

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Propiedades electrocrómicas de óxidos de Mo
y óxidos de Mo-Zn**

Tesis que presenta

Ariadna Vianney Urizar Torres

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Directores de tesis: **Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez**

Ciudad de México

Junio, 2021

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado a través de su programa de becas y por medio de los proyectos No. 168605 y No. 205733.
- Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), en especial al Departamento de Física, por permitirme hacer uso de sus instalaciones para la realización de la parte teórico-experimental de la presente tesis.
- A mi asesor, Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, por aceptar ser mi director de tesis y dirigir este proyecto de investigación y por brindarme su apoyo, conocimientos, tiempo y paciencia, los cuales fueron fundamentales para la elaboración de este trabajo.
- A mis sinodales Dr. Alfredo Cruz Orea y Dr. Mario Pérez González, por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo, por sus comentarios y aportaciones.
- Al Dr. Mario Pérez y al M. en C. Horacio Crotte Ledesma, por el tiempo dedicado para enseñarme los detalles necesarios para aprender la técnica de depósito de películas delgadas, así como el manejo de las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo del trabajo.
- A mis padres, Ma. Estela y Agustín, mis hermanos Jairo y Baruch, y mi hermana Aline, por la confianza que depositaron en mí, por su amor, su dedicación y por el respaldo que me brindaron en este proyecto.

- A mi familia materna, en especial a Silvia Barrera, Zeltzin Torres y Héctor Cruz quienes, aunque en estos momentos sólo están presentes en mi corazón, siempre fueron un gran apoyo y parte importante en mi vida.
- A Emiliano Dorantes, por su motivación, compañía y apoyo durante esta etapa.
- A mis compañeros, por las experiencias y conocimientos compartidos, desde el inicio de mi estancia en el Departamento de Física, en especial a Alejandro Mora, Edzna Silva, Didier Buendía, Janeth de Anda, Ramón Cisneros, Karen Aguilar y Jesús Jiménez, por su amistad, apoyo y motivación.
- A Mariana del Castillo, por su gran apoyo durante este tiempo, en el ámbito administrativo y académico.

Resumen

En esta tesis se estudiaron las propiedades electrocrómicas de películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, recubiertos con ITO, por medio de la técnica de erosión catódica dc asistida con magnetrón en atmósfera reactiva. Las películas delgadas se depositaron a partir de dos blancos metálicos, uno de Mo y otro de una aleación de Mo-Zn. Las condiciones de depósito para las películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn, a una concentración de gases de Ar/O₂ : 94%/6%, se realizaron *i*) a una potencia de depósito constante de 40 W y presiones de trabajo de 6, 8 y 10 mTorr, y *ii*) a una presión de trabajo constante de 6 mTorr y potencias de 40, 60 y 80 W. Otro conjunto de películas delgadas de óxido de Mo-Zn se depositó a una concentración de Ar/O₂ : 82%/18% y *i*) presión constante de 10 mTorr y potencias de 60, 80 y 100 W, y *ii*) potencia constante de 60 W y presiones de trabajo de 6, 8 y 10 mTorr.

Las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron únicamente a las películas delgadas de óxido de Mo-Zn. Las películas depositadas en una atmósfera de Ar/O₂ : 94%/6% mostraron la presencia de los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺, mientras que las películas delgadas en una atmósfera de Ar/O₂ : 82%/18% mostraron principalmente la existencia de los estados Mo⁶⁺. Las propiedades electrocrómicas se investigaron mediante la técnica de voltametría cíclica, utilizando las películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn como electrodos de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de Pt. Los electrolitos utilizados consistieron ya sea de una solución acuosa de ácido propiónico a 0.1 M o una solución de perclorato de litio en carbonato de propileno (Li-PC) a 1 M. Los voltagramas se realizaron durante 20 ciclos en un intervalo de *i*) -0.6 a 0.8 V *vs* Ag/AgCl

para las películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn (Ar/O₂ : 94%/6%) y de *ii*) -0.2 a 1.2 V *vs* Ag/AgCl para el conjunto de películas delgadas de óxido de Mo-Zn (Ar/O₂ : 82%/18%). Simultáneamente, se obtuvieron espectros de transmitancia mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis. Los resultados obtenidos por voltametría cíclica y espectroscopía UV-Vis permitieron obtener la eficiencia de coloración de las películas delgadas.

