mediante calentamiento por resistencia utilizado en el laboratorio:

## 5. CALENTAMIENTO POR HAZ DE ELECTRONES .-

Esta técnica está basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. El haz de

electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica de electrones producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones emitidos, en forma de corriente eléctrica, son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial muy elevada (kV). El ánodo puede ser el propio crisol o un disco perforado situado en sus proximidades (cañones auto- acelerados). A menudo se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de los electrones, situando el cañón de electrones por debajo de la línea de evaporación (Fig. 14).



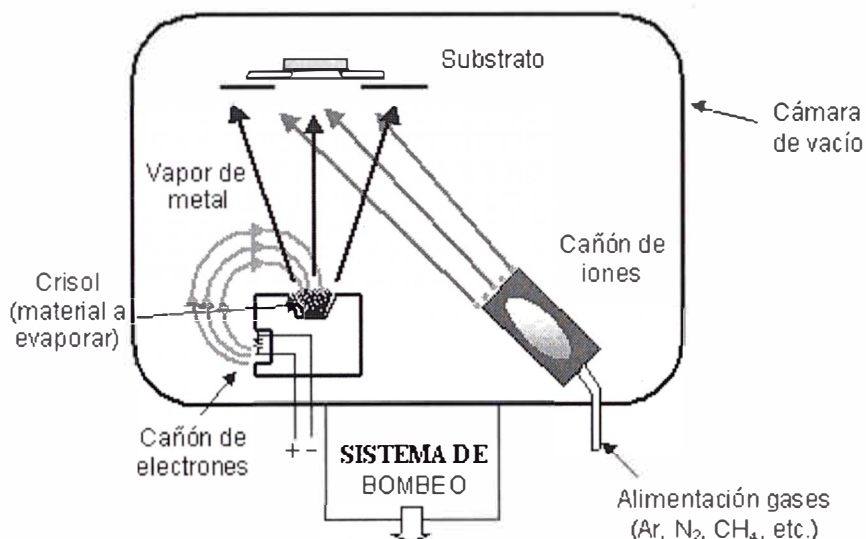
**Fig.14.** Calentamiento Por Haz de Electrones.

Debido a la posibilidad de focalización de los electrones es posible obtener un calentamiento más localizado sobre el material a evaporar, y con una alta densidad de potencia de evaporación (varios kW). Esto permite un control de la velocidad de evaporación, desde valores bajos hasta muy altos; sobre todo, la posibilidad de depositar metales de alto punto de fusión (W, Ta, C, etc.). El hecho de tener el crisol refrigerado evita problemas de contaminación producida por el calentamiento y la desgasificación de las paredes de la cámara de vacío.

En la Fig. 14. se da un esquema del equipo de evaporación por bombardeo electrónico utilizado en el laboratorio.

## 6. DEPOSICIÓN ASISTIDA MEDIANTE HACES DE IONES (IBAD) .–

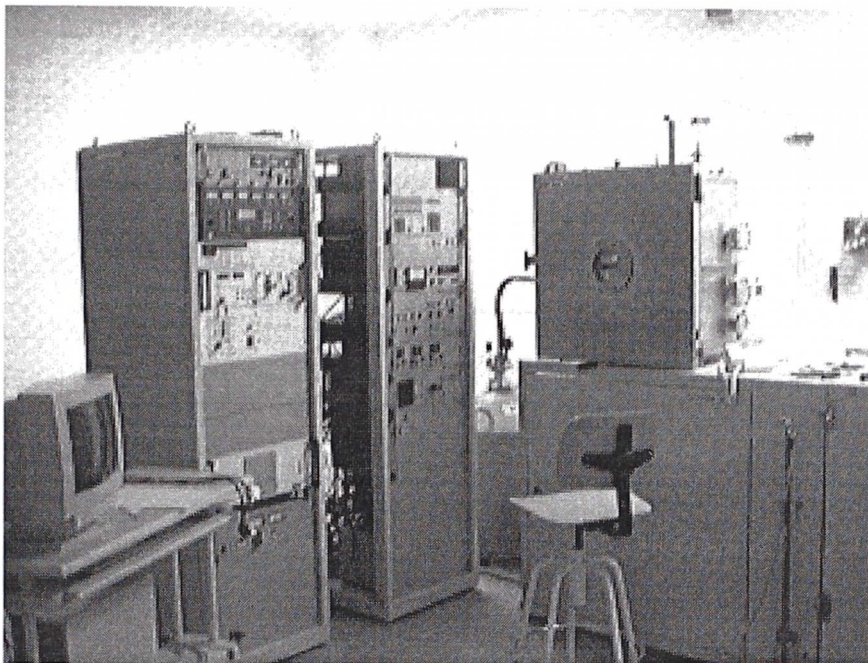
Con el objeto de aumentar la energía de llegada de los átomos y mejorar con ello la adherencia y la densidad se puede recurrir a un bombardeo con iones de la superficie del sustrato durante el proceso de evaporación de las capas. Tenemos así las técnicas de 'deposición asistida con iones'. Un esquema de la técnica utilizada en el laboratorio viene dado en la [Fig.15.](#)



**Fig. 15.** Esquema de la técnica IBAD.

El sistema de vacío es de la marca Balzers y está formado por una rotatoria y una difusora convencional. El equipo permite alcanzar hasta  $10^{-7}$  Torr en la cámara de evaporación, el cual resulta muy adecuado cuando se necesita depositar materiales de tipo metálico con un bajo contenido en oxígeno (p.e. titanio). La evaporación del material se realiza mediante bombardeo con un cañón de electrones. El cañón es de la marca AP&T con una potencia de 5 kW.

El voltaje de aceleración es variable, hasta 10 kV, y la corriente del haz de electrones varía entre 0 y 500 mA.



**Fig.16.** Fotografía de un equipo IBAD para deposición.

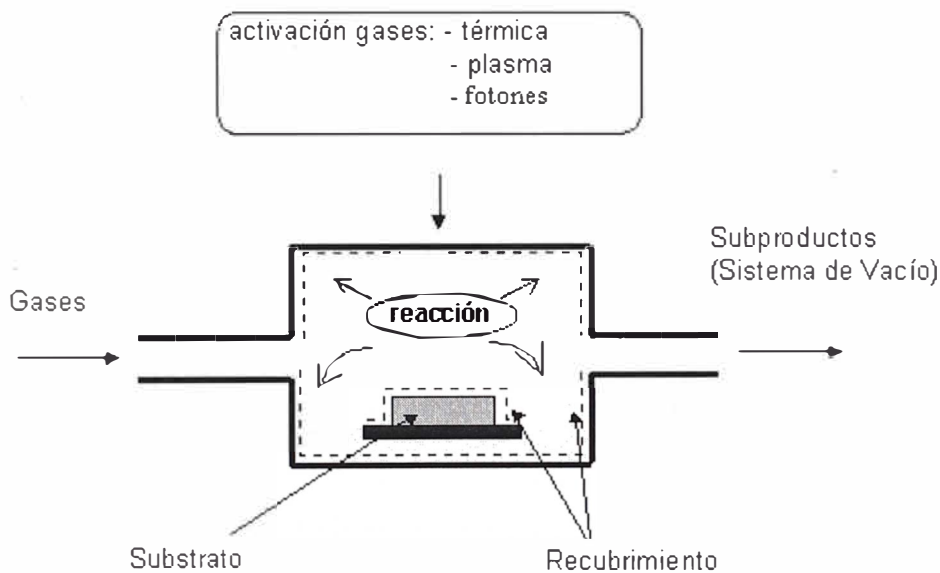
La fuente de iones es de tipo Kaufmann, también denominadas de haz extenso, con un diámetro del haz de iones de 3 cm. Esta fuente permite variar la intensidad del haz entre 0 y 40 mA, con un control independiente de la energía de los iones entre 0.1 y 1.2 keV, aproximadamente. El equipo permite variar la orientación del haz respecto de la normal a la superficie del sustrato, lo cual resulta muy indicado para estudiar efectos de bombardeo y de 'sputtering' variando el ángulo de incidencia de los iones (Fig.16).

Este equipo ha sido utilizado para depositar capas de titanio y de nitruro de titanio, así como de carbono y otros compuestos ternarios del sistema carbono-boro-nitrógeno, con aplicaciones como recubrimientos duros <sup>2</sup>.

## 7. CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (CVD) .-

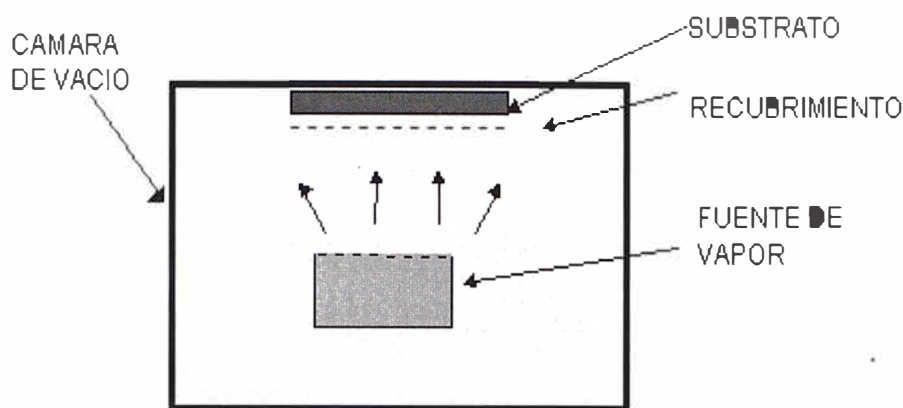
Se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante una reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada (Fig.17). Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de bombeo de alta velocidad (bomba 'roots' con sistema rotatorio).



**Fig.17.** Deposición Química en Fase Vapor (CVD)

En ambos casos, las técnicas están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. Generalmente el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire (Fig. 17).



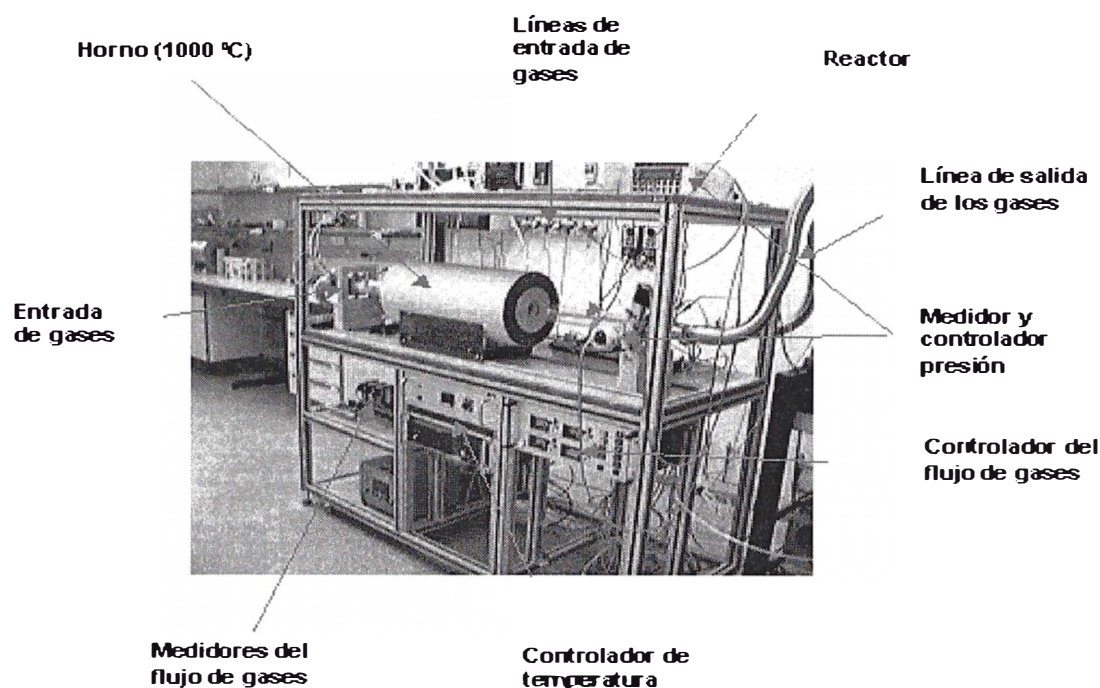
**Fig. 18.** Esquema del proceso CVD.

La deposición química en vapor (CVD) es la deposición de una capa delgada de un material sobre una superficie como resultado de las reacciones químicas que ocurren en fase gaseosa en la superficie (Fig.18 y 19). Los estudios básicos de los mecanismos de la deposición y del efecto de los parámetros de la deposición sobre las características de la capa son una actividad significativa de la investigación en el área de la química aplicada. Esta investigación internacional reconocida ha sido, y está actualmente investigando la deposición de capas de silicio, carburo de silicio, dióxido de tantalio, dióxido de titanio, nitruro de silicio, dióxido de estaño, superconductores de alta temperatura, y C-60 sobre una variedad de sustratos.

Uno de los progresos más significativos ha sido la preparación del superconductor de alta temperatura YBCO usando como precursor más estable y más volátil al bario y las penetraciones se han logrado en el mecanismo del proceso de la deposición con la ayuda de FTIR in situ y estudios espectroscópicos de masa. Un área particularmente innovadora de la investigación por CVD es la preparación de películas orgánicas por CVD. Prioritariamente las capas del pigmento han estado preparadas de esta



manera, así como el polipirrol para el análisis del biosensor. Un nuevo programa del CVD investigará la química de la deposición y del aguafuerte de GaN.

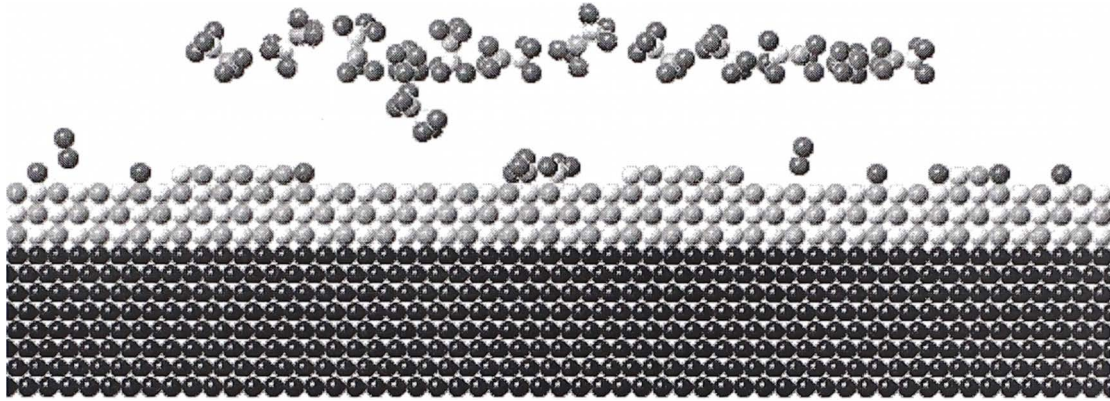


**Fig. 19.** Reactor activado térmicamente.

Un asunto algo diverso de la investigación es la destrucción de la basura orgánica. Los estudios han sido hechos en la destrucción del pentaclorofenol por reducción catódica y oxidación fotoelectroquímica anódica. La oxidación fotoelectroquímica se ha aplicado también a la destrucción de los ácidos orgánicos fosfónicos, que forman la base de muchas armas químicas, y a los residuos explosivos tales como TNT y RDX. También se han realizado estudios en la reducción del nitrato y la oxidación del amoníaco en agua servidas.


Otra área de la electroquímica aplicada que se ha investigado es el efecto del agua en la corrosión de distintos aceros. La corrosión por alto voltaje variable del interruptor también se ha estudiado con la ayuda industrial <sup>(8)</sup>.


## 7.1. PROCESO DE DEPOSICIÓN POR CVD .-



**Fig. 20.** Deposición animada por CVD

La deposición química en vapor (CVD) son reacciones químicas que

transforman las moléculas gaseosas , llamadas precursoras, en un

material sólido , en forma de película fina o de polvo, sobre la superficie

de un sustrato  (Fig. 20).

Los productos sólidos formados en los procesos de CVD son películas delgadas y en polvo. Ellos pueden ser metales, aleaciones, cerámicas y materiales poliméricos. Estos materiales se utilizan ampliamente en las varias áreas. Estos materiales frecuentemente se analizan por las técnicas de análisis de superficie.

=> Qué es la deposición

=> CVD fundamental

=> Etapas fundamentales de la reacción CVD

=> Aplicaciones de CVD

=> Más información relacionados a CVD



Principales características de las moléculas precursoras son la:

Volatilidad:

- Presión de vapor (moléculas simples con presión de vapor alta son raras)
- Determinado por su peso molecular y molecularidad (grado de polimerización) resultado de la estructura y el enlace.
- El control, la temperatura, y la válvula, etc.

Estabilidad, Reactividad, y Seguridad:

- Longitud de enlace, energía de disociación de enlace. Efecto de la temperatura del proceso y composición de la película (pureza).
- Estabilidad termal en el almacenamiento y entrega en el reactor.
- Reactividad del precursor y subproductos hacia otras sustancias (incluyendo objetos biológicos como nosotros).

Fuentes simples del Precursor CVD:

- Proveyendo más de un elemento en la película.
- Sistema más simple de la entrega.
- Distribución elemental uniforme al nivel atómico posible.
- Rango límite de la composición.

Los Precursores CVD más comunes:

- Hidruros :  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , etc.
- Haluros :  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ , etc.

Metal-orgánicos:

- Metal-alquil:  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Al}i\text{Bu}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{CH}_2t\text{Bu})_4$ , etc.
- Metal-alkoxidos:  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{OtBu})]_4$  .etc.

- Metal-dialquilamidas:  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$ , etc.
- Metal-dicetonatos:  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ , etc.
- Metal-carbonilos:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Otros: Los complejos con alqueno, alil, el ciclopentadieno, ligandos (muchos precursores tienen mezcla de ligandos).

Las Fuentes de Energía termal:

- Resistencia de calentamiento - horno de tubo
- Lámpara de halógeno cuarzo tungsteno (fuente de calor muy buena).  
calefacción radiante
- Radio-frecuencia - calentamiento inductivo
- Fuente de energía termal de láser
- Fotoenergía
- La luz UV-visible
- Láser como la fuente de la fotoenergía
- Descarga-plasma de luz

En el proceso CVD, se producen especies gaseosas independientemente y reaccionan, después de la mezcla, en una cámara de deposición.

## 7.2. REACCIONES QUÍMICAS POR CVD .–

En esencia, los métodos de CVD implican siempre reacciones químicas, que llamamos de transporte. En ellas, determinados compuestos volátiles de los elementos que nos interesan son reducidos en la superficie a recubrir dando lugar a la deposición de dichos elementos. Un ejemplo muy simplificado se muestra en la Fig. 21. En el reactor se introducen unos flujos constantes de

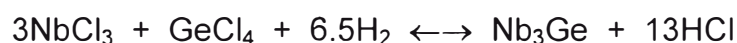
TiCl<sub>4</sub> y de H<sub>2</sub>. La superficie a recubrir se coloca a una temperatura lo suficientemente alta para que pueda producirse la reacción:



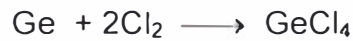
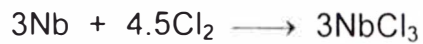
Como puede observarse, el proceso produce ácido clorhídrico que debe ser extraído del reactor para que la reacción no se detenga. Este ejemplo pone de manifiesto las principales características de los procesos por CVD. Se requiere siempre un preciso control de los gases entrantes y salientes y de sus presiones parciales dentro del reactor. Las situaciones reales suelen complicarse: pueden ser precisos tres o cuatro gases de entrada (p.ejm. los recubrimientos de TiN requerirán la presencia de N<sub>2</sub>, además de los citados TiCl<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>). Los reactivos o los productos de reacción pueden ser corrosivos, inflamables e incluso tóxicos. Además se establecen reacciones cruzadas e intermedias que afectan al proceso y que por lo tanto hay que controlar.

Otra característica es la elevada temperatura. Las reacciones en CVD se establecen sólo en superficies próximas a 1000°C. Esto tiene la ventaja de que se inducen procesos de difusión muy activos que sueldan los recubrimientos al substrato, incrementándose su adherencia. Pero también tiene la desventaja de que pocos materiales soportan tan altas temperaturas.

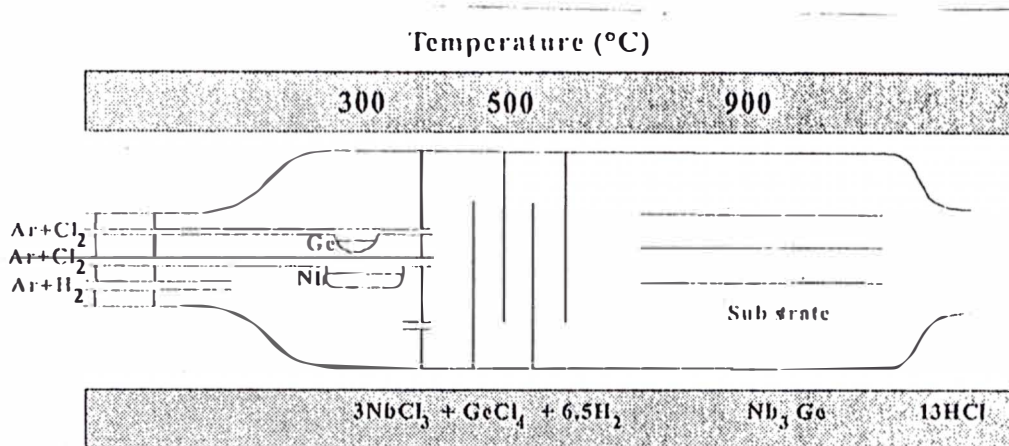
Este proceso se ilustra por la síntesis de películas de Nb<sub>3</sub>Ge (Fig. 21). La reducción del hidrógeno gaseoso de los cloruros es realizado a 900°C, según la reacción:



Un flujo de Ar diluye los NbCl<sub>3</sub>, GeCl<sub>4</sub> y gases de H<sub>2</sub>. En una primera etapa se preparan los cloruros por las reacciones a 300°C:



Ellos están mezclados con hidrógeno a una temperatura ( $T < 500^\circ\text{C}$ ) que proviene de la reducción de cloruros para dar  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ .



**Fig. 21.** Película del  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  por CVD.

El proceso CVD permite la formación de películas de áreas grandes. El proceso se utiliza extensamente para fabricar los dispositivos de semiconductores.

Se estudió el silicio hidrogenado amorfo para las aplicaciones solares (a  $1100^\circ\text{C}$ ):

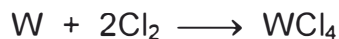


Los silicionuros exhiben propiedades muy prometedoras para la integración del componente electrónico, óptico y magnético:  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$ . Ellos son desarrollados en fase vapor epitaxy; las películas cristalinas se orientan preferentemente con respecto al substrato de silicio (111) las obleas.

La formación del  $\text{WSi}_2$  resulta de la reacción del silano ( $\text{SiH}_4$ ) con  $\text{WCl}_4$ :



La presión parcial del  $WCl_4$  es controlada por el flujo de cloro y por la temperatura en la cámara de cloración:



### **7.3. REACCIONES HOMOGÉNEAS Y HETEROGÉNEAS POR CVD .—**

Las reacciones por CVD se suelen clasificar en homogéneas y heterogéneas, según que la reacción se produzca en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir, respectivamente. Las reacciones homogéneas dan lugar a la formación de partículas de diámetro muy pequeño (decenas o centenas de nanómetros) que se depositan por gravedad sobre el sustrato y otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida. Las reacciones no homogéneas son las que dan lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor.