La eficiencia de coloración más alta alcanzó un valor de 30.13 cm²/C para las películas de óxido de Mo a 40 W y 10 mTorr. Por otro lado, la eficiencia de coloración más alta del conjunto de películas delgadas de óxido de Mo-Zn fue de 62.12 cm²/C, correspondiente a los depósitos en Ar/O₂ : 82%/18%, con 60 W y 6 mTorr.

Abstract

In this thesis the electrochromic properties of Mo and Mo-Zn oxide thin films were studied. The thin films were deposited on ITO-coated glass substrates by dc reactive magnetron sputtering using Mo and Mo-Zn metallic targets. The deposition conditions for the Mo and Mo-Zn oxide thin films, at a gas concentration of Ar/O₂ : 94%/6%, were *i*) a sputtering power of 40 W and working pressures of 6, 8 and 10 mTorr, and *ii*) a working pressure of 6 mTorr and sputtering powers of 40, 60, and 80 W. Another set of Mo-Zn oxide thin films was deposited at a gas concentration of Ar/O₂ : 82%/18% and *i*) constant pressure of 10 mTorr and powers of 60, 80 y 100 W, and *ii*) constant power of 60 W and pressures of 6, 8, and 10 mTorr.

X-ray photoelectron spectroscopy measurements were made only to Mo-Zn oxide thin films. The films deposited at Ar/O₂ : 94%/6% showed the presence of Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, and Mo⁴⁺ oxidation states, whereas the films prepared at Ar/O₂ : 82%/18% showed mainly the existence of Mo⁶⁺ states. The electrochromic properties were investigated by cyclic voltammetry using the Mo and Mo-Zn oxide thin films as working electrodes, an Ag/AgCl reference electrode, and a Pt counter-electrode. The electrolytes consisted of either a 0.1 M propionic acid aqueous solution or a 1 M lithium perchlorate/propylene carbonate (Li-PC) solution. Voltagramms were run for 20 cycles in *i*) a -0.6 a 0.8 V *vs* Ag/AgCl range for Mo y Mo-Zn oxide thin films (Ar/O₂ : 94%/6%) and *ii*) -0.2 a 1.2 V *vs* Ag/AgCl for the set of Mo-Zn oxide thin films (Ar/O₂ : 82%/18%). Transmittance spectra were simultaneously obtained by UV-Vis spectroscopy. The results obtained by cyclic voltammetry and UV-Vis spectroscopy allowed the determination of the thin film coloration efficiency.

The highest coloration efficiency reached a value of 30.13 cm²/C for the Mo oxide

thin film deposited at 40 W y 10 mTorr. On the other side, the highest coloration efficiency for the set of Mo-Zn oxide thin films was $62.12 \text{ cm}^2/\text{C}$, which corresponded to the depositions at Ar/O₂ : 82%/18%, 60 W, and 6 mTorr.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	IV
Abstract	VI
Índice de figuras	XI
Introducción	XVII
Objetivos	XXIII
1. Marco Teórico	1
1.1. Estructura de bandas electrónicas	1
1.2. Interacción radiación-materia	3
1.3. Oxidos de Molibdeno	5
1.3.1. Dióxido de Molibdeno, MoO ₂	5
1.3.2. Trióxido de Molibdeno, MoO ₃	6
1.3.3. Óxido de Zinc (ZnO)	7
1.4. Electrochromismo	8
1.4.1. Intercalación y desintercalación iónica	8
1.4.2. Ventanas electrocrómicas	10
1.4.3. Eficiencia de coloración	13
1.5. Modelos Teóricos	14
1.5.1. Formación de centros de color F	14

1.5.2. Transferencia de carga intervalencia	15
1.5.3. Absorción de polarones pequeños	17
2. Técnicas experimentales	19
2.1. Erosión catódica reactiva dc (sputtering)	19
2.2. Espectroscopía UV-Vis	21
2.3. Voltametría cíclica	22
2.3.1. Celda electroquímica	22
2.3.2. Configuración de tres electrodos	24
2.3.3. Experimento de voltametría cíclica	25
2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	27
3. Métodos Experimentales	29
3.1. Limpieza de sustratos	29
3.2. Depósito de películas	30
3.2.1. Erosión catódica reactiva dc asistida por magnetrón	30
3.2.2. Elección de parámetros	31
3.3. Post-recocido	32
3.4. Caracterización de las muestras	32
3.4.1. Experimentos electrocromicos	32
3.4.2. XPS	33
4. Resultados y discusión	35
4.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	35
4.1.1. Películas delgadas de óxidos de Mo-Zn	38
4.2. Respuesta electrocromica	51
4.2.1. Evaluación de la eficiencia de coloración	53
4.2.2. Oxido de Mo depositado bajo Ar/O ₂ : 94%/6%	61
4.2.3. Oxido de Mo-Zn depositado bajo Ar/O ₂ : 94%/6%	74
4.2.4. Oxido de Mo-Zn depositado bajo Ar/O ₂ : 82%/18%	81
4.2.5. Oxido de Mo <i>vs</i> óxido de Mo-Zn	88

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	X
5. Conclusiones	90
Bibliografía	93

Índice de figuras

1. Principales aplicaciones de dispositivos basados en materiales electrocrómicos.	XX
1.1. Estructura de bandas del MoO ₃ [37].	3
1.2. Longitud de onda del espectro visible [22].	4
1.3. Intensidades correspondientes a los fenómenos que se producen debido a la interacción de radiación-materia: I _o intensidad inicial, I _r intensidad reflejada, I _t intensidad transmitida e I _s intensidad dispersada.	5
1.4. Estructura de rutilo distorsionada. Los átomos de O están representados en rojo y los de Mo en gris.	6
1.5. Celda unitaria de la estructura cristalina de perovskita.	7
1.6. Fases estructurales del MoO ₃ : a) fase α y b) fase β	8
1.7. Fases de la estructura cristalina del ZnO: a) fase wurtzita y b) fase zincblenda.	9
1.8. Tabla periódica donde se muestran los metales de transición que poseen coloración electrocrómica catódica o anódica.	10
1.9. Esquema típico de una <i>ventana inteligente</i> electrocrómica.	11
1.10. Esquema de la formación de un centro de color F. Adaptado de [6].	15
1.11. Diagrama de energía en función de las coordenadas de configuración para la transferencia de carga intervalencia. Adaptado de [6].	16
1.12. Formación de un polarón en la red.	17
1.13. Energía en función de la coordenada de configuración Q que conecta los sitios i y j.	18

2.1. Sistema de depósito de erosión catódica (sputtering). Adaptado de [2].	20
2.2. Esquema típico de un espectrofotómetro.	22
2.3. Diagrama de una celda electroquímica que muestra las medias celdas de las que está compuesta.	23
2.4. Configuración de una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo (WE), contra-electrodo (CE) y electrodo de referencia (RE).	24
2.5. Dependencia temporal del voltaje aplicado en un experimento de voltametría cíclica.	26
2.6. Voltagrama cíclico típico donde se exhibe un pico anódico y un pico catódico.	26
2.7. Esquema simplificado del principio de operación de un equipo XPS. .	28
4.1. Espectro XPS general para la muestra MoZn-10-60-18 utilizando un blanco de Mo-Zn.	36
4.2. Espectros XPS de alta resolución de los estados a) Mo 3d, b) O 1s, c) Zn 2p y d) espectro de la banda de valencia de una película MoZn-10-60-18. Se incluyen las componentes obtenidas mediante deconvolución.	37
4.3. Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p. Los espectros corresponden a películas depositadas a una presión de trabajo constante (10 mTorr) y potencia variable, con una concentración de Ar/O ₂ igual a 82%/18%.	39
4.4. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d y O 1s de películas depositadas a presión constante (10 mTorr), potencia variable y una concentración de Ar/O ₂ igual a 82%/18%. .	40
4.5. Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p. Los espectros corresponden a películas depositadas a una potencia de depósito constante (60 W) y presión variable, con una concentración de Ar/O ₂ igual a 82%/18%.	41