Para una reacción dada, generalmente ocurren los dos tipos de reacción, aunque una puede predominar sobre la otra. Así, cuando se pretende obtener un recubrimiento de espesor homogéneo en forma de película delgada sobre un sustrato es preciso de un lado, favorecer la reacción heterogénea, es decir, la que se verifica en contacto con la superficie, y por otro, inhibir la reacción homogénea. Esto se puede conseguir disminuyendo la presión de los gases en el interior del reactor para reducir la probabilidad de colisión entre las moléculas en la fase gas. De esta forma se evita la formación de partículas que finalmente pueden depositarse sobre la superficie del sustrato, impidiendo el crecimiento posterior de la película en ese punto. Por contra, a menudo se presentan casos

en los que se pretende obtener el material en forma de polvo, como ocurre por ejemplo en la síntesis de materiales cerámicos. En estas circunstancias, obviamente es preciso favorecer la reacción homogénea sobre la heterogénea. En el laboratorio se dispone de diversos equipos de preparación de capas delgadas mediante técnicas de CVD, diferenciándose unas de otras en el método de activación de la reacción de deposición. Un esquema general de un sistema de CVD, incluyendo los sistemas de calentamiento, control de presión, entrada de gases y de vacío puede verse en la Fig. 22. El laboratorio está equipado con un amplio depósito de gases y líquidos precursores (silano, metano, amoníaco, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, TEOS, etc.) con objeto de depositar una gran diversidad de materiales (óxidos y nitruros de silicio, carbonitruros, carbono en forma gráfica o diamante, etc.). Los substratos utilizados son también de diferente naturaleza, como por ejemplo: obleas de silicio, probetas metálicas, discos porosos de alúmina, etc.

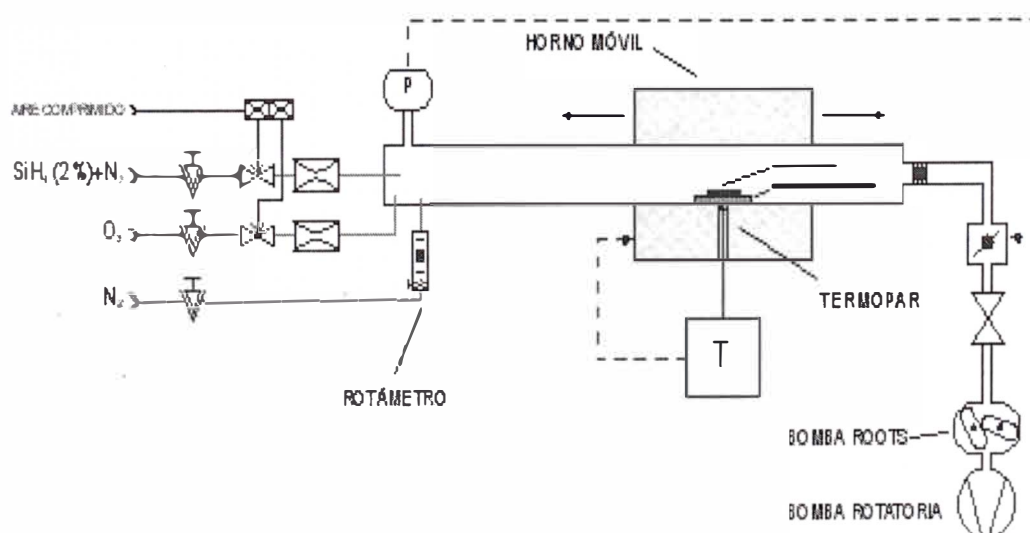


Fig. 22. Esquema general de un sistema CVD.

#### **7.4. EFECTO DE LA PRESIÓN EN EL PROCESO CVD .–**

Dependiendo de la presión en la cámara de reacción se pueden distinguir dos tipos de técnicas de CVD; a presión atmosférica (APCVD) o a baja presión (LPCVD). En este último caso la presión de los gases se sitúa cerca de 1 Torr o menor.

#### **7.5. TÉCNICAS BAJO PRESIÓN ATMOSFÉRICA (APCVD) .–**

La técnica de APCVD es la más simple ya que no requiere el uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor una vez caliente, normalmente produciendo una sobrepresión con objeto de evitar el reflujo del aire de la atmósfera por la boca de salida de los gases. Previamente es preciso hacer un purgado de la atmósfera de aire del reactor mediante un barrido con algún gas inerte. Al no requerir equipo de evacuación, el equipamiento necesario para esta técnica se reduce al reactor con el horno correspondiente y al sistema de entrada y de control del flujo de gases. La velocidad de reacción puede ser bastante elevada sobre todo si la reacción ocurre a temperaturas altas, por lo que esta técnica se usa a menudo cuando se pretende obtener películas gruesas de un material. Para este tipo de aplicaciones tiene el inconveniente, sin embargo, de que la alta presión de los gases favorece la reacción en fase homogénea, produciendo una concentración elevada de partículas sobre el substrato y, a su vez, defectos en el recubrimiento. La homogeneidad del espesor también puede ser un problema, sobre todo en los puntos de difícil acceso a los gases reactivos.

## 7.6. TÉCNICAS A BAJA PRESIÓN (LPCVD) .–

Durante los procesos de formación de películas delgadas por CVD, la velocidad de deposición de las películas se encuentra determinada fundamentalmente por la difusión a través de la capa que rodea el substrato (capa límite) y la reacción en superficie. En la técnica de APCVD ambos procesos presentan velocidades similares. Sin embargo, para una temperatura dada, cuando se baja la presión la velocidad de difusión aumenta notablemente por lo que es la reacción en la superficie la que determina la cinética de la reacción de formación de la película. Al mismo tiempo mejora también la uniformidad de espesor de las capas. De esta forma, es posible un control más preciso del proceso mediante la elección adecuada de los parámetros experimentales. El trabajo a presión reducida permite además la deposición de un gran número de muestras en un solo experimento, colocando las muestras muy próximas entre sí, sin pérdida de la homogeneidad de espesor. Esto hace que la técnica por CVD a baja presión resulte muy económica, y de ahí que se haya extendido en la industria electrónica en procesos de deposición de materiales aislantes, de silicio amorfo y policristalino y de metales refractarios y siliciuros.

En particular, nuestro interés está ha centrado en el desarrollo de la técnica de CVD a baja presión (LPCVD). En este caso, la presión de trabajo en el reactor se mantiene habitualmente por debajo de 1 Torr, (aunque en ocasiones se utilizan presiones algo mayores) con objeto de aumentar la difusión de los gases a las regiones del substrato no directamente expuestas (cavidades, poros, etc.). Con ello se favorece la reacción en superficie (reacción en fase heterogénea) y mejora también la homogeneidad en espesor del recubrimiento.



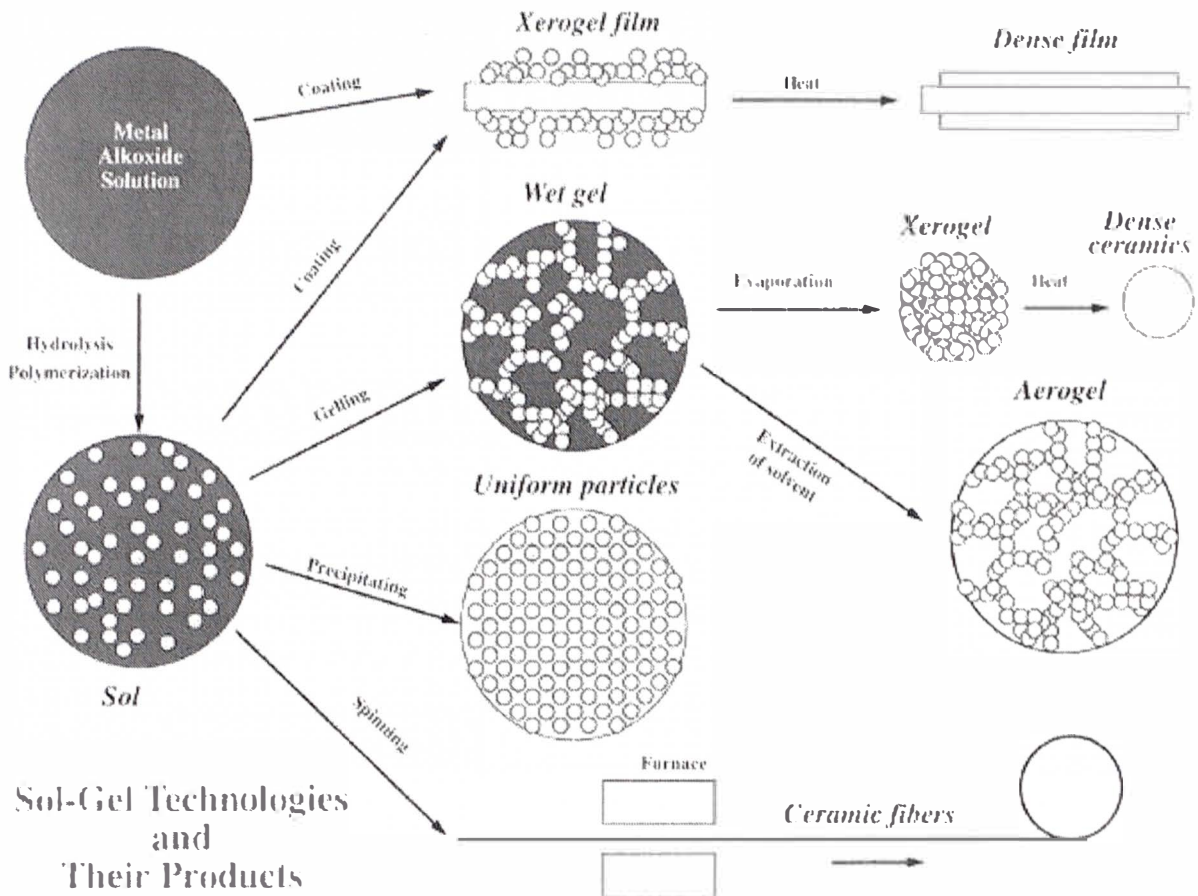
## 8. TECNOLOGÍA SOL – GEL .-

El proceso sol-gel es una vía química húmeda para la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidos o de clusters en un líquido (sol) y posteriormente a la formación de un material de fase dual de una estructura sólida lleno de un solvente (gel húmedo) por la transición sol-gel (gelación). Cuando el solvente es removido, el gel húmedo se convierte en un xerogel secado a presión ambiental o en areogel través de la sequedad supercrítica. Las películas finas (~100 nm), uniformes y grietas libres se pueden formar fácilmente en varios materiales por inmersión, giro, o la capa de aerosol. Las películas gruesas se pueden obtener como múltiples capas.

En la preparación del sol, los precursores (orgánico o inorgánico) experimentan dos reacciones químicas: hidrólisis y condensación o polimerización, típicamente, en ácido o en base como catalizadores, para formar partículas o clusters sólidos pequeños en un líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas o los clusters sólidos son tan pequeños (1~1,000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por las fuerzas de Van der Waals, coulómbica y estérica. Los soles son estabilizados por una doble capa eléctrica, o repulsión estérica, u otra combinación.

En principio, el proceso sol-gel es una tecnología simple pero ha requerido pasar esfuerzo considerable para su uso práctico. El sol-gel permite a los materiales ser mezclado a un nivel atómico y así se logrará una cristalización y una densificación a una temperatura muy baja. Sin embargo, es un esfuerzo alcanzar un nivel de homogeneidad atómico en un sistema de múltiples componentes; la dificultad se presenta del hecho que la reacción química varía

grandemente de precursor a precursor. La modificación del precursor y la etapa hidrólisis parcial son los acercamientos comunes a la homogeneidad en sistemas de múltiples componentes (Fig. 23).



**Fig. 23.** Esquema del proceso Sol-Gel.

En general, las ventajas del proceso sol-gel son de alta pureza, homogeneidad, y baja temperatura. Para un proceso a una temperatura más baja, hay una pérdida reducida de componentes volátiles y así, el proceso es medio ambiental más amigable. Además, algunos materiales que no se pueden hacer por medios convencionales debido a inestabilidad termal y termodinámica, se pueden hacer por este proceso. El proceso sol-gel tiene muchos usos en la síntesis de nuevos materiales. Los ejemplos incluyen los aerogeles usados en

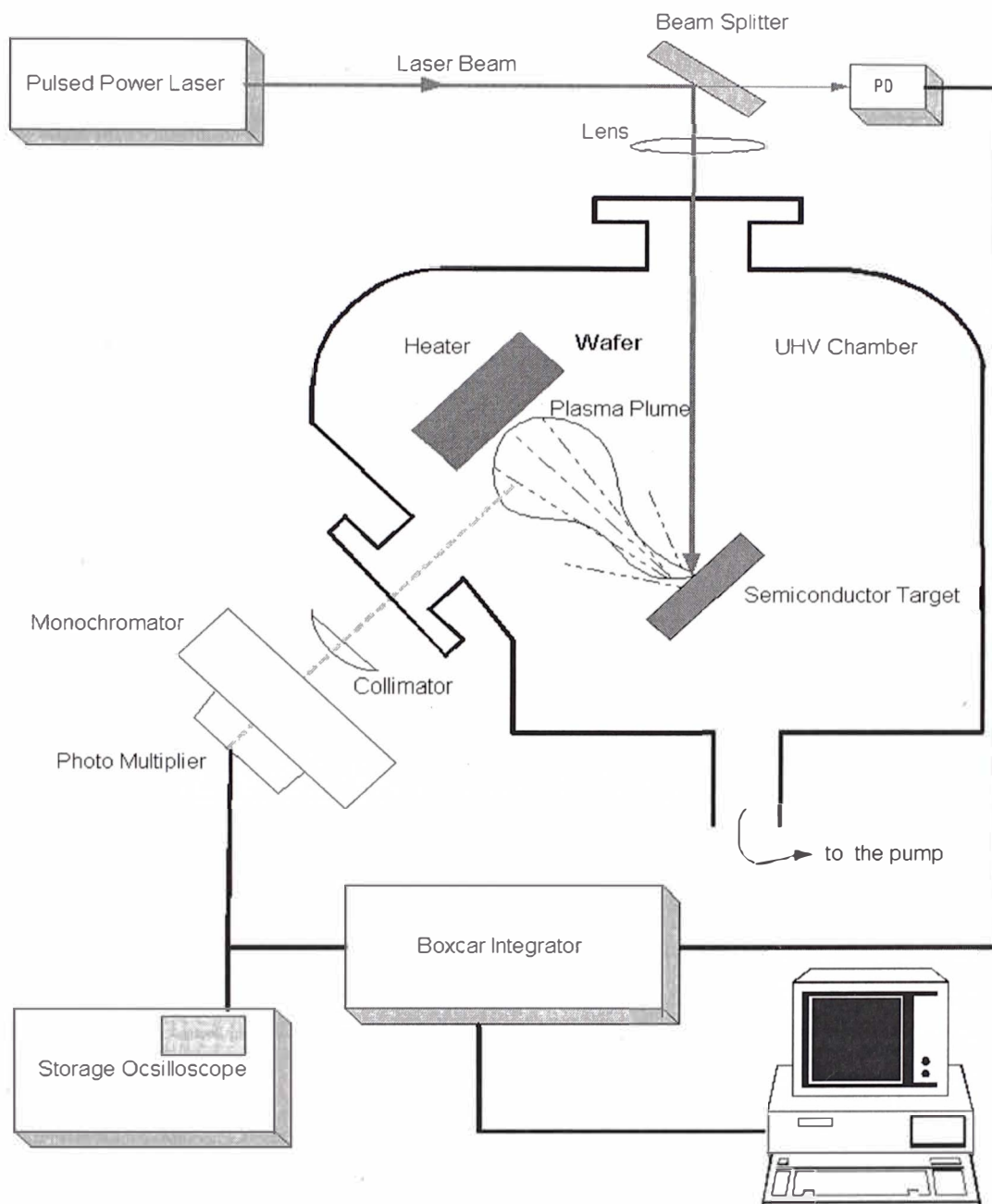
actividades espaciales para capturar el polvo estelar, xerogeles como matriz en biosensores, y los materiales láser de alta energía.

## **9. DEPOSICIÓN PULSADA POR LÁSER (PLD) .-**

La técnica del PLD de crecimiento de la película fina implica la evaporación de un sólido blanco en un compartimiento de ultra alto vacío por medio de pulsos de láser de corta y alta energía. El principio de la deposición pulsada por láser (PLD) es absolutamente simple. Un rayo láser UV de alta intensidad se focaliza sobre un blanco donde la energía de alta densidad durante el pulso de láser (cerca de 1 GW/25 ns) separa cualquier material por ablación. El material separado por ablación forma un plasma que se deposita sobre un sustrato enfrente del blanco. Este método es absolutamente flexible en la preparación de las películas bajo amplia gama de las condiciones de la deposición tales como energía cinética, rapidez de deposición y ambiente gaseoso (Fig. 24). Se ha observado un cluster de blancos múltiples UHV PLD que incluye análisis "in-situ" usando métodos espectroscópicos. Con la disposición automatizada, las múltiples capas y las películas de la aleación pueden crecer desde blancos elementales moviéndolas alternadamente con el rayo láser.

El mecanismo que conduce a la ablación del material depende de características del láser así como las características ópticas, topológicas, y termodinámicas del blanco. Cuando la radiación de láser es absorbida por la superficie del sólido, la energía electromagnética se convierte primero en excitación electrónica y después en térmica, química e incluso en energía

mecánica para causar la evaporación, la ablación, la excitación, la formación del plasma y la exfoliación.



**Fig. 24.** Esquema del Pulsed Laser Deposition (PLD).

En general, el método de deposición pulsada del láser es simple. Solamente pocos parámetros necesitan ser controlados durante el proceso. Los blancos usados en PLD son pequeñas comparadas con otras blancos usadas en las

técnicas de sputtering. Es absolutamente fácil producir la película de múltiples capas integrada por dos o más materiales. Además, controlando el número de pulsos, un control fino del espesor de la película puede ser alcanzado. Una respuesta rápida en explotar al nuevo material es una característica única de PLD entre otros métodos de deposición. La característica más importante de PLD es que la estequiometría del blanco se puede conservar en las películas depositadas. Este es el resultado de un índice de calefacción extremadamente alto de la superficie del blanco ( $10^8$  kW/s) debido a la irradiación pulsada del láser conduce a la evaporación del blanco, independiente al punto en que se evapora los elementos o los compuestos constituyentes del blanco. Y debido al alto índice de calefacción de los materiales separados por ablación, la deposición por láser de la película cristalina exige una temperatura mucho más baja que otra las técnicas mencionadas del crecimiento de la película. Por esta razón el semiconductor y el circuito integrado subyacente pueden frenarse de la degradación termal.

Esta técnica tiene un número de ventajas prácticas para la producción de películas delgadas; las muestras pueden producirse rápidamente y los blancos son pequeños y fácil de fabricar. Normalmente, las películas son densas y lisas.

## **10. DEPOSICIÓN POR PIRÓLISIS .-**

La técnica de rociado pirolítico es una de las técnicas más usadas para fabricación de películas delgadas con fines de investigación y desarrollo, debido a su simplicidad y economía. La ventaja de tener un sistema que monitoree el espesor de una película in situ, incrementa significativamente la

versatilidad de los equipos de fabricación de películas delgadas que usan esta técnica, reduciendo los costos que involucran el uso de otros equipos para la medición del espesor luego de la fabricación, como el uso de perfilómetros, espectrofotómetros, microscopios electrónicos de barrido, entre otros.

En el presente informe de suficiencia se presentan los resultados de la fabricación y caracterización de las películas electrocrómicas de  $\text{NiO}_x$  y  $\text{WO}_x\text{P}_y$  producidas usando la técnica del rociado pirolítico. En un trabajo previo se presentaron los resultados de las propiedades electrocrómicas de estos materiales; aquí presentamos nuevas condiciones de fabricación que dan lugar a la obtención de películas de características ópticas superiores, constituyéndose una alternativa promisoría a los recubrimientos electrocrómicos obtenidos por técnicas de vacío. La técnica del rociado pirolítico se presenta como una alternativa interesante para la obtención de nuevos materiales electrocrómicos, porque su empleo demanda bajos costos y, en el caso de películas delgadas se pueden depositar en áreas grandes sin mucha dificultad.

## **11. DEPOSICIÓN POR AEROSOLES .-**

En una primera etapa, se prepara una dispersión fina de un precursor líquido en un vapor adecuado. Por ejemplo, Matijević y Visca. Condensaron un alcóxido de titanio sobre los núcleos sólidos de un aerosol de  $\text{AgCl}$ . En la segunda etapa, las gotitas se hidrolizan en otra cámara con vapor de agua, y finalmente se calientan a unos  $150^\circ\text{C}$  para completar la reacción. Se obtienen partículas amorfas, de buena monodispersión (entre 60 y 600 nm).



### CAPITULO III.

#### DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SUPERFICIES DE PELÍCULAS DELGADAS .-

Las propiedades físico-químicas de superficies y capas delgadas se caracterizan a través de la medida de las propiedades mecánicas (dureza, coeficiente de rozamiento, resistencia al desgaste), eléctricas (conductividad, constante dieléctrica, etc.), ópticas (reflectancia, absorbancia y constantes ópticas del material). Una técnica comúnmente empleado es la técnica por Atomic Force Microscopy (AFM).

#### 1. MICROSCOPIO ATÓMICO DE FUERZAS (AFM) .-

El microscopio atómico de fuerzas (Atomic Force Microscopy) permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras.

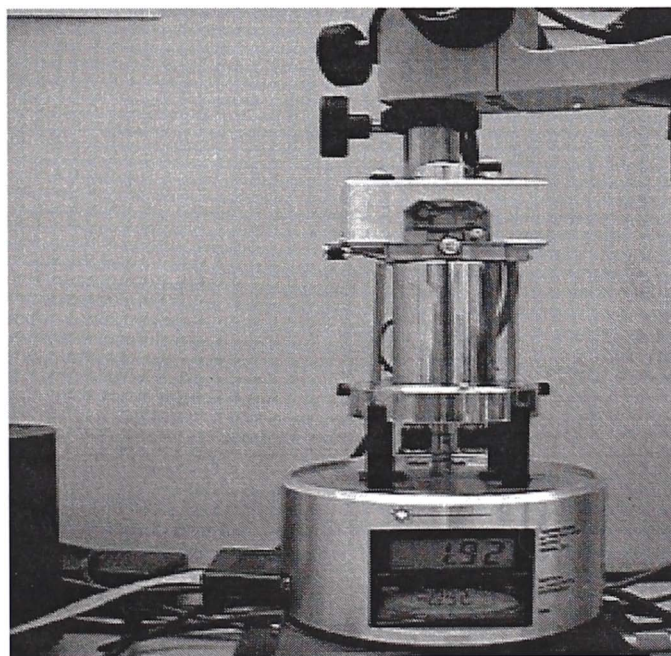


Fig. 25. Microscopio Atómico de Fuerza (AFM).

El equipo que se muestra en la [\(Fig. 25\)](#) es de la casa Digital Instruments, y es el modelo Nanoscope IIIa, capaz de operar en el modo de contacto y el de contacto intermitente ("tapping"). Lleva acoplado un microscopio óptico que permite la visualización del conjunto punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra. De esta forma se vence, en cierto modo, una de las principales limitaciones de este tipo de microscopios, es su carácter local o "ciego", es decir, la imposibilidad de efectuar barridos muy grandes de la superficie. El software del equipo permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas.

El microscopio puede operar en los siguientes modos

### **1.1. MODO DE CONTACTO .-**

Es el más empleado. Se utilizan puntas de nitruro de silicio. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, la aspereza, gracias al fotodetector de cuatro partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas así como imágenes de "volumen de fuerzas" que pueden dar información sobre diferencias de las propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido. Esta última posibilidad es muy interesante ya que en las medidas en aire se producen fuertes fuerzas laterales durante la medida, las fuerzas aplicadas pueden ser de unos 10 nN, que pueden afectar a la estabilidad mecánica de la muestra si ésta



es blanda (por ejemplo de naturaleza orgánica). En ambiente líquido estas fuerzas desaparecen llegándose a aplicar fuerzas en el rango de los 10 pN.

### **1.2. MODO DE CONTACTO INTERMITENTE .-**

Este modo se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra. Con el equipo actual que disponemos sólo se puede obtener información topográfica pero sí podemos realizar las medidas tanto al aire como en medio líquido <sup>2</sup>.

### **2. ESTUDIO ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS POR AFM .-**

Este estudio consiste en la caracterización estructural de la superficie de muestras, fundamentalmente películas delgadas, de interés tecnológico. Normalmente, el objetivo principal consiste en tratar de encontrar alguna correlación entre la calidad estructural de la superficie de la película y alguna propiedad de la misma, así como de su dependencia con las condiciones de preparación. La caracterización morfológica pone especial énfasis, en la determinación de la rugosidad superficial, estimación de los valores de grano, grado de porosidad superficial de la película, así como el estudio de nucleación de los distintos procesos de crecimiento utilizados. El AFM permite el estudio cuantitativo, a escala nanométrica, de dichas variables.

Entre los sistemas estudiados, en colaboración con otros grupos, podemos mencionar: películas de diamante depositadas por CVD, procesos de ruptura dieléctrica en óxidos de tantalio, películas de óxido de cerio, películas empleadas como barreras para la difusión de gases en la industria alimenticia, pirita sometida a procesos de "leaching" y "bioleaching" películas de titanio, películas empleadas en ventanas arquitectónicas, películas de silicio crecidas por CVD, películas superconductoras de alta temperatura, películas crecidas por ablación láser, etc.

### **3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .-**

Las técnicas de caracterización consisten en el análisis de la composición química, estructura electrónica, estados de oxidación y modos de crecimiento de interfases metal/óxido.

A continuación se describe de forma muy elemental algunas de las técnicas de análisis. En general, se basan en la medida de la radiación o partículas que emite el sólido cuando es irradiado con fotones, electrones o partículas pesadas como iones, átomos, etc. En el caso de técnicas (XPS, UPS, AES, EELS), tales como XPS (x-ray Photoelectron Spectroscopy), UPS (Ultraviolet-ray Photoelectron Spectroscopy), Variable Angulo Spectroscopic Ellipsometry.(VASE), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), etc. Las partículas analizadas son electrones emitidos o dispersados por la muestra como consecuencia de su excitación con rayos X o electrones. Una característica común de estas técnicas es su sensibilidad a la superficie. Con

frecuencia están disponibles en un mismo sistema experimental compartiendo el analizador de energía de los electrones.

Las técnicas XPS y UPS se basan en el análisis de la energía de los electrones que emite un sólido cuando es irradiado con rayos X o ultravioleta monoenergéticos. Por tanto con la técnica UPS se podrán estudiar los electrones procedentes de los niveles más externos, en particular la banda de valencia. Con la técnica AES se analizan los electrones procedentes del denominado proceso Auger.

Experimentos de fotoemisión, de absorción y de difracción de rayos X se llevan a cabo en diferentes sincrotrones europeos tales como BESSY (Berlín, Alemania) y ELETTRA (Trieste, Italia).

#### **4. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN MORFOLÓGICA DE SUPERFICIES .-**

Esta línea de investigación consiste en el estudio de la evolución morfológica de las superficies, fundamentalmente de la superficie de películas delgadas. El interés de este estudio estriba en que la evolución morfológica de las superficies está gobernada por distintos mecanismos de crecimiento. Entre otros podemos mencionar: la difusión superficial, fenómenos de reevaporación-condensación, crecimiento lateral, fenómenos de sombreado, etc. Estos mecanismos se pueden incorporar como términos de una ecuación continua que describe la evolución temporal de la intercara en crecimiento. Dependiendo del mecanismo predominante se espera un comportamiento dado para las correlaciones laterales de la rugosidad, el cambio con el tiempo de crecimiento de la rugosidad, así como del cambio temporal de las dimensiones laterales de

las estructuras características de la superficie. Todas estas variables (rugosidad, dimensiones laterales, etc) se pueden cuantificar a partir de los datos obtenidos por AFM, para las películas crecidas a distintos tiempos de deposición. Los datos experimentales son así comparados con las predicciones de los distintos modelos teóricos, lo que permite establecer los principales mecanismos de crecimiento que determinan la morfología de las películas así como sus rangos espaciales y temporales de operación. En este sentido es muy útil poder realizar simulaciones por ordenador de las morfologías superficiales a las que conducen las distintas ecuaciones continuas posibles para describir la evolución de la intercara, y compararlas con las experimentales. En su caso, variando las condiciones de crecimiento (temperatura, flujo, etc) se puede intentar correlacionar los distintos mecanismos de crecimiento con las condiciones específicas del mismo. Este tipo de estudio resulta de alto interés en particular para aquellos procesos de crecimiento que ocurren en condiciones lejanas al equilibrio, como son muchos de los procesos de deposición de interés tecnológico tales como CVD, Sputtering, electrodeposición, ablación láser, etc.

La caracterización morfológica se realiza mediante AFM. Con esta técnica podemos analizar la estructura de la superficie desde la escala nanométrica hasta el de varias decenas del micrómetro. Esto es importante porque, a veces, es necesario efectuar este análisis cuantitativo en el mayor rango espacial posible. De la misma manera también puede ser necesario estudiar la evolución de la morfología superficial en el mayor rango temporal posible. Por ello se estudian, normalmente, películas crecidas desde unos pocos minutos hasta varias horas, incluso días.



Aquí el óxido de tungsteno hexavalente incoloro se reduce reversiblemente a un compuesto de valencia mixto; teniendo en parte, tungsteno pentavalente en estado coloreado en la película.

En el futuro las ventanas electrocrómicas se aplicarán masivamente para el ahorro de energía en los edificios y automóviles para prevenir la calefacción interior por el sol. Durante los últimos diez años la temperatura global ha subido por varios grados y una manera relativamente barata de prevención de calor adicional puede llegar a ser vital.

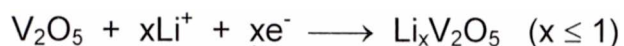
La manera más común de deposición de películas electrocrómicas sobre cristales conductores ITO (Óxido de Indio y Estaño) usados hoy es por Sputtering o por evaporación del óxido de tungsteno. Este proceso tiene que ser realizado en vacío y/o altas temperaturas y el consumo de energía es bastante caro.

Las películas electrocrómicas de óxido de tungsteno se puede preparar fácilmente por el método de sol-gel a temperatura relativamente baja. Las otras capas funcionales incluyendo los contraelectrodos (normalmente  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ ) así como el electrólito sólido también puede hacerse por la misma técnica. Así, el dispositivo electrocrómico en estado sólido entero puede hacerse económico usando los métodos de sol-gel.

Se ha investigado extensamente la velocidad y respuesta electrocrómica en la relación a muchos parámetros que afectan la eficacia del dispositivo y la estabilidad. Se establecieron condiciones óptimas para un funcionamiento del dispositivo electrocrómico viable.

## 2. INSERCIÓN DE LITIO EN PENTÓXIDO DE VANADIO .–

El pentóxido de vanadio es una capa semiconductor que puede ser reductible por intercalación según la reacción siguiente :



En el  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro, la banda de valencia está llena y la banda de conducción está vacía, de modo que es un semiconductor. El ancho de banda determina el color del  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Se estima el ancho de la banda del  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Así, el color del  $\text{V}_2\text{O}_5$  es azul; color complementario al absorbido por este semiconductor (recuerde, el color del polvo indica la luz que se refleja de él). Cuando el litio es intercalado, los electrones entran en los niveles iniciales entre la valencia y banda de conducción, y eventualmente en la propia banda de conducción. Así, se refuerza la conductividad del  $\text{V}_2\text{O}_5$  en la intercalación y su coloración cambia. En el laboratorio no se puede manejar el litio metálico, de modo que se trabajará con ioduro de litio. Termodinámicamente es más estable el Lil. De acuerdo con las reacciones que está a punto de realizarse puede decirse que la energía de formación del  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  será mínima.

### 2.1. Parte Experimental .–

El siguiente experimento nos puede explicar el resultado de la inserción de litio en  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Se pesa 0.5 g de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , y ponerlo en un vaso de 50 mL con 15 mL de agua desionizada. Espere para que la suspensión ocurra en uno o dos minutos. Pese 2.0 g de Lil, y agregue cuidadosamente el Lil a la suspensión sin agitar. Observe cualquier cambio de color que ocurre en el fondo del vaso. Después

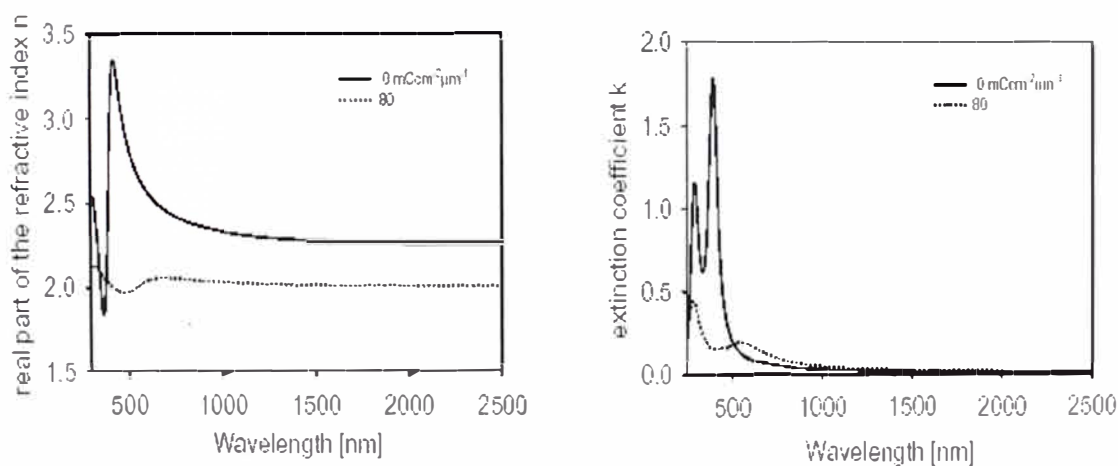
de aproximadamente 10 minutos, agite la solución brevemente, y permita que repose otros 10 minutos. Filtre la solución a través de un embudo Buchner, y lave dos veces con porciones de 50 mL de agua. Permita que el sólido seque al aire completamente antes de continuar. Se observa el color del sólido, y de la solución que pasó a través del filtro. Cambio en la conductividad por la intercalación. Haga que las pelotillas de  $V_2O_5$  y de  $Li_xV_2O_5$  en una prensa de pelotillas como se hizo en el experimento de superconductividad. Ponga la pelotilla de  $V_2O_5$  en una diapositiva del microscopio, y mida la resistencia eléctrica a través de su diámetro usando un ohmímetro (ajuste el ohmímetro para leer en el rango de 10-100kW). Repita la medida en la muestra de  $Li_xV_2O_5$ . Observe la diferencia.

Ahora se oxidará de nuevo el  $Li_xV_2O_5$ . Se prepara una solución que consiste en 20 mL de blanqueador hipoclorito de sodio, NaOCl (el blanqueador comercial es aproximadamente 5% de NaOCl) y 80 mL de agua en un vaso de 150 mL. Agregar la pelotilla de  $Li_xV_2O_5$ . Agitar la suspensión, detenerse de vez en cuando para permitir que el sólido se asiente para que se pueda observar cualquier cambio de color. Se filtra por succión y se lava con agua como antes. El  $V_2O_5$  tiene una estructura de capa con enlaces  $V=O---V$  entre las capas. En la intercalación el  $O---V$  débil se estira y las hojas se juntan mientras las capas se separan para permitir incorporar Li en la estructura. En bajos contenido de litio tal como se usó en este experimento, la reacción es reversible. En contenidos altos de litio, los enlaces están rotos y la reacción se vuelve irreversible.



## 2.2. Resultados y Conclusiones .–

El  $V_2O_5$  es un material electrocrómico bien conocido que se ha usado a menudo como un contraelectrodo para  $WO_3$ . En este caso la película fue hecha por la técnica de sol-gel. La película cuyo índice óptico se da en la Fig. 27 es mucho más áspera (164 Å) que cualquier otro en este papel por deposición al vacío. Probablemente esta aspereza es debida al proceso sol-gel como adicionalmente se indica por la comparación entre deposición sol-gel y PLD. Se observó un cambio de coloración desde el cátodo al ánodo bajo el UV cercano como consistentemente ha sido informado. Sin embargo, estas películas, no son necesariamente las óptimas o incluso típicas. Por ejemplo, el índice de refracción de las películas evaporadas se determinaron por estar considerablemente más bajos que las películas a 632.8 nm y desde 600 a 2500 nm. También, el coeficiente de extinción estimado desde muchas mediciones de transmitancia varían ampliamente en magnitud y forma, sobre todo en el visible.



**Fig. 27.** Índice de refracción del  $V_2O_5$ , partes: a) reales y b) imaginarias.

### 3. ÓXIDOS DE LITIO ELECTROCRÓMICO .-

Los índices ópticos han sido determinados para películas delgadas de varios materiales de óxidos electrocrómicos. Uno de los materiales más importantes en dispositivos electrocrómicos, el  $\text{WO}_3$ , se caracterizó completamente para un rango de estados electrocrómicos por inyección secuencial de iones de Li. Otro prometedor material, el  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ , también fue estudiado en detalle. Otros resultados con menor detalle presentan tres electrodos electrocrómicos comunes intercalado de litio con materiales:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , y  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . Las películas fueron preparados por Sputtering, por deposición de láser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) y por la técnica Sol-Gel.

Las medidas fueron tomados usando una combinación de espectroscopio elipsómetro de ángulo variable (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, VASE) y la espectroradiometría.

En esa ocasión se extrajeron las constantes ópticas usando modelos físicos y espectrales apropiados para cada material. Los índices ópticos fundamentales de los conductores transparentes, determinados en estudios separados, fueron fijados en los modelos de este trabajo. Frecuentemente, los métodos ópticos están de acuerdo con medidas físicas independientes de la estructura de la película, particularmente la áspera de la superficie por microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM). La no homogeneidad debido a la aspereza de la superficie, de composición variable, y es común la separación de fases en ambos conductores transparentes y electrocrómicos, resultando a veces modelos particularmente complejos para estos materiales. Conjunto de datos completos se presentaron sobre el espectro solar total para un rango de

estados coloreados. Este dato es conveniente para la predicción de propiedades ópticas adicionales tal como la transmitancia indirecta y el diseño de dispositivos electrocrómicos completos.

Los complejo índices de refracción de materiales electrocrómicos y otros materiales usados en los dispositivos electrocrómicos son necesarios para el diseño y su optimización. Aunque los informes sobre propiedades radiométricas de materiales electrocrómicos, la transmitancia visible en primer lugar, son extensos, series completas de constantes ópticas son escasas. Incluso para el  $\text{WO}_3$ , el material electrocrómico más extensamente usado y estudiado, la información disponible sobre índices ópticos ha sido incompleta. Para todos los otros materiales el volumen de datos cae rápidamente. Las limitaciones más comunes de datos existentes son en el rango espectral y electroquímico. La situación es más complicada por el hecho que hay variaciones notables en las propiedades para materiales nominalmente similares. Estas variaciones pueden ser debidas a la composición, la densidad, la aspereza de la superficie, e incluso el espesor.

En este trabajo, se examina materiales que intercalan iones  $\text{Li}^+$  incluyendo  $\text{WO}_3$ . No sólo se caracterizó los extremo estados incoloro y coloreado, pero también un rango de estados intermedios de carga para algunos de estos materiales. Esto es muy importante en el estudio del diseño y la optimización debido a la necesidad de lograr un equilibrio entre refrescar e iluminar.

Típicamente el rango espectral de nuestras medidas abarca el espectro solar entero desde 300 a 2500 nm. Se intenta hacer los modelos de estructura y dispersión usados para analizar los datos ópticos consistentes con la

naturaleza física de los materiales. Un subtema de este trabajo es el efecto de la morfología de la superficie la cual es un resultado del esfuerzo para validar los modelos con observaciones directas de aspereza por AFM. Recientemente se hizo un primer esfuerzo para hacer un dispositivo completo que incluye conductores transparentes.

### **3.1. Métodos Aplicados .–**

Las películas estudiadas en este trabajo fueron producidas por Sputtering, por PLD y las técnicas sol-gel bajo una gran variedad de condiciones. Los detalles específicos fueron nombrados para cada sección. PLD ha sido una técnica especialmente útil porque las muestras pueden producirse rápidamente y los blancos son pequeños y fácil de fabricar. Normalmente las películas son densos y lisos. Quizás lo más importante, el control de la estequiometría es más fácil por Sputtering, dónde varios iones y los efectos de rayos de luz neutro complican el proceso. La desventaja por PLD para esta aplicación es que no es manejable para graduarlo. Sin embargo, se ha encontrado que una película optimizada rápidamente hecho una vez por PLD normalmente puede ser creado de nuevo por otras técnicas.

Las medidas ópticas iniciales fueron hechos con un espectroscopio elipsómetro de ángulo variable (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer, VASE) de 250 nm a 1000 nm, usando un instrumento de J. A. Woollam Co. Para cubrir todo el espectro solar, las medidas de la transmitancia y reflectancia desde 250 nm a 2500 nm se agregaron; estas mediciones se tomaron cerca de la incidencia normal en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19. En seguida se

construyeron modelos estructurales para cada material normal con una capa de superficie áspera.

Para examinar el comportamiento electrocrómico del Li se insertó las películas en una celda líquida. La celda consistió del electrodo electrocrómico activo sobre el conductor transparente, un contraelectrodo del litio y un electrodo de referencia de litio en una solución electrolítica de  $\text{LiPF}_6$ , 1 M, en carbonato de propileno y carbonato de etileno (7:3). La cantidad de agua de la solución de  $\text{LiPF}_6$  fue más pequeña que 1 ppm. La litiación se realizó por galvanostática para que la carga transportada pueda determinarse con precisión en el tiempo de carga. Para asegurar la reversibilidad de coloración, el voltametría cíclica, se realizó para aproximadamente 100 ciclos al electrodo de referencia de litio con proporciones observados entre 1 mV/s y 20 mV/s.

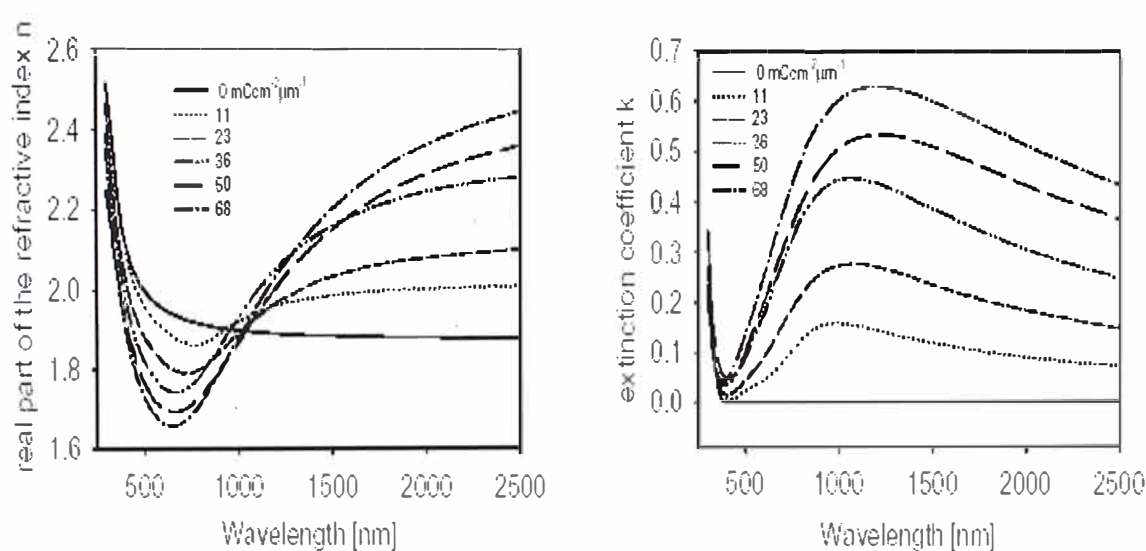
Mediciones elipsométricas y radiométricas fueron hechos en estados de coloración correspondientes a la densidad de carga volumétrica aplicada. Estos valores se obtuvieron de las densidades de carga de área determinadas directamente por mediciones de carga eléctrica y el espesor de cada película individual. El espesor de la película fue medido por perfilometría de la superficie. Posteriormente el espesor fue pulido por elipsometría (vea la próxima sección). El uso de la densidad de carga volumétrica según el parámetro para normalizar el espesor fue discutido; entonces el coeficiente de extinción no debe depender del espesor.

Para el caso del  $\text{WO}_3$ , se encontró dependencia despreciable para el índice de refracción de películas de  $\text{WO}_3$  en espesor sobre el rango de espesores de interés para aplicaciones electrocrómicas. Se asumió que toda la carga

aplicada actualmente es intercalado en la película electrocrómica sobre lugares ópticamente activos. Ésta debe ser una buena suposición dentro del voltaje límite confiable, proporciones observados lento y densidad de carga por debajo de la saturación.

### 3.2. Resultados .-

Para modelar los dispositivos electrocrómicos en orden, debemos tener claro las propiedades de las capas transparentes conductoras, típicamente  $\text{SnO}_2:\text{F}$  o  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO). Recientemente estos materiales se han estudiado con suficiente detalle para hacer cálculos de los espectros solares total. Además, no se podría poner los materiales electrocrómicos de este papel en los estados coloreados sin depositarlos sobre conductores transparentes. Así que se debe tener buenos valores de los índices ópticos para los conductores transparentes al inicio para incorporarlos en los modelos ópticos o estará en error los resultados para los materiales electrocrómicos.



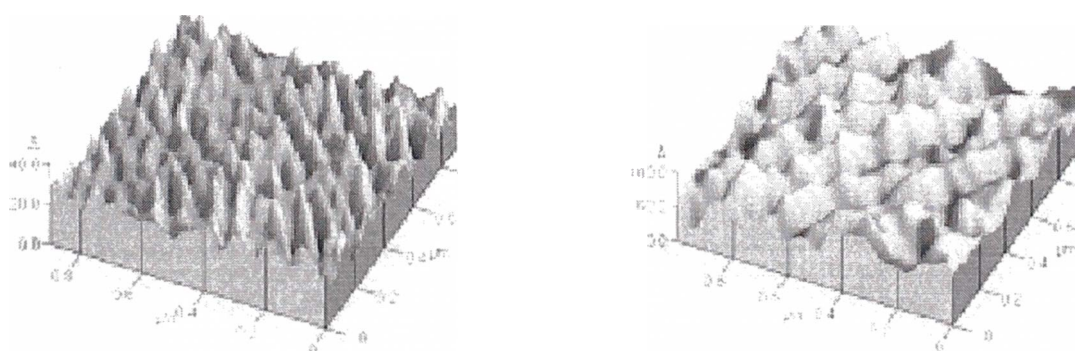
**Fig. 28.** Parte real e imaginaria del índice de refracción del  $\text{WO}_3$  en función de densidad de carga.

#### 4. OXIDO DE TUNGSTENO, $\text{WO}_3$ .-

El complejo índice de refracción fue determinado desde 300 nm a 2500 nm como una función de la densidad de carga intercalada. porque su complejo índice de refracción aumenta con la aplicación de la carga (Fig. 28). Recientemente, se resumió el trabajo hecho en  $\text{WO}_3$  y información preparado para un conjunto detallado de índice óptico.

#### 5. OXIDO DE LITIO Y NIQUEL, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ .-

Mayores detalles de la deposición, las propiedades físicas y electroquímicas del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  están lejos del alcance de este papel y se han publicado por separado.<sup>8</sup> Se observa que las películas de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  depositadas por PLD son generalmente bastante lisas, a presiones más bajas de  $\text{O}_2$  resultando las películas más lisas. La película lisa de la Fig. 29.a depositado a 60 mTorr, excepcionalmente es mucho mejor en sus propiedades electrocrómicas que la película áspera depositado a 200 mTorr. Este resultado funciona lo contrario a la suposición frecuente que las películas más ásperas, más abiertas intercalarán carga más rápidamente.

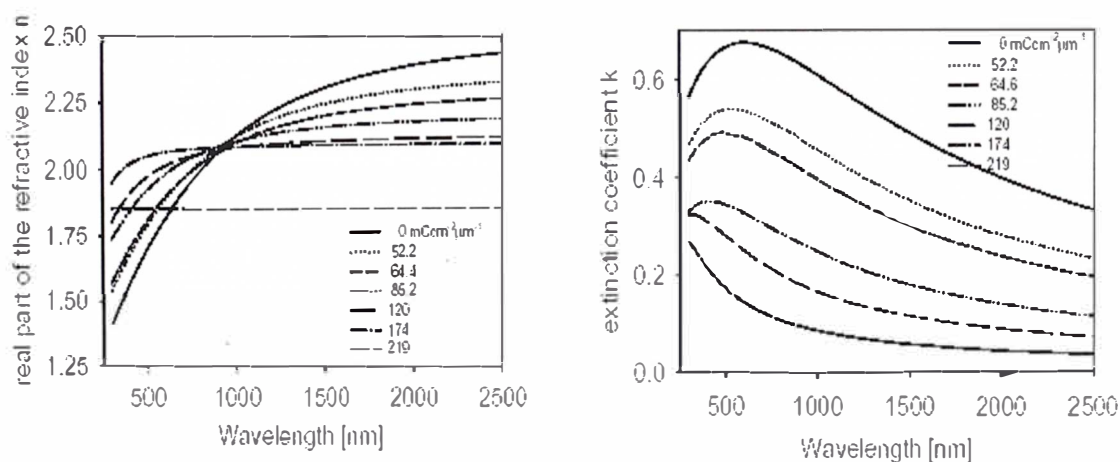


**Fig. 29.** Imagen de superficie del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  por AFM, a: a) 60 mTorr presión de  $\text{O}_2$ , rms de aspereza 4Å; b) 200 mTorr, presión de  $\text{O}_2$ , rms de aspereza 14Å

Las películas cerca de la composición estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  en extremo buenas fueron hechos por PLD. Las películas por Sputtering también fueron hechas alejadas de la estequiometría y las películas de NiO han sido hechas la cual requiere un proceso de formación electroquímica para lograr un desempeño electrocrómico completo. A pesar de la posible amplia variación en este tipo de material, se nota que las películas por PLD representan las propiedades óptimas conseguidos y para que los datos presentados aquí tendrá alguna durabilidad como valores de referencia.

## 6. OXIDO DE LITIO Y COBALTO, $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .-

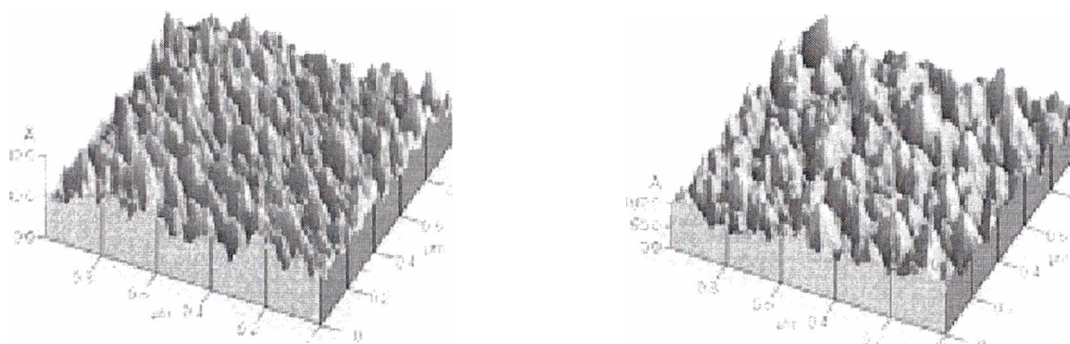
Las películas de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  por PLD fueron desarrolladas por sobre un rango de presiones de  $\text{O}_2$  de 20-200 mTorr. De mismo modo el  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , las superficies muestran absorción de  $\text{H}_2\text{O}$  cada vez más, y especies de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con presión creciente de  $\text{O}_2$ . El incremento de Li satisface en las películas por incremento en la presión de deposición de  $\text{O}_2$ , como en el caso de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , puede ser la causa de esta reacción en la superficie.



**Fig. 30.** Índices Ópticos del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  depositado por PLD a 60 mTorr de  $\text{O}_2$  parte: a) real y b) imaginarias.

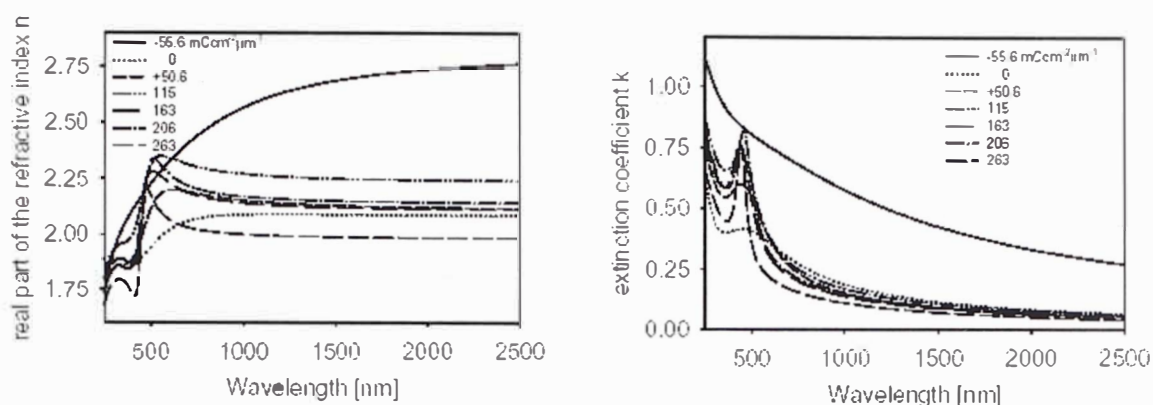


Las imágenes por AFM de las películas de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  son similares en apariencia a las películas del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  (Fig. 29), pero con aspereza aumentada y la aspereza aumenta de nuevo por la presión. Así que, el incremento del área absorbida por la presión puede que sea una explicación más simple. En la mayoría de las películas electroquímicamente activas se depositó a 50 mTorr de presión de  $\text{O}_2$  por PLD desde un blanco de  $\text{LiCoO}_2$  y fue tan igual como en la película de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  a 60 mTorr (8 Å comparado a 4 Å).



**Fig. 31.** Imagen de superficie de  $\text{LiCoO}_2$  por AFM a: a) 50 mTorr de presión de  $\text{O}_2$ , rms de aspereza 8 Å; b) 200 mTorr, de presión de  $\text{O}_2$ , rms de aspereza 19 Å.

Los índices ópticos para la película óptima del  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  a 50 mTorr se muestra en la Fig. 32 para una serie de estados de litio. Ellos colorean anódicamente del mismo modo que  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , pero a mucho menor grado. Por consiguiente, el  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  podría servir como un contraelectrodo para  $\text{WO}_3$  e incluso para otro material anódicamente coloreado semejante al  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  debido a su coloración pequeña. Las películas de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  podrían colorearse por Sputtering pero no podrían aclararse más allá de su estado depositado. Se especuló que esa deficiencia del Li en las películas originó el obstáculo debido a la sustitución de átomos de Co.



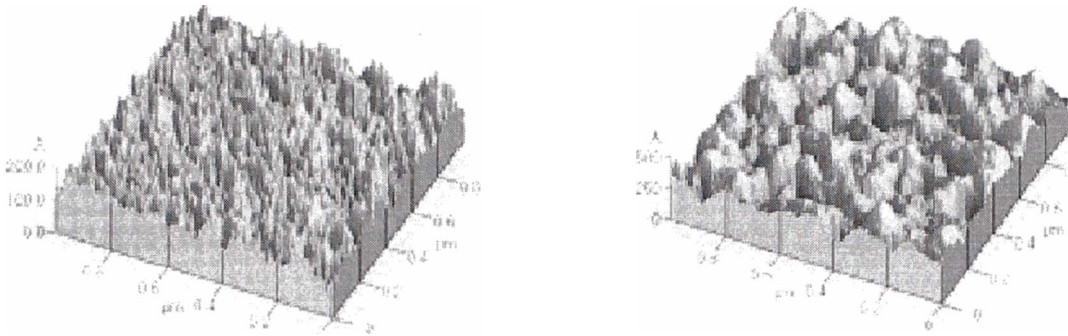
**Fig. 32.** Índices ópticos del  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  depositado por PLD a 50 mTorr presión de  $\text{O}_2$ , parte: a) reales y b) imaginarias.

Las películas pueden tener alto nivel a la salida de Li ( $x \approx 0.7$  por NRA). También se grabó un estado con niveles de Li menores que  $x = 0.5$  que resulta de la fuerte pero coloración irreversible (Fig. 32).

## 7. ÓXIDO DE CERIO Y TITANIO, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ .–

Otro contraelectrodo de litio de interés actual es el  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . En este caso, se hizo películas en ambas composiciones estequiométricas por PLD y sol-gel. Las películas por sol-gel son más ásperas que las películas por PLD como muestra la Fig. 33. En este caso se obtuvo desempeño bastante pobre entre la superficie áspera predecido por el modelo óptico y aquel que proviene de las mediciones por AFM. Los refinamientos adicionales al modelo son probablemente necesarios. El índice de ambas películas es similar y siguen las formas clásicas de dispersión normal: los índices disminuyen asintóticamente hacia las longitudes de ondas más altas como en el caso anterior de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , pero sin la estructura fina. Para las películas por PLD,  $n=1.76$  a 550 nm y para la película por sol-gel está un poco alto a  $n=1.83$ . Las películas son ligeramente amarillas por la absorción fundamental que cae a niveles despreciables por 450

nm. En este punto, es difícil saber si estos resultados son representativos porque la información muy pequeña está disponible cerca a las propiedades ópticas de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ .



**Fig. 33.** Imagen de la Superficie de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  por AFM: a) PLD, rms de aspereza de 2 nm b) sol-gel, rms de-aspereza de 5 nm.

### CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE OXIDOS ELECTROCRÓMICOS .-

Usando modelos relativamente simples de dispersión y estructura, los índices ópticos pueden determinarse sobre un ancho rango espectral para una variedad de materiales electrocrómicos en estados diferentes electrocrómicos. La aspereza de la superficie puede ser predecido con precisión como parte del modelo óptico para la mayoría de los casos. Por lo menos, para películas de superficie áspera por PLD normalmente se correlaciona con el pobre desempeño electrocrómico y la estabilidad. Se presentan series completos de índices ópticos, conveniente para el diseño de avanzados dispositivos electrocrómicos.

### 8. PELÍCULA DELGADA DE OXIDO DE LITIO Y NÍQUEL POR PLD .-

Las películas de óxido de níquel y litio electrocrómicos fueron depositadas por PLD de los blancos de  $\text{LiNiO}_2$  pulverizados apretados con estructura de capas.

La composición, estructura y superficie sensibles al aire de estas películas se analizaron usando una variedad de técnicas, como el análisis por reacción nuclear, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), difracción de rayos X (X Ray Diffraction, XRD), espectroscopía infrarrojo, y la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM). Las propiedades ópticas fueron tomados usando una combinación de espectroscopía de elipsometría de ángulo variable y la espectroradiometría. La estructura cristalina, la morfología de la superficie y la composición química del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  las películas delgadas dependen fuertemente de la presión de deposición del oxígeno, la temperatura así como de la lejanía del blanco sustrato. Las películas producidas a temperaturas más bajas que  $600^\circ\text{C}$  absorben  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  espontáneamente en su superficie una vez que son expuestos al aire. Las películas depositadas a  $600^\circ\text{C}$  demuestran ser estables al aire por un período largo. Incluso cuando se depositan las películas por PLD a temperatura ambiente son más densas y más estables que las películas por Sputtering. RBS determinó que las mejores películas electrocromáticas tenían composición estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  cuando se depositó a 60 mTorr de presión de  $\text{O}_2$ . Ensayos electroquímicos muestran que las películas exhiben reversibilidad excelente entre 1.0 V a 3.4 V contra el litio y una estable larga vida cíclica en un líquido electrolito de media celda. El modelo electroquímico que se usa para desarrollar el electrocromismo en otras películas y en las películas de óxido de níquel no se necesitó para estas películas estequiométricas. El rango de transmisión óptico es casi el 70% a 550 nm para las películas densas 120 nm.

Las capas formadas de óxido de litio y níquel,  $\text{LiNiO}_2$ , es usado como un electrodo de batería mientras que la forma cúbica de óxido de litio y níquel escrito como  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  puede tener prometedor desempeño electrocrómico. El  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  puede tener un amplio rango óptico y color más neutro que el óxido de tungsteno así como buena estabilidad.

Además, el  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  anódicamente coloreado tal que tiene la ventaja de ser complementario al cátodo óxido de tungsteno.

Originalmente ha sido informado por Decker y colaboradores que ese óxido de níquel se vuelve electrocrómico después de un cierto proceso electroquímico definido. Las películas de óxido de níquel formadas por una variedad de tecnologías de vacío desde blancos de  $\text{NiO}$  en polvo que tienen una composición química  $\text{NiO}_z$  con  $z > 1$ . Las películas ópticamente activa después de la formación electroquímica tiene una composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  con  $x$  alrededor de 0.3-0.5 (no bien definido). Los actuales procesos electrocrómicos tiene a lugar entre el  $\text{Li}_{x+y}\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  claro y el  $\text{Li}_{x+y-\delta}\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  coloreado con  $y$  cerca a  $\delta$ . El rango de la transmisión óptica típica es de 20% - 30% a 550 nm. Las películas electrocrómicas que incorpora como litio depositado se desarrolló en trabajos anteriores por LBNL. En base a este trabajo fundamentado, se empezó ver a la película delgada a partir de la composición química  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . La eliminación del proceso de formación es necesario para el desarrollo de dispositivos de electrocrómicos de áreas grandes. También sería interesante mirar a la película del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  con  $x$  diferente aspectos fundamentales.

Los mejores resultados se obtuvieron por PLD la cual no se ha usado a menudo para depositar películas electrocrómicas. La técnica de PLD no es bien

apropiado para la deposición de áreas grandes, pero tiene un número de ventajas para el desarrollo de las prácticas laboratorio de nuevos materiales: rapidez, producir blancos pequeños fácilmente, tendencia a conservar la composición. Estos factores nos permiten generar nuevos materiales muy rápidamente. Cuando se han establecido las condiciones óptimas usando PLD, entonces normalmente es posible reproducir la película por Sputtering.

En este tema se describe un método para depositar películas delgadas de estequiometría  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  así como sus propiedades físicas y químicas. Entonces se describen las propiedades electroquímicas y ópticas de las películas optimizadas.

### **8.1. Parte Experimental .–**

Empezando desde una capa en polvo como blanco  $\text{LiNiO}_2$ , de estructura hexagonal fueron isostáticamente compactados a  $700^\circ\text{C}$  durante 48 horas bajo el flujo de oxígeno puro a una densidad final  $\delta = 4.3 \text{ g/cm}^3$ . Después de la compactación del blanco se analiza por XRD. Retiene las mismas estructuras de capa como el polvo inicial. Todas las películas se depositaron bajo las mismas condiciones excepto por variación de la presión parcial de  $\text{O}_2$ . Durante la deposición la presión parcial del  $\text{O}_2$  afecta significativamente la composición química, la morfología de la superficie y el desempeño electroquímico-óptica de las películas. El KrF excimer láser fue operado a 10 pulsos/s, y 600 mJ/pulso por  $2 \text{ mm}^2$  durante 8 minutos. El substrato no fue calentado y no excedió a  $50^\circ\text{C}$  durante la deposición. La distancia del substrato blanco fue 7 cm. El

diámetro del blanco fue 0.5 plgs. el cual es un resultado típico en películas de 1-2 cm<sup>2</sup>. La presión base en la cámara fue de 0 a 200 mTorr.

Las medidas ópticas primarias fueron hechos con un espectroscopio elipsómetro de ángulo variable (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer, VASE) de 250 nm a 1000 nm usando un instrumento de J.A. Woollam Co. Para cubrir todo el espectro solar se agregaron medidas de la transmitancia y reflectancia desde 250 nm a 2500 nm; éstas medidas se tomaron cerca de la incidencia normal en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19.

Se usó el Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y el Análisis por Reacción Nuclear (NRA) para determinar la composición de la película. La Ellipsometry no sólo se usó como la parte del análisis óptico pero también para la medida del espesor de la película. Se realizaron otros tipos de análisis estructural por difracción de rayos x (XRD), espectroscopía infrarrojo y la microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las medidas electroquímicas se realizaron con un instrumento Arbin canal múltiple de batería cíclica. Este instrumento se configuró con un input/output auxiliar para cada canal para tener en cuenta la grabación de datos de la transmitancia óptica junto con los datos electroquímicos. Las medidas de las películas fueron hechos dentro de una caja de guante He-filled a menos de 1 ppm de O<sub>2</sub>. Las películas se probaron en un sistema de tres electrodos de celda líquida en la cual el contraelectrodo es una lamina de litio y el electrodo de referencia es un alambre de litio. El electrólito es PC:EC/LiPF<sub>6</sub>(1M) con PC/EC en proporción de 1. El electrólito se usó como recibido desde EM Industry Inc., y tiene un contenido de agua en menos de 1 ppm.



## 8.2. Resultados y Discusión .–

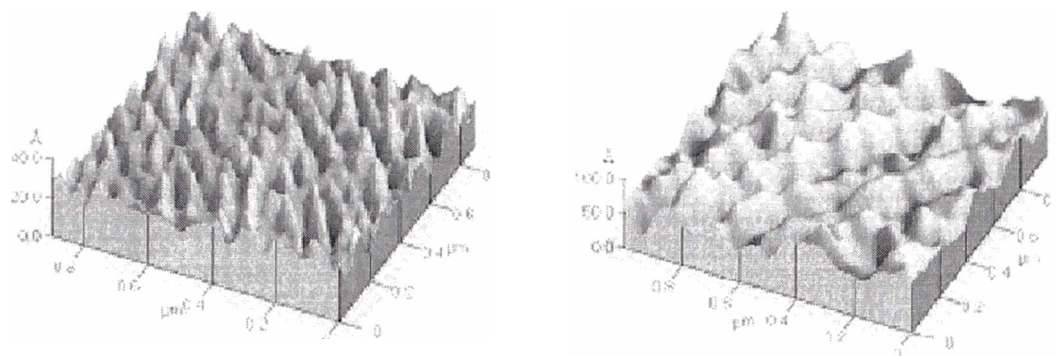
La mayoría de estas películas se depositaron a temperatura ambiente. La totalidad de las películas resultaron ser amorfas por difracción de rayos X (XRD). Aun se puede recibir un poco de información por XRD de la estructura local de las películas depositadas a temperaturas más altas y comparando entonces a los datos suplementarios de FTIR a altas y bajas temperaturas. Películas depositadas por PLD a 400°C o 600°C, XRD muestra una estructura cúbica que corresponde a  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Los espectros por XRD de películas depositados por PLD a temperatura ambiente de Ni-O (o Li-O) tienen la misma banda de absorción que aquellas películas depositadas por PLD a temperaturas elevadas de 400°C o 600°C. Las películas a bajas temperaturas, especialmente con diferente composición desde  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ , sin embargo, es sensible al aire, mostrando bandas de absorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  no presentes en las películas a alta temperatura.

Las películas depositadas a temperaturas altas y bajas bajo la presión parcial del  $\text{O}_2$  a 60 mTorr por XRD y análisis por FTIR tenían aproximadamente la misma composición química, esto es,  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ . No obstante las películas depositadas a 600°C demostraron ser más estables en el aire por un período largo que aquellos depositadas a temperaturas bajas.

Partículas con altas energías asociadas con las presiones más bajas de  $\text{O}_2$  podrían dañar y poner áspero la superficie o quizás podría ocurrir lo contrario y las elevadas energías aumentarían la movilidad de la superficie para producir las películas más lisas. Se observó que películas de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  depositadas por PLD son generalmente bastante lisas con presiones bajas de  $\text{O}_2$  resultando las

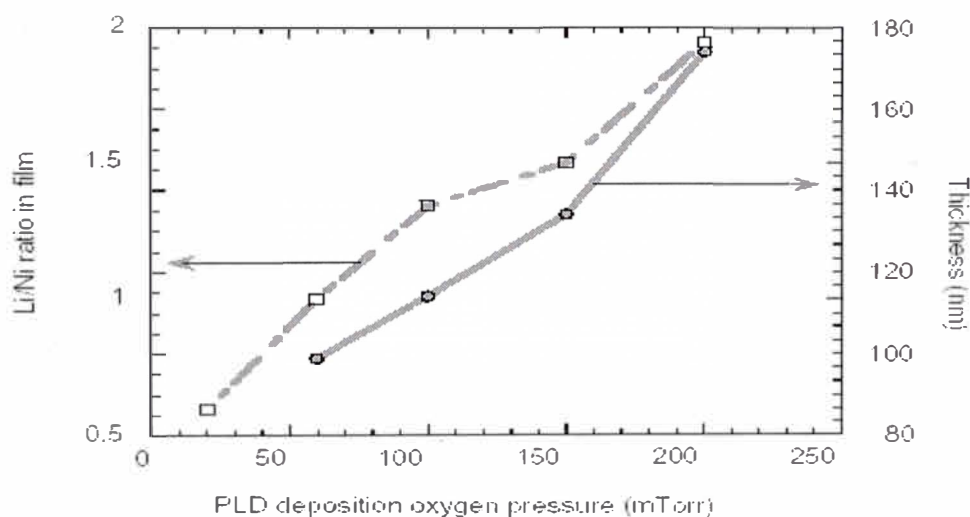


películas más lisas (Fig. 34). También se observa la misma tendencia en varios otros óxidos de litio metálico.



**Fig. 34.** Superficie del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ; a: (a) 60 mTorr presión de  $\text{O}_2$  con aspereza del rms 4 Å; (b) A 200 mTorr presión de  $\text{O}_2$  con aspereza del rms 14 Å.

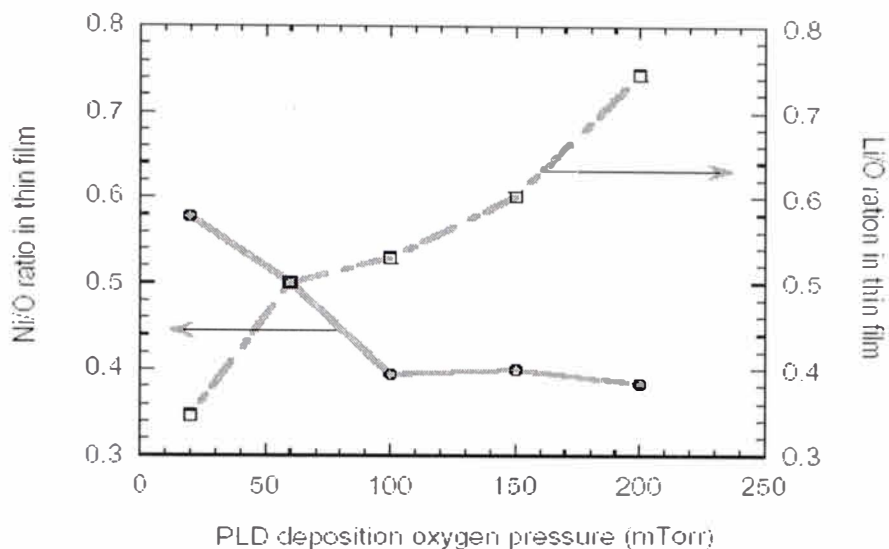
Como se discutió antes, la película lisa de la Fig. 34.a depositada a 60 mTorr es mucho mejor en sus propiedades electrocrómicas que la película áspera depositado a 200 mTorr. Este resulta lo contrario a la suposición frecuente que las películas más ásperas, más abiertas intercalan carga más prontamente.



**Fig. 35.** Espesor de la película en nm y razón Li/Ni en función de la presión de deposición  $\text{O}_2$  por PLD.

Una posible explicación para la superficie áspera de la película depositada a la presión parcial del  $\text{O}_2$  de 200 mTorr es que la película es reactivo a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ,

mientras que la película estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  la película es más estable en el aire.

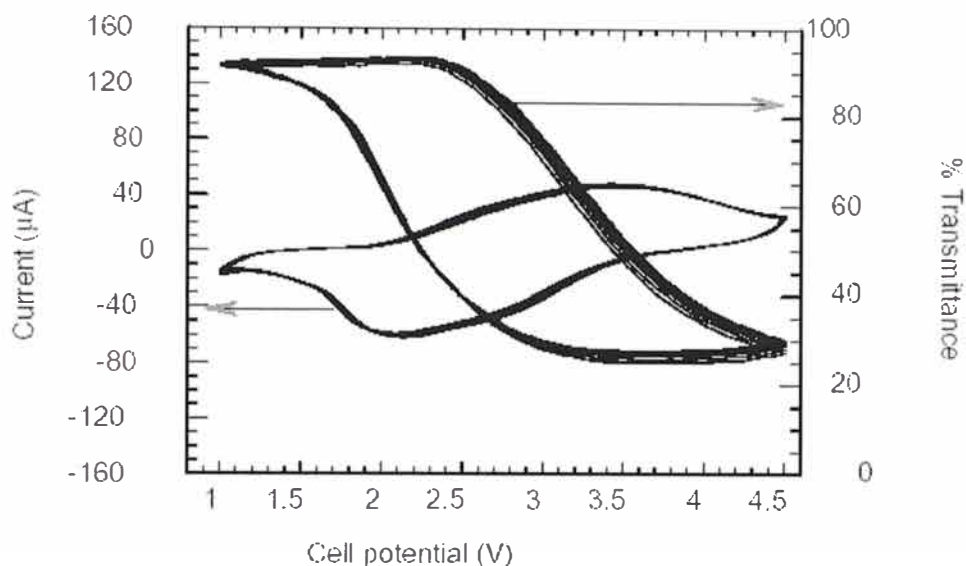


**Fig. 36.** Proporciones de Li/O y Ni/O en función de la presión de deposición de  $\text{O}_2$  por PLD.

La velocidad de deposición o el espesor de las películas se incrementa linealmente sobre el rango total de la presión de deposición del  $\text{O}_2$  (Fig. 35). Este efecto es algo sorprendente porque el incremento de la presión de la cámara en este régimen retarda a menudo la velocidad de deposición fuertemente debido a la colisión creciente de las secciones transversales, sobre todo en el caso por Sputtering.

Las partículas ligeras expulsadas, que consisten predominantemente de especies atómicas, puede limitar la reacción en la superficie por disponibilidad de  $\text{O}_2$ . Las proporciones de Li/Ni y Li/O también aumentan con la presión de  $\text{O}_2$  como se muestran en las Figs. 35 y 36. La composición estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  puede ser conseguido sólo en el rango de presión muy estrecho de oxígeno alrededor de 60 mTorr. Como se verá abajo esta composición corresponde a las mejores propiedades electrocrómicas. A presiones superior a

60 mTorr, la formación de una segunda fase no identificada se observa por XRD. A presiones más bajas que 60 mTorr las películas generalmente son deficientes en litio y consisten en una simple fase cúbica.

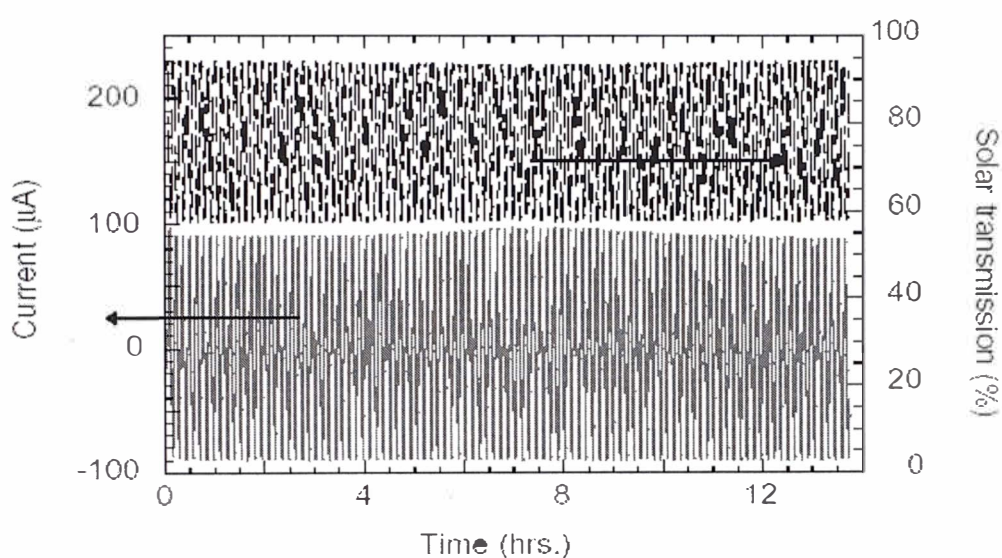


**Fig. 37.** Voltamograma cíclico y transmitancia de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  a 1 mV/s por PLD.

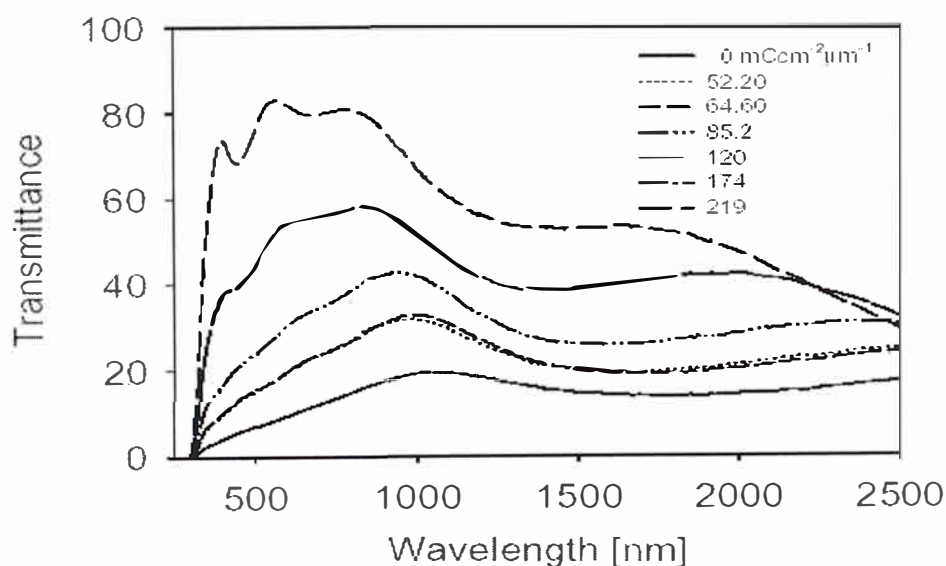
Se obtuvieron voltamogramas cíclicos y grandes periodos cíclicos de películas recientes de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  por PLD. Las películas fueron cíclicas en  $\text{LiPF}_6$ , 1M, en 1:1 carbonato del etileno/carbonato de propileno sobre el rango 1.0 a 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  usando lámina de litio contrario y electrodos de referencia. La película estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  por PLD (Fig. 37) fue muy estable por encima de ocho ciclos y logró su rango óptico completo en el primer ciclo.

El máximo cambio de transmisión para la película de 120 nm fue 70% bajo barrido de voltaje de 1 mV/s y los restos permanecieron estables durante largos periodos cíclicos. Mientras examinamos a una proporción mucho más alta que 10 mV/s, sin embargo, esta película muestra más de 30% de modulación de la transmisión visible. El comportamiento de largos periodos cíclicos CV fue comprobado por encima de 1000 ciclos. Los ciclos pasados se muestran en Fig. 39. El ensayo se detuvo antes que pudiera descubrirse cualquier

degradación del comportamiento electrocrómico. La modulación de la transmisión visible más pequeña es debido a la rapidez del porcentaje de barrido de voltaje que no permite intercalar la misma cantidad de carga hacia dentro y desde la película. Por otra parte, la coloración óptica y la eficacia del blanqueo es la misma considerando el colorido y la cantidad de carga de blanqueo.

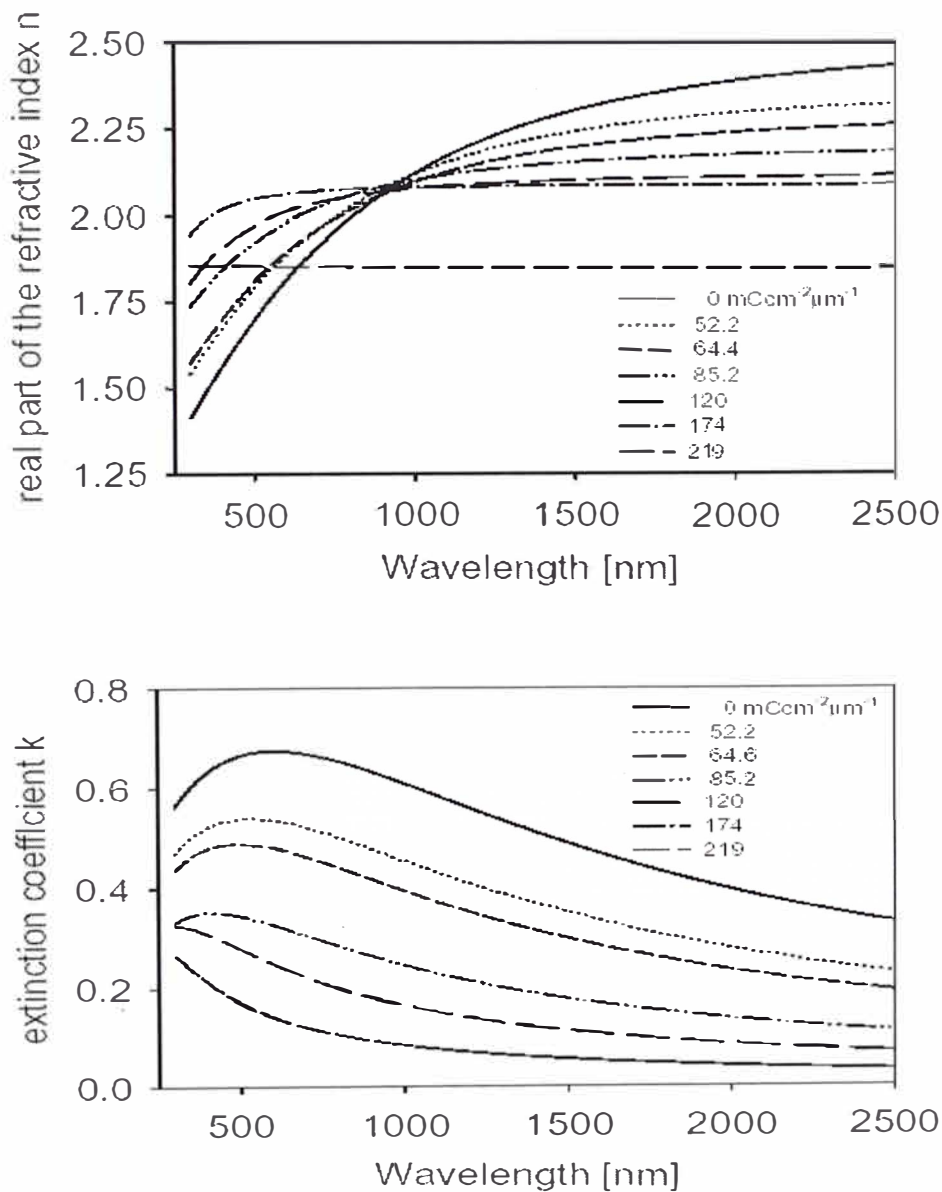


**Fig. 38.** Voltamograma cíclico y transmitancia de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  a 10 mV/s por PLD.



**Fig. 39.** Variación de la transmitancia espectral con carga aplicada de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{ITO}/\text{media celda de vidrio}$ .

Se muestra los datos de transmitancia espectral que las películas de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  como depositados exhiben un color grisáceo neutro (Fig. 38), la cual es una ventaja para realizar las aplicaciones. Como la absorción en el estado oscuro es bastante significativo en el UV y baja en la parte visible del espectro, la combinación de un electrodo de  $\text{WO}_3$ , con un activo contraelectrodo  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  elimina el fuerte color azul encontrado típicamente base de los dispositivos de  $\text{WO}_3$ .



**Fig. 40.** Índices Ópticos de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  depositado por PLD a la presión parcial de 60 mTorr de  $\text{O}_2$  en varios estados de litio, partes: a) real y b) imaginaria.

Para predecir correctamente el color claro de un dispositivo completo es necesario conocer el complejo índice de refracción con precisión. De esta manera se determina los índices ópticos del  $\text{Li}_y\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  sobre el espectro solar total en un rango de estados electrocrómicos (Fig. 40). La parte real de los índices de refracción aumenta con la longitud de onda que normalmente puede hallarse en los compuestos metálicos. Sin embargo, en el estado claro, exhiben una dispersión dieléctrica. El coeficiente de extinción no muestra una banda de absorción pronunciada como el que puede encontrarse en  $\text{WO}_3$ . Diseños ópticos de dispositivos electrocrómicos completo en base del electrodo de  $\text{WO}_3$  y un contraelectrodo de  $\text{Li}_y\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  fue mostrado en detalle por otros.

### **8.3. Conclusiones .-**

PLD es una técnica muy útil para producir películas delgadas de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  con óptimas propiedades electrocrómicas. La modificación de condiciones por Sputtering o la estequiometría designada debe permitir la producción de películas similares por deposición convencional de grandes áreas. Las películas que tienen composición estequiométrica variable sobre un amplio rango óptico, en una clase de electrodos coloreados primarios como  $\text{WO}_3$ , sin la necesidad del modelo electroquímico original. Las películas también parecen tener un buen largo periodo de la estabilidad.

### **9. ÓXIDO ELECTROCRÓMICO DE Li Y Ni POR PLD Y SPUTTERING .-**

Las películas de óxido de níquel y de litio fueron depositadas por Sputtering y por PLD desde los blancos en polvo apretado de  $\text{LiNiO}_2$ . Se analizaron la

composición y la estructura de estas películas usando una variedad de técnicas, como el análisis por reacción nuclear, el Rutherford backscattering spectrometry (RBS), difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, y la microscopía de fuerza atómica (AFM). La estructura cristalina, la morfología de la superficie y composición química de las películas delgadas del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  dependen fuertemente de la presión de deposición del oxígeno, la temperatura así como de la distancia del substrato designado. Las películas producidas a temperaturas menores de  $600^\circ\text{C}$  absorben  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  espontáneamente de su superficie una vez que ellos se exponen al aire. Las películas depositadas a  $600^\circ\text{C}$  demuestran ser estables en el aire por un largo período. Incluso a temperatura ambiente las películas por PLD son más densos y más estables que las películas por Sputtering. RBS determinó que la composición de las mejores películas era  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  depositado por PLD a 60 mTorr de presión de  $\text{O}_2$ . Ensayos electroquímicos muestran que las películas exhiben excelente reversibilidad en el rango 1.0 V a 3.4 V .vs. litio. El modelo electroquímico que se usa para desarrollar el electrocromismo en otras películas no se necesita para las películas estequiométricas. El rango de la transmisión óptica es casi 70% a 550 nm para 150 nm las películas gruesas. Los dispositivos hechos desde éstas películas fueron analizados usando nuevos electrodos de referencia y por desmontaje después del ciclo.

Las capas formadas de óxido de litio y níquel,  $\text{LiNiO}_2$  se usa como un electrodo de batería mientras que la forma cúbica del óxido de litio y níquel,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , puede tener prometedor actuación electrocrómica. El  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  puede tener un amplio rango óptico y el color más neutro que el óxido del tungsteno así como



buena estabilidad. Además, el  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  está anódicamente coloreado tal que tiene la ventaja de ser complemento al cátodo óxido de tungsteno. La principal desventaja del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  es que es difícil de depositar en la composición y la fase deseada.

Los mejores resultados se obtuvieron por PLD que no se ha usado a menudo para depositar películas electrocrómicas. La técnica de PLD no satisface bien para la deposición de áreas grandes, pero tiene un número de ventajas prácticas para el desarrollo del laboratorio de nuevos materiales: velocidad, pequeños blancos de fácil fabricación, tendencia a conservar la composición. Estos factores nos permiten generar nuevos materiales muy rápidamente. Cuando se han establecido las condiciones óptimas usando PLD, entonces normalmente es posible reproducir películas por Sputtering.

En este tema, se describe el método para depositar películas en las propiedades deseadas por PLD. Entonces describimos las propiedades electroquímicas y ópticas de películas optimizadas. Finalmente, algunos nuevos aspectos de análisis en dispositivos que incorporan estos materiales son demostrados.

### **9.1. Técnicas Empleadas .-**

Empezando de la estructura hexagonal de capas  $\text{LiNiO}_2$  en polvo los blancos fueron isostáticamente apretados y sintetizados a una temperatura  $T = 700^\circ\text{C}$  por 48 horas bajo el flujo de oxígeno puro a una densidad final  $\delta = 4.3 \text{ g/cm}^3$ .

Después de la síntesis, el blanco se analizó por XRD. Este retiene las mismas estructura de capas como el polvo original. Los blancos no sintetizados



produjeron los mismos tipos de películas, pero los blancos eran más frágiles y difícil de manipular. Otros blancos fueron hecho como al comienzo con  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{NiO}$  en polvo o a más alta temperatura de síntesis. Estos blancos tenían la estructura cúbica del  $\text{NaCl}$  y una densidad más alta que  $5.4 \text{ g/cm}^3$ . La película resultante, de nuevo fue muy similar. Así, para el mejor equilibrio de fuerza mecánica y facilidad del proceso fueron usados la síntesis de los blancos a las temperaturas más bajas.

Para todas las películas hechas por PLD, las condiciones de deposición son los mismo excepto la presión del oxígeno. El KrF excimer láser se operó a 10 pulsos/s, y 600 mJ/pulso durante 8 minutos. El substrato no estaba caliente y permanecía cerca a la temperatura ambiente y la distancia entre el blanco y substrato fue de 7 cm. La presión base fue de  $1 \times 10^{-6}$  Torr y la presión del oxígeno variaron desde 20 a 200 mTorr. Las mejores películas por Sputtering R.F. estaban hechos a la presión total de 30 mTorr con una mezcla de 80% Ar y 20% de  $\text{O}_2$  en una cámara de criobomba con una presión baja de  $1.3 \times 10^{-7}$  Torr. La distancia de l fuente al substrato fue casi de 6 cm.

Las medidas ópticas iniciales fueron hechos con un espectroscopio elipsometro de ángulo variable (VASE) de 250 nm a 1000 nm con un instrumento de la Cía. de J.A. Woollam para cubrir todo el espectro solar, Las medidas de la transmitancia y reflectancia se agregaron desde 250 nm a 2500 nm; estas mediciones fueron tomados cerca a la incidencia normal en un espectrofotometro Perkin-Elmer Lambda 19.

El RBS y el análisis por reacción nuclear (NRA) se usó para determinar la composición de la película. El Ellipsometry fue usado no sólo como la parte del

análisis óptico pero también para medir el espesor de la película. Se realizaron otros tipos de análisis estructural con difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía infrarrojo y la microscopía de fuerza atómica (AFM).

Los dispositivos iniciales se construyeron como paquetes de prueba para el óxido  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  usando otros materiales para componentes bien conocidos. El electrodo opuesto fue  $\text{WO}_3$  por Sputtering. El electrolito del polímero sólido es una capa amorfa de PEO/LiTFSI, capa con un espesor de 200-250 micras. Sin embargo, los dispositivos, fueron notables por su incorporación para integrar a los electrodos de referencia permitir el monitoreo del interior de los potenciales del dispositivo. Una área pequeña entre ambos electrodo y conductor transparente, localizado en una esquina del dispositivo, fue aislado eléctricamente del área activa para escribir rápido la película. Estos electrodos aislados sirve como una pseudo referencia porque permanece en contacto con la misma capa del electrolito como electrodo activo. El área de la referencia es  $0.1 \times 0.1 \text{ cm}^2$  aproximadamente, mientras que el área activa del dispositivo es  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  mucho más grande. Típicamente Los huecos de aislados son de 150-200 micras; en el orden del espesor del polímero. Se está trabajando en mejorar el patrón para que el ancho de referencia también esté en el orden del espesor del electrolito. Esto aseguraría que el estado electroquímico del electrolito en todas partes opuesto a los electrodos de referencia son similares a los del electrolito opuesto del área activa.

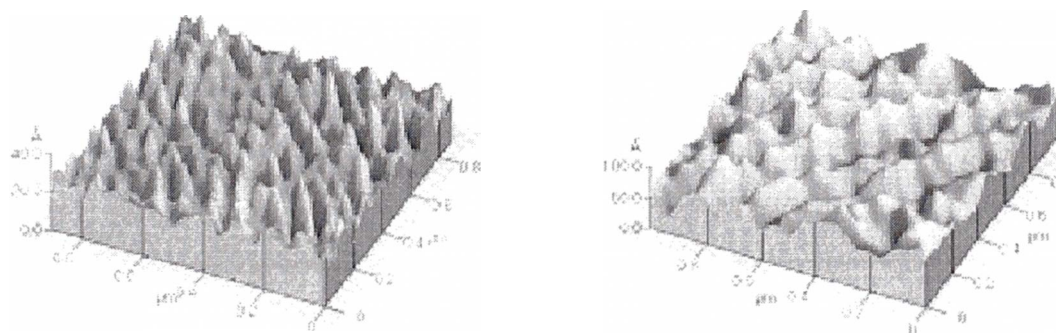
Las medidas electroquímicas se realizaron con un potentiostato/galvanostato Arbin multichannel. Este instrumento se configuró con un input/output auxiliar para cada canal para permitir la grabación de datos de la transmitancia óptica.

Las medidas en las películas fueron hechos dentro de una caja seca a menos de 1 ppm de  $O_2$ . Para los dos dispositivos terminales estandars, un canal con dos conexiones output/input se usaron para controlar los experimentos, otro para fijar el voltaje aplicado entre los dos electrodos ( $V_1-V_2$ ) o controlando  $V_1-V_2$  usando la regeneración de la transmisión óptica. Para los dispositivos con electrodos incorporados de referencia, se usaron dos canales adicionales para grabar el voltaje, simultáneamente, las señales  $V_3-V_1$ ,  $V_3-V_2$ ,  $V_4-V_2$  y  $V_4-V_1$  entre los cuatro electrodos. Algunos dispositivos estaban separados aparte y los polímeros fueron disueltos con el cloruro de metileno. También se colocó las películas en el agua para hidrolizar cualquier sal insoluble y que extraiga cualquier producto el cloruro de metileno. Generalmente se combina el cloruro de metileno extraído para el análisis por cromatografía de gases. Se puede mantener alejado los extractos acuosos separado de las soluciones no acuosas del polímero para ver si hay las diferencias debido a las capas insolubles en las películas.

## **9.2. Resultados .-**

La mayoría de las películas para hacer los dispositivos fueron depositados a temperatura ambiente por PLD o por Sputtering. Todas las películas halladas por difracción de rayos X (XRD) eran amorfas. No obstante, se puede conseguir alguna información de la estructura local por XRD sobre las películas depositadas a altas temperaturas y comparando los datos suplementarios de FTIR a temperaturas altas y bajas. El XRD de las películas depositadas por PLD a  $400^\circ C$  o  $600^\circ C$  muestran una estructura cúbica que corresponde a

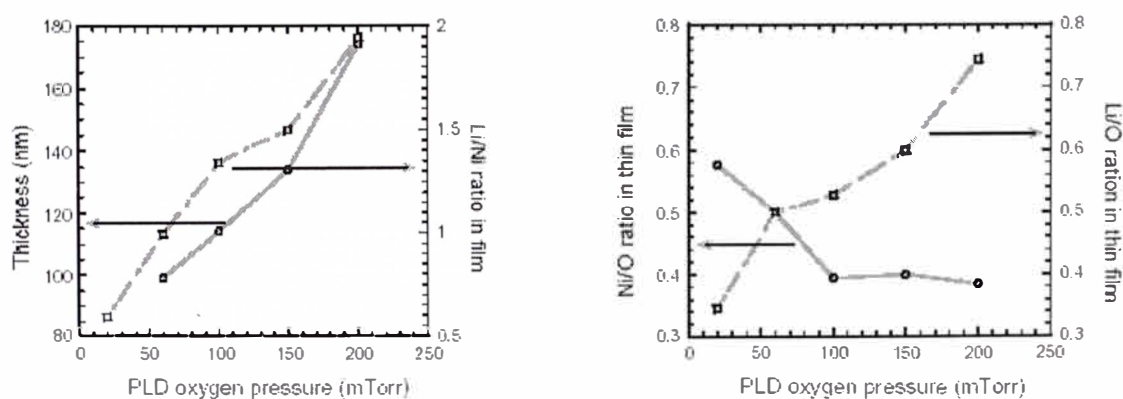
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . El espectro FTIR de las películas depositadas por PLD a temperatura ambiente tienen las mismas bandas de absorción de Ni-O (o Li-O) como las películas depositadas por PLD a temperaturas elevadas de  $400^\circ\text{C}$  o  $600^\circ\text{C}$ . Sin embargo, las películas a bajas temperaturas son sensibles al aire, mostrando bandas de absorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  no presentes en las películas a alta temperatura. Este fenómeno es muy similar para el caso del NiO. Las películas depositadas a  $600^\circ\text{C}$  demuestran ser estables en el aire por un período largo. El espectro FTIR a temperatura ambiente de películas por Sputtering con diferente composición muestra similar banda de absorción como las películas por PLD pero con un ligero cambio. Las películas por Sputtering muestran también superficies sensibles al aire pero con más alta actividad. La composición muy diferente de las películas por sputtering y la apariencia de una doble cresta indica posiblemente la formación de una segunda fase.



**Fig. 41.** Superficie del  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , a: a) 60 mTorr de presión de  $\text{O}_2$  con rms de aspereza  $4\text{Å}$  (b) 200 mTorr presión de  $\text{O}_2$  con rms de aspereza  $14\text{Å}$ .

Partículas con alta energía asociados con presiones más bajas de  $\text{O}_2$  podría esperarse que dañe y ponga áspero la superficie o quizás podría ocurrir la tendencia opuesta y las de más altas energías aumentarían la movilidad de la superficie para producir las películas más lisas. Se observa que las películas de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  depositadas por PLD generalmente resultan las películas más lisas a

las presiones más bajas de  $O_2$  (Fig. 37). También la misma tendencia se observa en varios otros óxidos de litio metálico. Como se discutirá enseguida, la excepcional película lisa de la Fig. 41.a depositada a 60 mTorr por lejos es mejor en sus propiedades electrocrómicas que la película áspera depositado a 200 mTorr. Este resultado es lo contrario a la suposición frecuente de aspereza, las películas más abiertas intercalarán cargas más rápidamente. La rapidez de la deposición o los aumentos lineales del espesor de las películas por sobre del rango total de la presión de deposición del  $O_2$  (Fig. 42.a). Este efecto es algo sorprendente porque la presión de la cámara creciente en este régimen a menudo retarda fuertemente la rapidez de la deposición debido a la colisión creciente en las secciones transversales. La expulsión de las partículas ligeras, predominantemente consisten de especies atómicas, limitados tal vez de reaccionar sobre la superficie por la disponibilidad de oxígeno. Las proporciones de Li/Ni y de Li/O también aumentan con la presión del  $O_2$  como se muestran en la Figs. 42.a y b. La composición estequiométrica  $Li_{0.5}Ni_{0.5}O$  se logra a una presión de 60 mTorr.

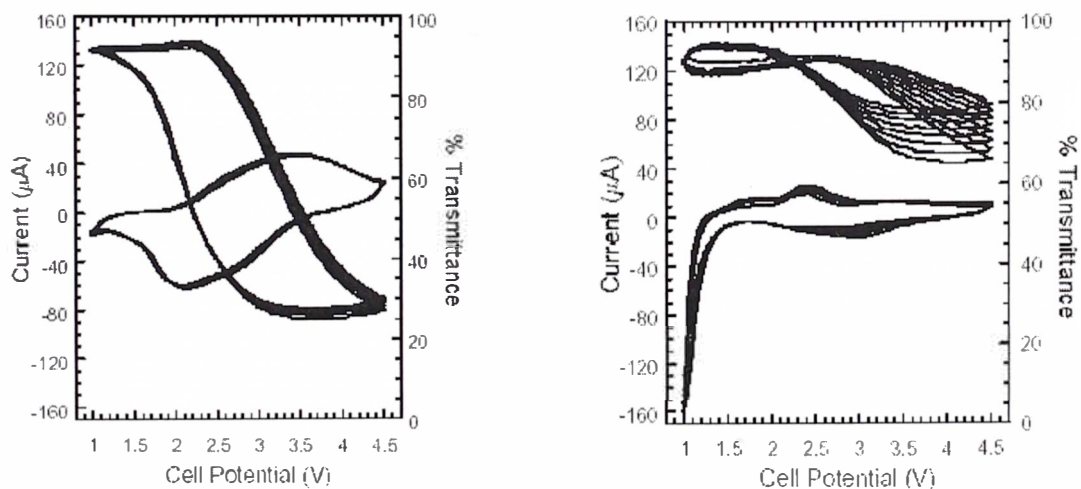


**Fig. 42.** Proporción de composición y deposición de películas en función de presión de deposición del  $O_2$  por PLD: a) Espesor y proporción de Li/Ni; y b) Proporciones de Li/O y Ni/O.

Como se verá enseguida, esta composición corresponde a las mejores propiedades electrocromáticas. A presiones superiores que 60 mTorr, la formación de una segunda fase no identificada se observa por XRD.

Las películas depositadas por Sputtering sobre un rango similar de presión tienden a tener contenido más bajo de litio como depositado.

Las películas delgadas de óxido de níquel son cúbico de cara centrada como la estructura del NaCl próxima a la composición estequiométrica NiO. El ciclo electroquímico fue encontrado para producir una captación irreversible del litio en el lugar vacante de níquel. Se formó un compuesto transparente del tipo  $\text{Li}_y\text{NiO}_x$ . Este compuesto estable de litio puede intercalarse reversiblemente después con una cantidad adicional de litio acompañada por un efecto de coloración electrocromático.



**Fig 43.** Voltamogramas Cíclico y transmitancia/voltage de: a)  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  por PLD y b)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  por Supttering.

Después se observó que las películas superiores pudieran obtenerse incorporando directamente Li en la estructura de la película durante la deposición por Sputtering. Tales películas exigieron menor formación, tenían un

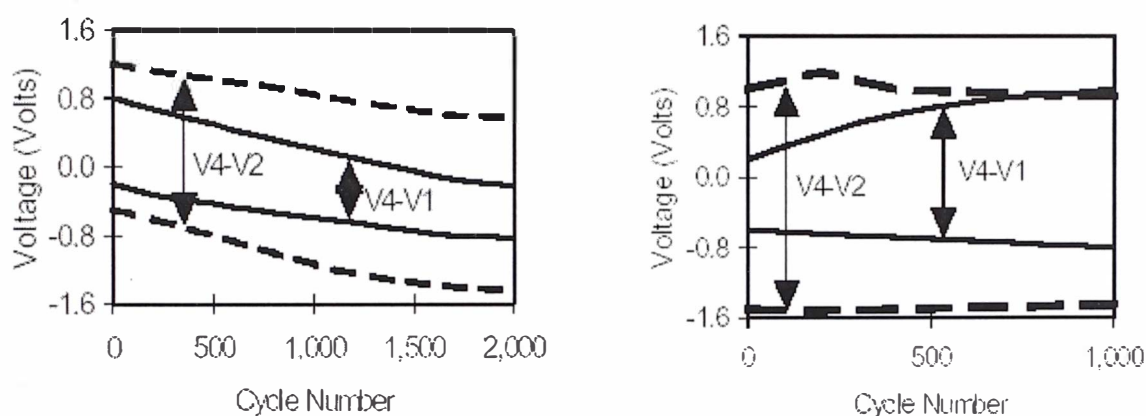
rango óptico más ancho y buena estabilidad. Sin embargo, esas películas, aún no eran totalmente estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  como depositado.

Se obtuvieron voltamogramas cíclicos de películas recientes de  $\text{LiNiO}$  por PLD y por Sputtering. Las películas son cíclicas en  $\text{LiPF}_6$ , 1M, en carbonatos de etileno/carbonato de propileno 1:1 sobre el rango 1.0 a 4.5 V vs.  $\text{i}/\text{Li}^+$  usando contra láminas de litio y electrodos de referencia. Mientras los potenciales iniciales del circuito abierto de las dos películas fueron casi lo mismo, su comportamiento electroquímico fue bastante diferente. La película estequiométrica  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  por PLD (Fig. 43.a) fue muy estable por encima de 8 ciclos y logró su rango óptico completo en el primer ciclo. Ambos comportamientos, óptico y electroquímico son muy similares a esas películas casi subestequiométrica logrados por Sputtering después de 123 ciclos. También se probó que una película por Sputtering estaba lejos de la composición estequiométrica  $\text{Li}_{0.09}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{0.66}$  (Fig. 43.b). El comportamiento de esta película por Sputtering se parece fuertemente al de  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  en polvo. El rango óptico es mucho más estrecho e inestable. Se muestra la característica de la transmitancia bimodal descubierta por Passerini y Scrosati<sup>7</sup> para modelos de películas de  $\text{NiO}$ , es decir, con el tiempo la transmitancia decae como más carga aplicada. Después de un ciclo completo la transmitancia recupera su nivel máximo. En un estudio separado, se determinó los índices ópticos de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  por sobre el espectro solar total en un rango de estados electrocrómicos.

En los diagnósticos de dispositivos en situ construidos para probar estos electrodos se ayuda mucho por el uso de dispositivos conteniendo electrodos



de referencia o de pseudo referencia (como se describe en los Métodos). Sólo en un dispositivo de terminal 2 el voltaje aplicado a través del dispositivo completo es conocido. Los voltajes dependientes del tiempo que desarrollan dentro del dispositivo son desconocidos a menos que pueden accederse a los potenciales de varios componentes de algún modo. Se probaron dos dispositivos bajo condiciones que producían la degradación significativa de las propiedades electroquímicas y ópticas por sobre los miles de ciclos.



**Fig. 44.** Ciclo de dispositivos con electrodos de referencia:  
a) Dispositivo A; b) Dispositivo B.

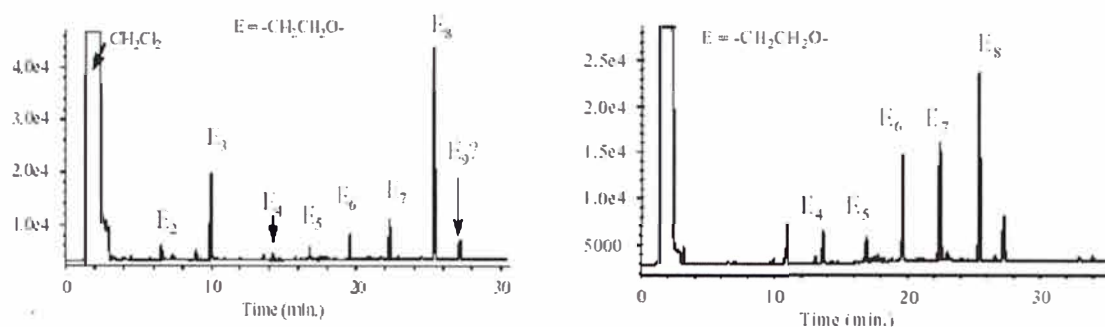
El deterioro ocurre en ambas capacidades de blanqueo/coloración tanto como la transmisión óptica. Ambos dispositivos A y B contienen  $\text{WO}_3$  y electrodos de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , pero en el dispositivo B la capa de  $\text{WO}_3$  es más densa y está hecho bajo las condiciones óptimas. Para el dispositivo A, ligeramente la capacidad de coloración es siempre más grande que la capacidad de blanqueo mientras lo contrario es cierto para el dispositivo B. La Fig. 44.a muestra que para el dispositivo A, la polarización ( $V_4-V_2$ ) en la interfase  $\text{WO}_3$ /polímero aumenta durante el ciclo mientras  $V_4-V_1$  disminuye. Para el dispositivo B (Fig. 44.b), la tendencia opuesta ocurre, es decir,  $V_4-V_1$  aumenta en el ciclo y  $V_4-V_2$  se quedó aproximadamente constante. Así, en este caso, la polarización fue aumentando



en la interfase de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Alguna recuperación de los dispositivos fue posible después métodos usando métodos de control de regeneración.

Después de examinar los potenciales internos durante el ciclo, los dispositivos pueden desmantelarse para ver, entre otras cosas, lo que ha pasado con el polímero. El propósito de la cadena del metileno en el polímero amorfo PEO es romper la simetría de la estructura del polímero y por eso prevenir la formación de cristales que impide la conductividad. Sin embargo, la cadena del oximetileno, puede ser más vulnerable a la hendidura debido a la luz UV u oxidación. Por consiguiente, uno podría esperar ver una distribución del producto de la degradación que refleja la debilidad sospechosa de esta estructura. La Fig. 45.a. muestra el cromatograma de capa PEO/LiTFSI con bloques de 8 o 9 unidades óxido de etileno tomados desde un dispositivo de  $\text{WO}_3/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  después del ciclo. El producto más grande de óxido de etileno es  $\text{E}_8$  que es  $\text{MeO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$ , con un peso molecular de 368 y  $\text{E}_9$  con un peso molecular de 412. La distribución del producto aquí observado refleja una rotura en la cadena del oximetileno. Sin embargo, la cantidad de  $\text{E}_3$  formado es anómalo. Este dispositivo fue hecho con los electrodos de referencia y mostró un aumento de la resistencia en la interfase de  $\text{WO}_3$  como se describió anteriormente. Un dispositivo simétrico con electrodos iguales de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  se probaron para eliminar el efecto del  $\text{WO}_3$ . En este caso, los resultados son muy similares al dispositivo asimétrico anterior, pero  $\text{E}_3$  es ahora de la misma magnitud como los picos cercanos (Fig. 45.b). Por consiguiente, el aumento de nivel de  $\text{E}_3$  puede ser el resultado de una interacción con el  $\text{WO}_3$ . El análisis de

un ciclo simétrico del dispositivo de  $\text{WO}_3$  sería ahora interesante, pero los primeros dispositivos de este tipo fallaron temprano en el ensayo.



**Fig. 45.** Cromatogramas del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gaseoso de dos dispositivos cíclicos: a)  $\text{LiNiO}_x/\text{caPEO-LiTFSI}/\text{WO}_3$  y b)  $\text{LiNiO}_x/\text{caPEO-LiTFSI}/\text{NiO}_x$  dispositivo cíclico simétrico.

Un polímero hecho con bloques de 5 unidades de óxido de etileno, en lugar de 8 unidades, como en los dos primeros ejemplos, se usó para próximos experimentos del dispositivo. El cromatograma de este dispositivo se tomó sólo después de unos ciclos iniciales seguidos por el almacenamiento a temperatura ambiente por seis meses. Se muestran alta incidencia de  $E_1$  y  $E_2$ , menos fuerte  $E_3$ ,  $E_4$  y  $E_5$  alcanzan el máximo, y esencialmente nada sobre  $E_5$  salvo los fragmentos pequeños que era el resultado del coblanding. Ésta es prácticamente la tendencia contraria de los casos anteriores. Claramente el polímero está térmicamente roto abajo y de una manera muy diferente de los dispositivos cíclicos.

### 9.3. Conclusiones .–

PLD es una técnica muy útil para producir película delgada de  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  con propiedades electrocrómicas óptimas. La modificación de las condiciones de Sputtering o la estequiometría designada debe permitirnos producir películas

similares por la deposición convencional de grandes áreas. Las películas que tienen composición estequiométrica abierta sobre un rango óptico amplio, en la clase de electrodos primarios coloreados como  $WO_3$ , sin la necesidad del modelo electroquímico inicial. Las películas parecen tener también buena estabilidad a largo plazo. Una nueva técnica para incorporar electrodos de referencia en los dispositivos de películas delgadas ayudó identificar los problemas interfaciales que por lo menos no eran consistentes debido al electrodo de  $Li_xNi_{1-x}O$ . El análisis destructivo de los polímeros electrolitos indicaron también los problemas que apuntan más al electrodo de  $WO_3$  como la fuente de la degradación del polímero.

## **10. PELÍCULAS POR SPUTTERING DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO Y VANADIO PARA DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS .-**

Se han investigado óxidos metálicos mixtos para mejorar su potencial existente como películas electrocrómicas. Los posibles efectos beneficiario sobre materiales electrocrómicos huéspedes son el incremento en la eficiencia de coloración, la durabilidad mejorada, la neutralidad de colorido, un rango de variación más grande de potencial o la cinética de la reacción más rápidas. Recientemente, Granqvist y Monje<sup>(20)</sup> revisaron óxidos mixtos de metales y resultó sumamente útil. Se mencionan combinaciones binarias de  $WO_3$  con los óxidos de Ag, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, Ni, Ru, Sn, Ta, Ti, V y Zn. Sin embargo, la amplitud de combinaciones reportadas por lejos excede la profundidad de los estudios.

Mezclas ternarias uniformes conteniendo  $V_2O_5-WO_3$  fueron sugeridos con componentes adicionales de  $MoO_3$ ,  $Li_2O$  y  $VO_2$ , pero debido a la gran influencia

de los parámetros de deposición de películas delgadas se puede conjeturar hasta qué punto las propiedades combinadas es afectado por los componentes individuales.

La mayor ventaja citada de  $V_2O_5-WO_3$  es su potencial para proporcionar una coloración neutral del electrodo electrocrómico. En la posición del espectro de  $WO_3$  de la banda de absorción ancha en el IR cercano (cerca de la región espectral IR) varía entre casi 1.3 eV para películas desordenadas y 0.9 eV para un cristal simple de  $WO_3$ . Por consiguiente, el  $WO_3$  exhibe en otro caso un tinte azulado característico en el estado coloreado. Este trabajo encontró la banda de absorción efectiva del vanadio (7%), tungsteno (93%) óxido azul-variable por 0.5 eV vs.  $WO_3$  puro, proporcionando un color más neutro.

De los estudios en cristales a granel de  $V_2O_5-WO_3$  son conocidos por consistir de bloques octaédricos regulares con esquina compartida que se conecta con el borde compartido del octaedro. Las propiedades electrocrómicas del mismo  $V_2O_5$  son dados en [60].

### **10.1. Parte Experimental .-**

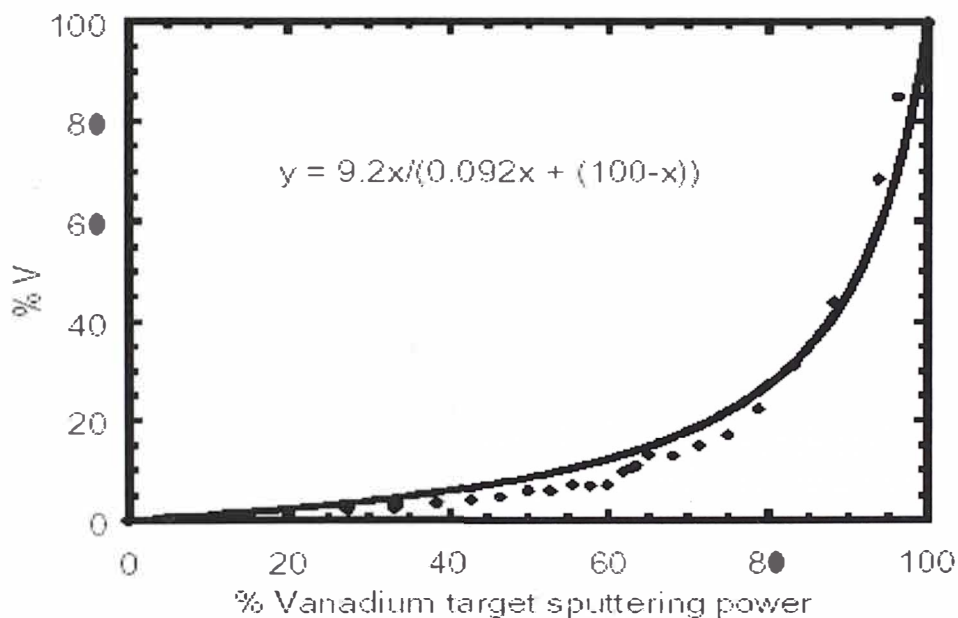
Las películas fueron co-depositadas por DC Magnetron Reactive Sputtering usando W (99.95%) y blancos de V (99.9%). La velocidad de flujo del Ar (99.9995%) fue de 220 sccm, entregado a la cámara, a través del cañón del rociador, fluyendo entre el ánodo protegido y el cátodo, y a través de las superficies del blanco. Se entregó el  $O_2$  (99.998%) a través de la superficie de numerosos substratos. Las proporciones de flujo de oxígeno fue de 50 s/cm<sup>3</sup> para los  $WO_3$  y óxidos de W-V, y 40 s/cm<sup>3</sup> para  $V_2O_5$ . La presión de deposición

fue 30 mTorr. La cámara se bombeó con 450 L/s que la bomba LH turbomolecular retrocedió por una bomba roughing LH D40B. La presión base como-depositada (es decir la base con el turbo se ahogó para ejecutar la posición de presión) estaba debajo de  $2.0 \times 10^{-6}$ , con un último sistema de presión base de menos de  $7.0 \times 10^{-7}$  Torr. Dos fuentes Angstrom Sciences 2" se usaron del rociador inclinado  $20^\circ$  fuera del normal para un punto focal común para la co-deposición. La distancia del substrato blanco fue 17 cm. La variación de la composición fue conseguido usando W en polvo entre 15 y 350 Watts, y V en polvo entre 50 y 375. La potencia total para óxidos metálicos binarios funcionó variando entre 250 y 575 Watts. Se hicieron marchar óxidos simples a 200 y 200-350 Watts, respectivamente, para el vanadio y tungsteno.

Las proporciones de la deposición fueron de 16 Å/sec para  $\text{WO}_3$  a 350 Watts, por debajo de 0.2 Å/s para el  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro utilizando 200 Watts V en polvo y 40  $\text{s/cm}^3$  de  $\text{O}_2$ . Para el crecimiento de los óxidos mixtos con concentración de vanadio debajo de 15%, el rango más prometedor, a razón de 7.5 Å/s fue típico. Las proporciones declinaron rápidamente como el porcentaje de la potencia total contribuido por la fuente del vanadio excedieron 70%. El 68% de concentración de vanadio marchó a una razón de 1 Å/s, con 25 Watts de tungsteno en polvo y 375 Watts de vanadio en polvo. Fundamentalmente, el crecimiento del  $\text{WO}_3$  requiere una presión de oxígeno más alto que el  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Una presión más baja de  $\text{O}_2$  para  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro en marcha debería haber producido una proporción de deposición mucho más alta, pero habría sido una salida significativa del ambiente de deposición requerido para las marchas de óxido mixtos. El espesor de la película típica estuvo entre 4400 y 5100 Å para

películas debajo de 15% de V, 2900 a 3000 Å para las películas con concentraciones intermedias de V, 2000 a 2300 Å para las películas con más de 60% V, y 1500 Å para la película de  $V_2O_5$  puro.

Se depositaron las películas sobre TEC15 ( $SnO_2:F$  vidrio cubierto) y substratos de ITO. Antes de la deposición el poseedor del substrato fue calentado a  $120^\circ C$  con la intención de controlar la humedad de la superficie del substrato. La deposición empezó después de que el poseedor se había enfriado a casi  $50^\circ C$ .



**Fig. 46.** Fracción de V en películas de óxidos mixtos en función de la razón del potencial del Sputtering  $P(V)/[P(W)+ P(V)]$ .

El proceso de deposición mantuvo la temperatura en aproximadamente  $50^\circ C$  para la duración de la marcha. La discusión del análisis por AFM de las muestras calentadas está basado en una serie de marchas a altas temperatura en que el poseedor del substrato (plato aluminio,  $8.5 \times 8.5 \times 0.7$  cm) fue calentado a temperaturas entre  $325^\circ C$  y  $525^\circ C$ .

La composición de la película varió fácilmente en proporción a la potencia aplicada del cañón de Sputtering como muestra la Fig. 46. Las proporciones de W/V fueron determinadas por RBS, o por PIXE para concentración de V menor que 1%. Las proporciones de W/O se obtuvieron después de encajar los espectros RBS con el modelo apropiado.

### **10.2. Mediciones Ópticas .–**

Las medidas ópticas fueron hechos con Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (VASE) desde 280 nm a 1700 nm con un instrumental de J. A. Woollam Co. Los datos elipsométricos fueron tomados desde tres ángulos diferentes para proporcionar datos con buena señal a la proporción de ruido de cada longitud de onda tan bien como para sobre determinar el sistema de modelo de parámetros desconocidos. Para extender la cobertura del rango espectral fueron agregados mediciones de todo el espectro solar, transmitancia y reflectancia desde 250 nm a 2500 nm; estas medidas se tomaron cerca de la incidencia normal en un espectrofotometro Perkin-Elmer Lambda 19.

### **10.3. Mediciones por AFM .–**

Se realizaron mediciones por AFM con un instrumento Park Scientific M5. Las pruebas típicas se tomaron sobre  $2 \times 2 \mu\text{m}$  en un ensayo de frecuencia 1 Hz. Una punta de Si fue operado a  $F = 50 \text{ nN}$  en el modo de contacto. Se corrigieron imágenes enteras por la pendiente en ensayos veloces y lentos direcciones y analizado sin filtrar.

#### 10.4. Ciclo Electroquímico .-

Muestras de películas se transfirieron a una caja de guante llena de helio ( $O_2$  y  $H_2O < 1$  ppm) donde fueron realizadas todas las pruebas electroquímicas. La inserción y extracción de Litio fueron llevados a cabo usando un sistema de ensayo Arbin Battery en celdas de vidrio de prueba con  $LiClO_4$ , 1M/carbonato de propileno electrólito y laminilla de litio y electrodos de referencia.

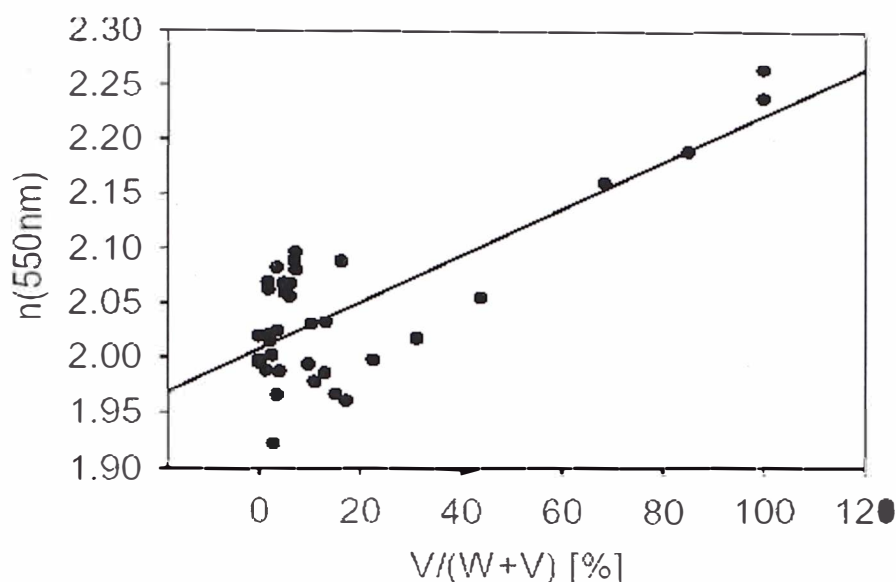
La transmitancia solar fue medido in situ durante el ciclo por medio de una fibra óptica fuente de luz (Oriol) y un fotómetro detector con los filtros apropiados (International Light).

#### 10.5. Resultados .-

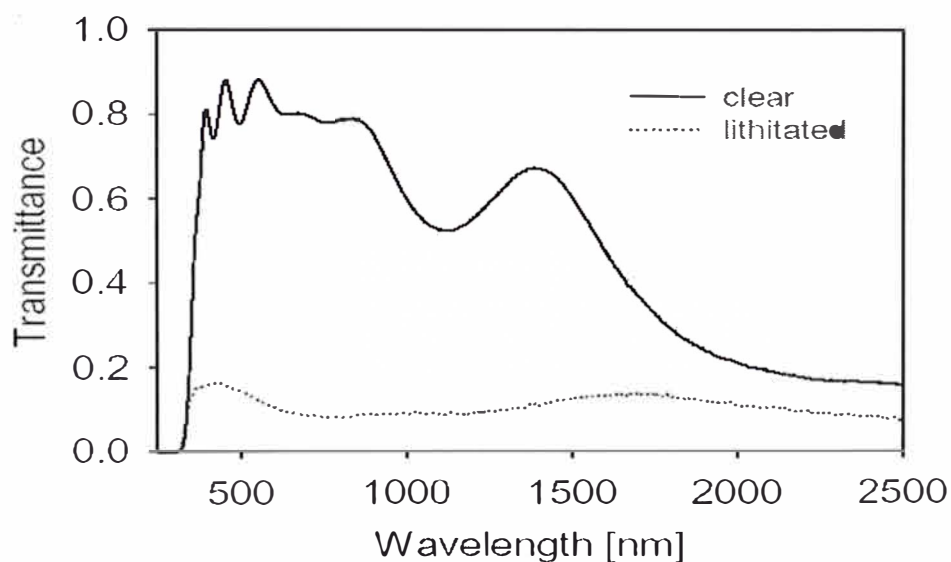
Se usaron datos elipsométricos y de transmitancia para extraer las constantes ópticas de películas de óxido de tungsteno-vanadio en el rango 280 - 2500 nm.

Un modelo de parámetro de dispersión fue encontrado asumiendo un Gaussiano ampliado para encajar los datos de éstos materiales amorfos más adecuados que un modelo de oscilador Lorentz. Sin embargo, se obtuvieron ataques apropiados en ambos casos. Gradualmente crecieron la parte real del índice de refracción a longitudes de onda más grandes que en el UV durante la transición del  $WO_3$  al  $V_2O_5$ . La significativa esparción de los datos del índice de refracción en la región baja del vanadio ilustra la barra de errores del proceso de deposición bajo las mismas condiciones por un período de seis meses. Entre las razones de las desviaciones son las diferencias en el espesor de la película y la temperatura del substrato, la cual no se contrajo por medios externos.



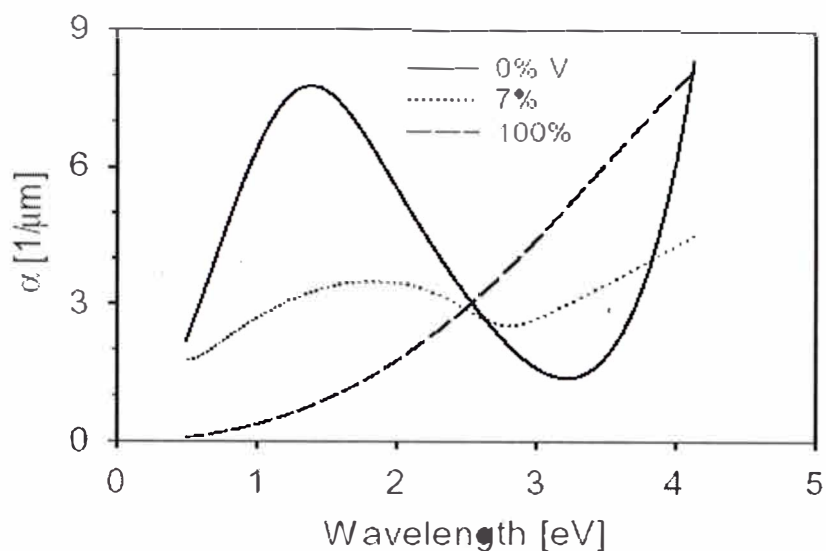


**Fig. 47.** Parte Real del Índice de Refracción a 550 nm de Oxidos de V-W como una Función del Contenido de V. La Línea ha sido trazado por conveniencia.

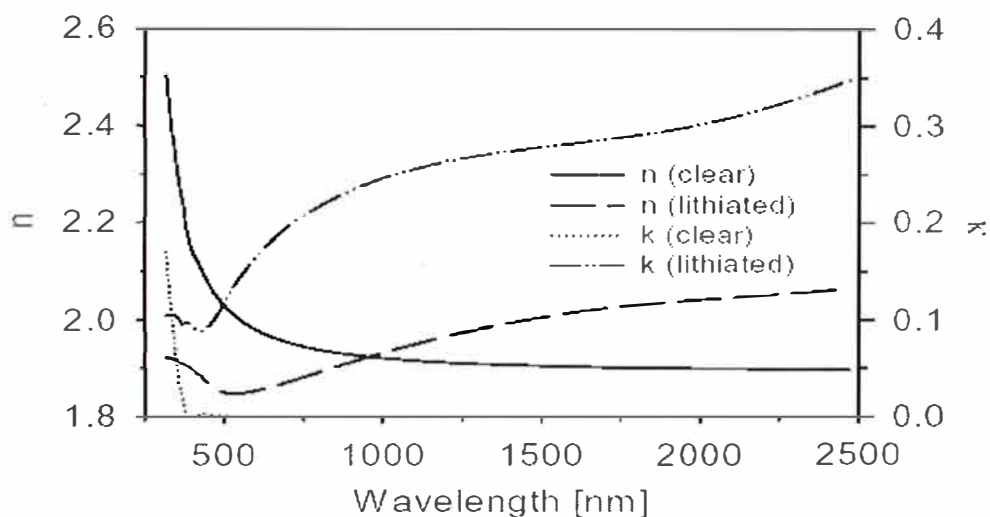


**Fig. 48.** Transmittancia espectral de una película del óxido V-W con 7% de vanadio en el estado claro y oscuro.

Un cambio intenso azul marino en el pico de absorción cuando se agrega vanadio al óxido de tungsteno. La adición de 7% vanadio al óxido del tungsteno induce un cambio azul en el pico eficaz de absorción de 1.3 eV a 1.8 eV los cuales son responsables para el color grisáceo más neutro de óxido de tungsteno-vanadio comparados con el tinte típico azulado de  $\text{WO}_3$  puro.

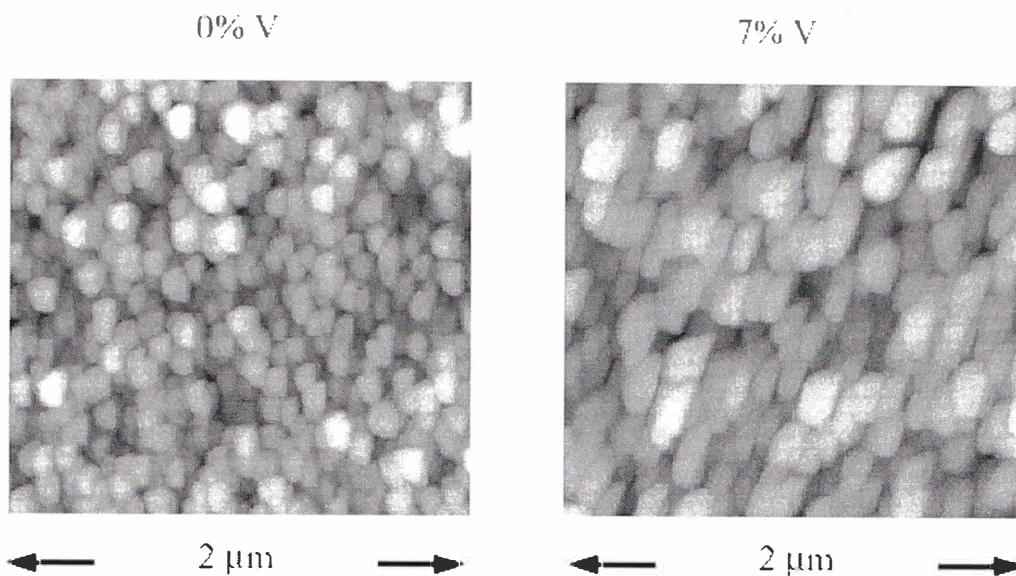


**Fig. 49.** El coeficiente de absorción espectral para los óxidos de V-T litiado como una función de la fracción del vanadio atómico  $V/(V+W)$



**Fig. 50.** Parte real e imaginaria de una película de óxido W-V con 7% vanadio en el estado claro y litio intercalado.

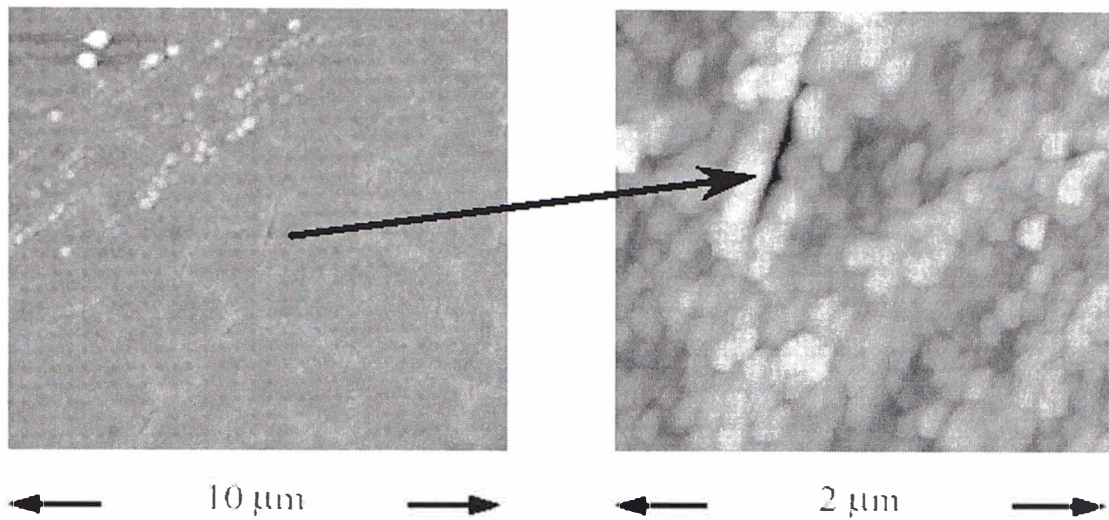
Porque sólo se agregaron 7% de vanadio al óxido del tungsteno, el espectro de absorción en el estado litiado no está de acuerdo con un medio eficaz de tratamiento teórico de la película como una mezcla de  $WO_3$  litiado con  $V_2O_5$  litiado. La razón para el gran efecto de la fracción pequeña de vanadio puede encontrarse en la ocupación preferencial de sitios del  $V3d$  en la litiación como se informó antes.



**Fig. 51.** Imágenes AFM de películas del óxido de T-V sobre ITO depositado a 400°C, en función de la fracción de vanadio atómico

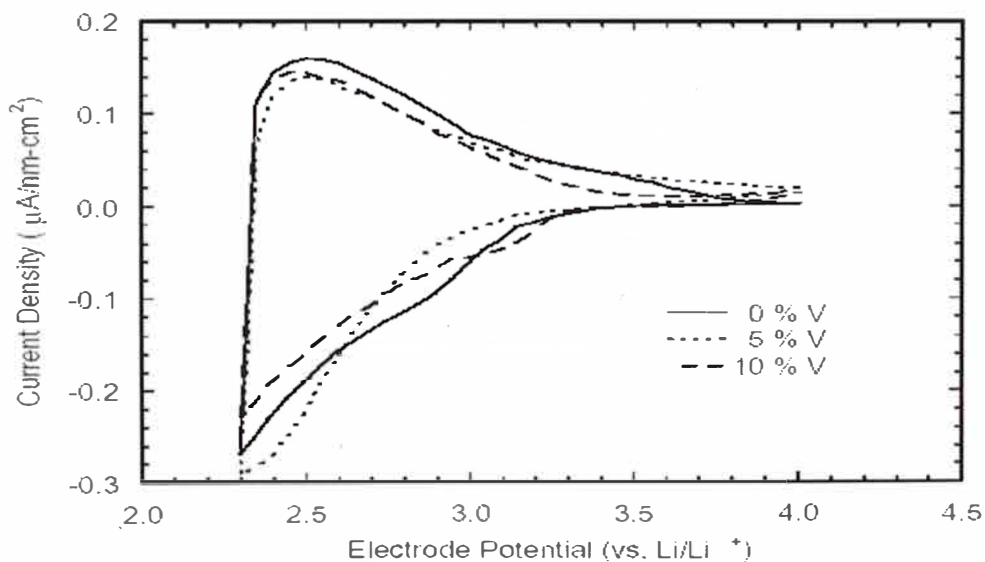
La microscopía atómica de fuerza (AFM) fue usado para determinar la raíz media cuadrada (rms) de la aspereza de la película del óxido de tungsteno-vanadio bajo el régimen de vanadio. Se encontraron películas desordenadas de casi 450 nm de espesor sobre el substrato ITO para tener una proporción constante de la aspereza de la superficie de aproximadamente 5 nm. Las medidas de las películas cristalinas depositadas a las 400°C sobre ITO reveló que una adición de 7% de vanadio aumentó el tamaño promedio de grano desde 175 nm a 250 nm (Fig. 51).

AFM también fue usado para investigar los efectos de tratamiento de la post-deposición. Películas de  $\text{WO}_3$  post-deposición tratada con calor en el aire fue encontrada para degradar rápidamente el ciclo electroquímico. Los dispositivos basados en este material puesto en cortocircuito fuera. El examen por AFM reveló grietas en las películas proviene en parte del conductor transparente como la probable causa de la falla expuesto para el electrolito (Fig. 52).

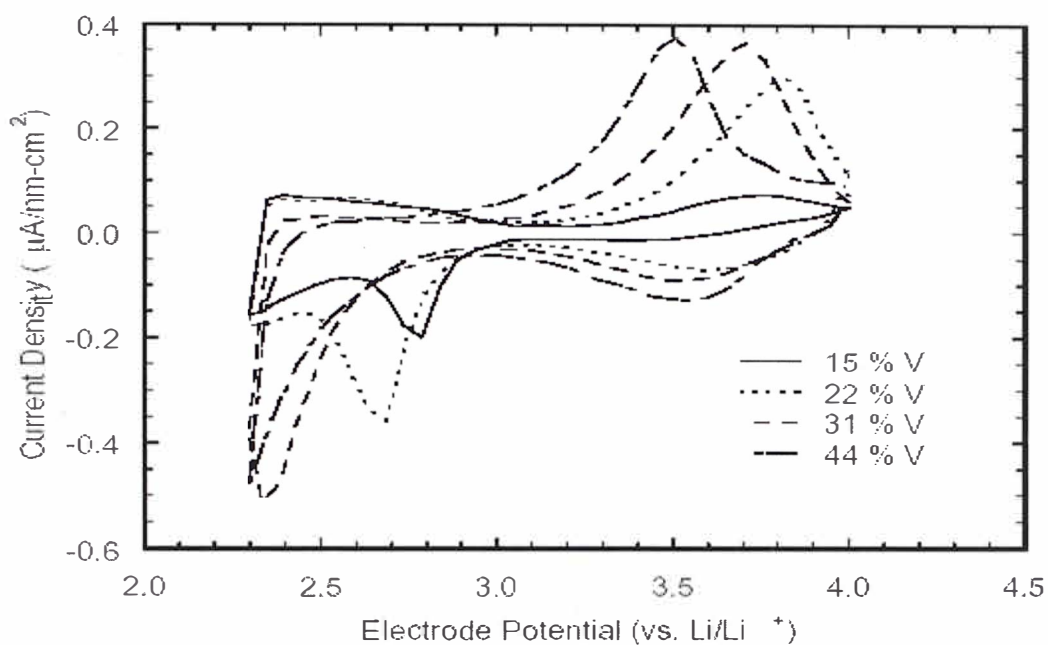


**Fig. 52.** AFM examina el sputtered del  $\text{WO}_3$  a  $400^\circ\text{C}$  y ciclo electroquímico en  $\text{LiClO}_4$ . Fue identificado la línea patrón examinada a  $10\ \mu\text{m}$  como grietas en el examen a  $2\ \mu\text{m}$ .

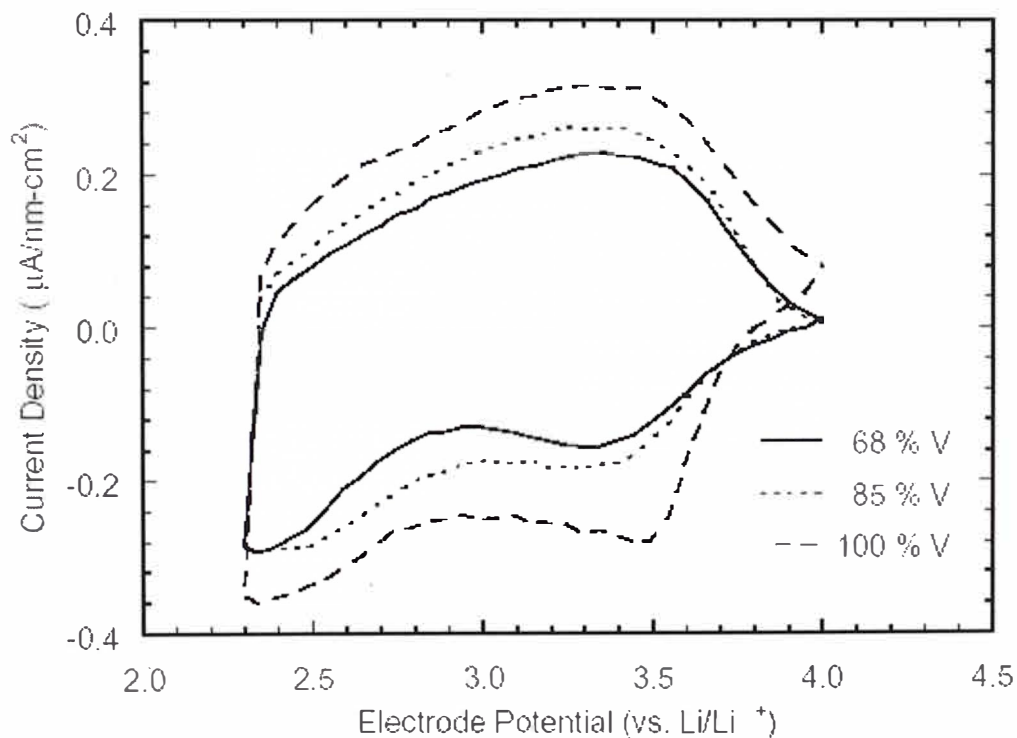
Es interesante anotar que medidas similares en películas depositadas a  $400^\circ\text{C}$  no mostró ninguna grieta en la superficie. El ciclo electroquímico de esas películas cristalinas no hizo producir superficie rugosa perceptible por AFM en contraste con las películas depositada a temperatura ambiente.



**Fig. 53.** CV del óxido de W-V a  $2\text{mV/s}$  en  $\text{PC-1M LiClO}_4$ , para muestras conteniendo 0%, 5% y 10% de Vanadio (átomo%)



**Fig. 54.** CV de óxido de W-V a 2mV/s en PC-1M LiClO<sub>4</sub>, para muestras, conteniendo 15%, 22%, 31% y 44% de Vanadio (átomo%).



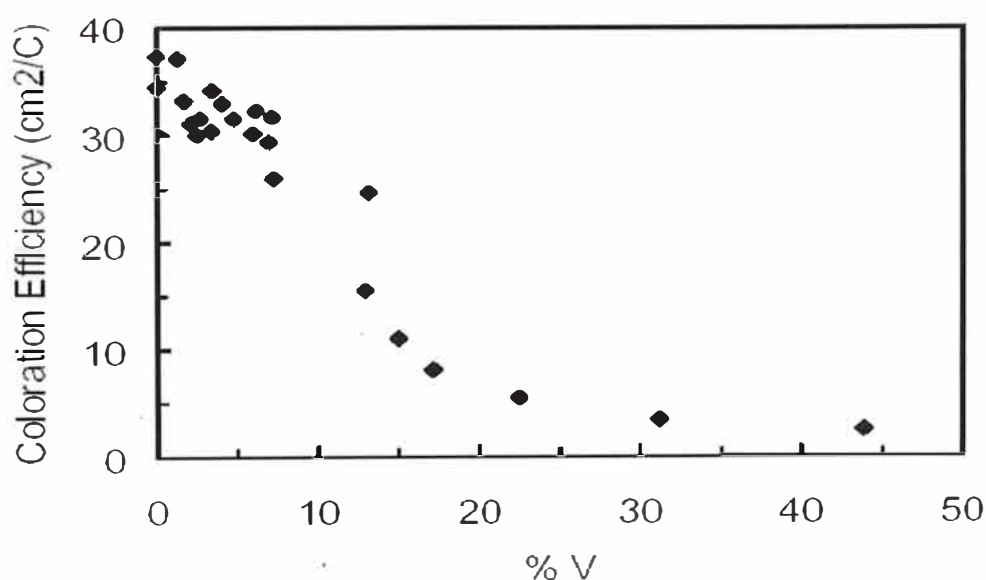
**Fig. 55.** CV de óxido de W-V a 2mV/s en PC-1M LiClO<sub>4</sub>, para muestras conteniendo 68%, 85% y 100% de Vanadio (átomo%).

### 10.6. Pruebas Electroquímicas .-

Las Figs. 53, 54 y 55 muestran los voltamogramas cíclicos de una serie de muestras de óxidos de tungsteno-vanadio con composiciones que van de 0% a 100% de vanadio. Para composiciones entre 0% y 10% de vanadio, los CVs (contenido de vanadio) se parecen a las películas delgadas amorfas de los óxidos del tungsteno puro. Para muestras ricas en vanadio el CVs, es decir, contenido de vanadio mayor que 68%, son muy similares a los CVs de las películas delgadas por Sputtering del óxido de vanadio puro.

Sin embargo, las muestras con composición entre 15% y 44% son muy diferente uno a otro como lo muestra las Fig. 54 y 56.

Para este rango de composición del tungsteno y el vanadio puede detectarse en el CV. Sin embargo, las propiedades ópticas relacionan más a aquellos óxidos de vanadio, es decir, de baja eficiencia de coloración. Para el más bajo contenido de vanadio, es decir, en el rango 0 a 7%, el la eficiencia de coloración permanece alta, entre  $30\text{mC}/\text{cm}^2$  y  $40\text{mC}/\text{cm}^2$ .



**Fig. 56.** La eficiencia de coloración (fotopico) de óxidos de W-V en función del contenido en vanadio.



### **10.7. Conclusión .-**

Fueron depositados óxidos mixtos de tungsteno-vanadio por DC Magnetron Sputtering Reactivo desde blancos de V y W. La composición de estas películas fueron de 0 a 100% de vanadio y fue determinado por RBS. La composición varió fácilmente en proporción a la potencia aplicada al cañón.

La banda de absorción cambió de 1.3eV para una película de óxido de tungsteno puro (0%V) a 1.8 eV para una película contenido 7 a% de vanadio (metal base). El color de esta película es más neutro que el de óxido de tungsteno puro.

El proceso ciclico es bueno pero la eficiencia de coloración disminuye rápidamente con el contenido de V arriba de 7%.

## CONCLUSIONES GENERALES .-

El fenómeno del electrocromismo se relaciona con el cambio reversible y visible en la coloración de los óxidos de metales de transición como resultado de la oxidación y reducción electroquímica por la acción de un campo eléctrico externo. Estas variaciones de coloración, es decir, su reacción redox, se realiza en una celda electroquímica.

En general, la reacción electroquímica que lleva oscurecer y blanquear al óxido electrocromico es el resultado de la transferencia de electrones, acompañado de la inserción de iones o de la extracción de la capa almacenador de iones contraelectrodo.

Los cambios del color y de la conductividad que se ha observado son debido a la intercalación de iones ligeros (como  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , etc) en las cavidades de la estructura del  $WO_3$ , y a la donación de sus electrones hacia la estructura matriz del  $WO_3$ . Estos electrones hacen que el material se comporte como un metal; su conductividad y el color son debidos al comportamiento libre del electrón.

Este cambio en la coloración del material electrocromico se está utilizando en las exhibiciones electrocromicas para cristales contra el sol, espejos retrovisor en autos, y en los cristales para ventanas de grandes edificios.

En el futuro, los materiales electrocromicos se aplicarán masivamente para el ahorro de energía en los edificios y automóviles para prevenir la calefacción interior por el sol. Durante los últimos diez años la temperatura global ha subido por varios grados y una manera relativamente barata de prevención de calor adicional puede llegar a ser vital.



En el caso del pentóxido de vanadio, es una capa semiconductor que puede ser reducido por intercalado de iones  $\text{Li}^+$  según la reacción siguiente



En el  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro, la banda de valencia está llena y la banda de conducción está vacía, de modo que es un semiconductor. El ancho de banda determina el color del  $\text{V}_2\text{O}_5$ . De manera que, los colores son absorbidos por este semiconductor (recuerde que el color del polvo indica la luz que se refleja de él). Cuando el  $\text{Li}^+$  es intercalado, los electrones entran en los niveles iniciales entre la valencia y banda de conducción, y eventualmente en la propia banda de conducción. Así, se refuerza la conductividad del  $\text{V}_2\text{O}_5$  en la intercalación y su coloración cambia. En el laboratorio no se puede manejar el litio metálico, de modo que se trabaja con ioduro de litio. El  $\text{V}_2\text{O}_5$  tiene una estructura de capa con enlaces  $\text{V}=\text{O} \cdots \text{V}$  entre las capas. En la intercalación el enlace  $\text{O} \cdots \text{V}$  se estira porque es débil y las hojas se juntan mientras las capas se separan para permitir incorporar Li en la estructura. En contenidos bajos de litio, tal como se usó en este experimento, la reacción es reversible. En contenidos altos de litio, los enlaces se rompen y la reacción se vuelve irreversible.

En este caso la película fue hecho por la técnica de sol-gel. La película cuyo índice óptico se da en la Fig. 27 es mucho más áspera (164 Å) que cualquier otra técnica por deposición al vacío. Probablemente esta aspereza es debida al proceso sol-gel como adicionalmente se indica por la comparación entre deposición sol-gel y PLD

Para el caso del óxido de litio, el  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ , las películas fueron preparadas por Sputtering, por PLD y por la técnica Sol-Gel bajo una gran variedad de condiciones.

El empleo de PLD ha sido una técnica especialmente útil porque las muestras pueden producirse rápidamente y los blancos son pequeños y fácil de fabricar. Normalmente las películas son densas y lisas. Quizás lo más importante, el control de la estequiometría es más fácil por Sputtering, donde varios iones y los efectos de rayos de luz neutro complican el proceso. La desventaja por PLD para esta aplicación es que no es muy fácil para graduarlo. Sin embargo, se ha encontrado que una película optimizada rápidamente hecho una vez por PLD normalmente puede ser elaborado de nuevo por otras técnicas.

Las medidas ópticas fueron tomados usando una combinación de espectroscopía VASE y la espectroradiometría.

En esa ocasión se extrajeron las constantes ópticas usando modelos físicos y espectrales apropiados para cada material. Los índices ópticos fundamentales de los conductores transparentes, determinados en estudios separados, fueron fijados en los modelos de este trabajo. Frecuentemente, los métodos ópticos están de acuerdo con las medidas físicas, independientes de la estructura de la película. Particularmente la aspereza de la superficie fue hallado por AFM.

Mediciones elipsométricas y radiométricas fueron hechos en los estados de coloración correspondientes a la densidad de carga volumétrica aplicada. Estos valores se obtuvieron de las densidades de carga de área determinadas directamente por mediciones de carga eléctrica y el espesor de cada película individual. El espesor de la película fue medido por perfilometría de la

superficie. Posteriormente el espesor fue determinado por elipsometría. El uso de la densidad de carga volumétrica según el parámetro para normalizar el espesor ha sido explicado anteriormente; entonces el coeficiente de extinción no debe depender del espesor.

Para el caso del  $\text{WO}_3$ , se encontró dependencia despreciable para el índice de refracción de películas de  $\text{WO}_3$  en espesor sobre el rango de espesores de interés para aplicaciones electrocrómicas. Se asumió que toda la carga aplicada actualmente es intercalado en la película electrocrómica sobre lugares ópticamente activos. Ésta debe ser una buena suposición dentro del voltaje límite confiable, proporciones observados lento y densidad de carga por debajo de la saturación.

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .-**

1. "Photochemical and Photoelectrochemical Behavior of a Novel  $\text{TiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  Electrode" R. Kostecki, F. McLarnon and T. Richardson; Department of Energy National Laboratory, Berkeley Lab., University of California, California. U.S. Journal of the Electrochemical Society (Vol. 145, N<sup>o</sup>.7, pp. 2380-2385).
2. Dr. José María Albella Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.  
<http://www.icmm.csic.es/amm/amm/instituto/1>.
3. "Materials for Electrochromic Windows," SPIE Vol. **502**, 38-45 (1984).
4. "Photochemical Solar Cells Based on Dye Sensitization of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ " S.K. Deb, R. Ellingson, S. Ferrere, A.J. Frank, B.A. Gregg, A.J. Nozik, N. Park, and G. Schlichthörl.
5. "A Wide-Gap a-SiC:H Photovoltaic (PV)-Powered Electrochromic Window Coating", W. Gao, S. H. Lee, J. Bullock, Y. Xu, D. K. Benson, S. Morrison y H. M. Branz.
6. Dra. Olga Sánchez Garrido : [olgas@icmm.csic.es](mailto:olgas@icmm.csic.es)
7. Infrared Reflectivity Modulation in Li Inserted Electrochromic  $\text{WO}_3$  Films. Fall Meeting of The Electrochemical Society, New Orleans, October 7-14, 1984.
8. Michael L Hitchman; Telf.: +44 (0)141 548 2793.  
E-mail [m.l.hitchman@strath.ac.uk](mailto:m.l.hitchman@strath.ac.uk) (CVD).
9. "Electrochemical Investigation of Electrochromism in Transparent Conductive Oxides," Applied Optics, **24**(15), 2282 (1985).
10. "Materials and Devices in Electrochromic Window Development," SPIE Vol. **562**, 23-31 (1985).

11. "Free-electron Electrochromic Modulation in Crystalline  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ," J. Appl. Phys., **60**(8), 2735 (1986).
12. "Electrochromic Solar Attenuation in Crystalline and Amorphous  $\text{WO}_3$ ," Solar Energy Materials, **14**, 185 (1986).
13. "Optical Switching in 'Complementary' Electrochromic Windows," SPIE Vol. **692**, 32-38 (1986).
14. "Solar Modulation in a- $\text{WO}_3$ /a- $\text{IrO}_2$  and c- $\text{K}_x\text{WO}_{3+(x/2)}$ /a- $\text{IrO}_2$  Complementary Electrochromic Windows", Solar Energy Materials, **16**, 371-382 (1987).
15. "Design and Optical Modulation of a- $\text{WO}_3$ /a- $\text{IrO}_2$  Electrochromic Windows, Proc. SPIE, Vol. **823**, 106-112 (1987).
16. "Counter Electrodes in Transmissive Electrochromic Light Modulators," Solid State Ionics, Vols. **28-30** Part 2, pp 1707-1714 (1988).
17. Electrochromism in Sputtered  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Proc. SPIE **1016**, 57(1988).
18. "Optical Properties of Electrochromic Vanadium Pentoxide," J. Appl. Phys. **66**, 1333 (1989).
19. IR Properties of Electrochromic Materials, Proc. SPIE, Vol. **1149**, 2 (1989).
20. Electrochromic Vanadium Pentoxide, in Large Area Chromogenics, edited by C. Lampert and C. Granqvist, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies, Vol **IS-4**, 313 (1990).
21. The a- $\text{WO}_3$ /a- $\text{IrO}_2$  Electrochromic System, in Large Area Chromogenics, edited by C. Lampert and C. Granqvist, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies, Vol. **IS-4**, 482 (1990).
22. "Morphology and Charge Capacity of Sputtered Iridium Oxide Films," J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 3043 (1989).

23. "The Influence of Substrate Bias on the Morphology and Charge Capacity of RF-sputtered Iridium Oxide Films," J. Mater. Res., **4**, 1505 (1989).
24. "Determining Thin Film Properties by Fitting Optical Transmittance", J. Appl. Phys. **68**, 1825 (1990).
25. "Electrochromic 'Smart' Windows", Proceedings of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference **4**, 26 (1990).
26. Characterization of indium oxide for the use as a counter-electrode in an electrochromic device, Mater. Res. Soc. Symp. **210**, Solid State Ionics II, 63-8 (1991).
27. "Oxidation State and Properties of Electrochromic Tungsten Oxide Films" in Solid State Ionics II, edited by G-A. Nazri, D.F. Shriver, R.A. Huggins, and M. Balkanski (Mater. Res. Soc. Proc. **210**, Pittsburgh, PA 1991) pp. 75-80.
28. "Crystal Phase Effects in Electrochromic  $WO_3$ " in Solid State Ionics III, edited by G-A. Nazri, J-M. Tarascon, and M. Armand (Mater. Res. Soc. Proc. **293**, Pittsburgh, PA 1993) pp. 389-394.
29. Near-infrared Electrochromism in  $Li_xC_{60}$  Films, Appl. Phys. Lett. **63**, 599 (93).
30. "Electrochromism in Nb-V and Cr-V Mixed Oxides," J. Electrochem. Soc. **140**, 112 (1993).
31. "Design Model for Electrochromic Windows and Application to the  $WO_3/IrO_2$  System, J. Electrochem. Soc. **140**, 378 (1993).
32. Chemistry of Electrochromic  $IrO_x$  Films Deposited Under Variable Redox Conditions in Solid State Ionics IV, edited by G.A. Nazri, M. Schreiber, and J.M.Tarascon(Mater. Res. Soc. Proc. **369**, Pittsburgh, PA 1995) pp.149-154.

33. "Design and Fabrication of Electrochromic Light Modulators", Solar Energy Materials and Solar Cells 39, 145-54 (1995).
34. "Crystallinity Effects in the Optical Modulation of Electrochromic Devices" in Polycrystalline Thin Films II, edited by H.J. Frost, M.A. Parker, C.A. Ross, and E.A. Holm (Mater. Res. Soc. Proc. **403**, Pittsburgh, PA 1996).
35. Variable Transmittance Coatings Using Electrochromic Lithium Chromate & Amorphous WO<sub>3</sub> Thin Films," J. Electrochem. Soc., **144**:956-960, (1997).
36. A Microwave Shutter Using Conductive Polymers, Synth. Met. **85**, 1439 (97).
37. "Electrochromic Windows-An Overview", Electrochim. Acta, **44**, 3165 (1999).
38. "Electrochromic Linear and Star Branched Poly(3,4-ethylenedioxythiophene-didodecyloxybenzene) Polymers," Macromolecules **33**, 2083 (1999).
39. "High Coloration Efficiency Electrochromics and Their Application to Multi-color Devices", Electrochim. Acta **46** (2001).
40. M. Rubin, von de K. Rottkay, S. - J. Wen, N. Ozer, J. Slack, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, Tel: 510-486-7124, Fax,: 510-486-6099, E-Mail: [MDRubin@lbl.gov](mailto:MDRubin@lbl.gov).
41. M.M. García, I. Jiménez, O. Sánchez, C. Gómez-Aleixandre and L. Vázquez, Phys. Rev B, 61 (2000) 10383.
42. L. Vázquez, I. Montero and J.M. Albella, Mat. Chem. 7 (1995) 1680.
43. R.M. Bueno, J.M. Martínez-Duart, M. Hernández-Vélez and L. Vázquez, J. Mat. Sci. 32 (1997) 1861.
44. G. García-Ayuso, R. Salvarezza, J.M. Martínez-Duart, O. Sánchez and L. Vázquez, Adv. Mat. 9 (1997) 654.

45. J.A. Martin-Gago, E. Román, M. Blázquez, C. Quintana and L. Vázquez, *Langmuir* 13 (1997) 3355.
46. C. Jiménez, J. Pérez-Rigueiro, L. Vázquez, M. Fernández, R. Pérez-Casero and J.M. Martínez-Duart, *Thin Solid Films* 305 (1997) 185.
47. R.J. Martín-Palma, L. Vázquez, J.M. Martínez-Duart, Malats-Riera, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 53 (1998) 55.
48. A. Van der Lee, J. Durand, D. Cot and L. Vázquez, *J. Physique IV France* 9 (1999) 157.
49. E. Vasco, L. Vázquez, M. Aguiló & C. Zaldo, *J. Crystal Growth* 209(2000) 883.
50. S. Selkowitz, M. Rubin, E.S. Lee, R. Sullivan, *A Review of Electrochromic Performance Factors*, Proc. SPIE Int. Symp. on Opt. Mater. Technol. (April 1994) Freiburg, Germany.
51. K. von Rottkay, M. Rubin, S.-J. Wen, J. Kerr, T. Richardson, N. Ozer and J. Slack, presented at the 2nd Int. Meeting on Electrochromism (IME-2) San Diego (September 1996).
52. K. von Rottkay, M. Rubin, S.-J. Wen, *Optical Indices of Sputtered WO<sub>3</sub> over a Range of Coloration States*, presented at the Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Films (April 1996) San Diego.
53. K. Von Rottkay and M. Rubin, & P. Gerhardinger, *Optical Indices Of Pyrolytic Tin-Oxide Glass* , to be published in Proc. Mater. Res. Soc.(San Francisco April 1996).
54. K. von Rottkay and M. Rubin, *Optical Indices Of Tin-Doped Indium Oxide And Tungsten Oxide Electrochromic Coatings*, to be published in Proc. Mater. Res. Soc. (Boston, November 1995).



55. F.K. Urban, P. Ruzakowski Athey & Md. S. Islam, *Thin Solid films* 253(1994)
56. S.J. Wen, K. von Rottkay, M. Rubin, *Electrochromic Lithium Nickel Oxide By Pulsed Laser Deposition*, presented at the Electrochemical Society Meeting (San Antonio, Texas, October 1996).
57. F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi and B. Scrosati, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1033.
58. G. Wei, T.E. Haas, & R.B. Goldner, *Proc. Electrochem. Soc.* 90-2(1990) 80.
59. S.F. Cogan, N.M. Nguyen, S.J. Perotti & D. Rauh, *J. A. Phys.* 66(1989) 1333.
60. A. Talledo, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4655.
61. J.L. Ord, S.D. Bishop, & D.J. De Smet, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 208.
62. L. Michailovits, I. Hevesi, L. Phan & Z. Zarga, *Thin Solid Films* 102(1983) 71.
63. U.L. Stangar, B. Orel, I. Grabec, and B. Ogorvec, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrumen. Engr.* 1728 (1992) 118.
64. P. Baudry, A.C.M. Rodriguez, M.A. Aegerter and L.O. Bulhoes, *J. Non-Cryst. Solids* 137 (1990) 319.
65. Pennisi, C.M. Lampert, *Proc. SPIE*, 1016, 131 (1988).
66. S.I. Cordoba-Torresi, A. Hugot-LeGoff, S. Joiret, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1554 (1991).
67. J. Nagai, *Proc. SPIE*, 1728, 194 (1992).
68. C. Arbizziani, M. Mastragostino, S. Passerini, R. Pileggi, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 36, 837 (1991).
69. G. Campet, B. Morel, M. Bourrel, J.M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie, C. Quet, C. Geoffroy, J. Portier, C. Delmas, J. Salardenne, *Mater. Sci. Engr. B*, 8, 303 (1991).

70. J. Scarminio, A. Gorenstein, F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, B. Scrosati, Proc. SPIE, 1536, 70 (1991).
71. F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, B. Scrosati, Electrochim Act. 37, 1033 (1992)
72. S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, J. Electrochem. Soc. 137, 3297 (1990).
73. S. Passerini, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., 141, 889 (1994).
74. S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, A.M. Andersson, C.G. Granqvist, J. Electrochem. Soc., 136, 3394 (1989).
75. C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, Phys. Rev. B, 53, 703 (1996).
76. I.J. Pickering, J.T. Lewandowski, A.J. Jacobson, J.A. Goldstone, Solid State Ionics, 53-56, 405 (1992).
77. D. Rahmer, S. Machill, H. Schlörb, K. Siury, M. Kloss, W. Plieth, J. Solid State Electrochem., 2, 78 (1998).
78. A. Rougier, C. Delmas, A.V. Chadwick, Solid State Commun., 94, 123 (1995).
79. J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, Solid State Ionics, 44, 87 (1990).
80. R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Angelov, Solid State Ionics, 59, 17 (1993).
81. A. Rougier, A.V. Chadwick, C. Delmas, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 97, 75 (1995)
82. C.G. Granqvist Handbook of Inorg. Electrochromic Materials Elsevier (95).
83. C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, Phys. Rev. B, 53, 703 (1996).
84. I.J. Pickering, J.T. Lewandowski, A.J. Jacobson, J.A. Goldstone, Solid State Ionics, 53-56, 405 (1992).

85. A. Rougier, C. Delmas, A.V. Chadwick, *Solid State Comm.*, 94, 123 (1995).
86. J.N. Reimers, W. Li, J.R. Dahn, *Phys. Rev. B*, 47, 8486 (1993).
87. J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics*, 44, 87 (1990).
88. R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Angelov, *Solid State Ionics*, 59 (1993).
89. M. Rubin, S.-J. Wen, T. Richardson, J. Kerr, K. von Rottkay, J. Slack, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 54, 59 (1998).
90. K. von Rottkay, M. Rubin, S.-J. Wen, *Thin Solid Films*, 306, 10 (1997).
91. A.W. Czanderna, D.K. Benson, J.-Z. Zhang, C.E. Tracy & S.K. Deb, Overview of Criteria for Assessing The Durability Of Electrochromic Windows For Buildings Applications, presented at the 2nd International Meeting on Electrochromism (IME-2), San Diego (September 29-October 2, 1996).
92. K. von Rottkay, M. Rubin, S.-J. Wen, *Thin Solid Films*, 306 (1997) 10.
93. H. K. Pulker, G. Paesold, E. Ritter, *Applied Optics* 15, (1976) 2986.
94. H. Küster, J. Ebert, *Thin Solid Films*, 70 (1980) 43.
95. S. Y. Kim, *Applied Optics*, 35 (1996) 6703.
96. M. Gilo, N. Croitoru, *Thin Solid Films*, 283 (1996) 84.
97. K. Bange, C. Ottermann, O. Anderson, U. Jeschkowski, M. Laube . R. Feile, *Thin Solid Films*, 197 (199) 279.