4.6. Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados	
a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p. Los espectros corresponden a películas	
depositadas a una presión de trabajo constante (6 mTorr) y potencia	
variable, con una concentración de Ar/O ₂ igual a 94%/6%.	43
4.7. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para los estados	
Mo 3d y O 1s de películas depositadas a presión constante (6 mTorr),	
potencia variable y una concentración de Ar/O ₂ igual a 94%/6%. . .	45
4.8. Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados	
a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p, para películas depositadas a potencia	
constante (40W) y presión variable, con una concentración de Ar/O ₂	
igual a 94%/6%.	46
4.9. Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para los estados	
Mo 3d y O 1s de películas depositadas a potencia constante (40 W),	
presión variable y una concentración de Ar/O ₂ igual a 94%/6%. . . .	48
4.10. Comparación de los espectros XPS de alta resolución de los estados	
Mo 3d, O 1s y Zn 2p para la muestra MoZn-10-60-18, antes y después	
del tratamiento electrocrómico.	50
4.11. Comparación de los espectros XPS de alta resolución de los estados	
Mo 3d, O 1s y Zn 2p para la muestra MoZn-10-40-06, antes y después	
del tratamiento electrocrómico.	52
4.12. Potencial aplicado <i>vs</i> Ag/AgCl en función del tiempo, en un experi-	
mento típico de CV, para la película delgada Mo-06-40-06.	54
4.13. Voltagrama típico de un experimento de CV para la película delgada	
Mo-06-40-06.	54
4.14. Corriente insertada y extraída <i>vs</i> tiempo para la película delgada Mo-	
06-40-06. El área bajo la curva indica la carga insertada y extraída.	
.	55

4.15. Propiedades eléctricas de un experimento de CV para la muestra Mo-06-40-06: a) Voltagramas para ciclos seleccionados, b) densidad de corriente en función del tiempo y c) densidad de carga en función del ciclo.	56
4.16. Propiedades ópticas de un experimento electrocrómico para la muestra Mo-06-40-06: a) Evolución del espectro de transmitancia indicando el 1er. estado coloreado y el 1er. estado blanqueado, b) evolución de la transmitancia a 550 nm y c) máximo y mínimo de la transmitancia a 550 nm <i>vs</i> ciclo.	58
4.17. Método de Tauc empleado para determinar el valor de la energía de la banda prohibida para una película delgada Mo-06-40-06. Se incluyen los ajustes lineales para las películas en los estados inicial, 1er. mínimo y 1er. máximo de transmitancia. El recuadro despliega el espectro de absorbancia correspondiente.	60
4.18. Eficiencia de coloración <i>vs</i> ciclo para la película delgada Mo-06-40-06.	61
4.19. Películas delgadas de óxido de Mo depositadas por la técnica de erosión catódica a 3 mTorr y 100 W, después de realizar experimentos de electrocromismo en un electrolito de ácido propiónico en solución acuosa. Se muestra la película control y las películas tratadas térmicamente a 100, 200, 300 y 400 °C.	62
4.20. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas de películas delgadas de óxido de Mo sin y con tratamientos térmicos a 100, 200, 300 y 400 °C.	63
4.21. Espectros de transmitancia para el estado inicial, 1er. estado coloreado y 1er. estado blanqueado para las muestras a) Mo-06-40-06, b) Mo-06-60-06 y c) Mo-06-80-06.	65
4.22. Influencia de la potencia. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados para la muestra Mo-06-40-06. Los resultados correspondientes a la muestra Mo-06-60-06 se exhiben en c) y d), mientras que aquellos de Mo-06-80-06 se incluyen en e) y f).	66

4.23. Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 6 mTorr y diferente potencia: Mo-06-40-06 (azul), Mo-06-60-06 (rojo) y Mo-06-80-06 (verde).	67
4.24. Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a 6 mTorr y potencias de 40, 60 y 80 W. La relación de gases de Ar/O ₂ fue de 94%/6%.	68
4.25. Espectros de transmitancia para el estado inicial, 1er. estado coloreado y 1er. estado blanqueado para las muestras a) Mo-06-40-06, b) Mo-08-40-06 y c) Mo-10-40-06.	69
4.26. Influencia de la presión. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados para la muestra Mo-06-40-06. Los resultados correspondientes a la muestra Mo-08-40-06 se exhiben en c) y d), mientras que aquellos de Mo-10-40-06 se incluyen en e) y f).	71
4.27. Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: Mo-06-40-06 (azul), Mo-08-40-06 (naranja) y Mo-10-40-06 (rosa).	72
4.28. Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a 40 W y presión de trabajo de 6, 8 y 10 mTorr. La relación de gases de Ar/O ₂ fue de 94%/6%.	73
4.29. Energía de la banda prohibida en función de la presión de trabajo para películas delgadas depositadas a 40, 60 y 80 W.	74
4.30. Influencia de la potencia. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-06-60-06 (rojo) y MoZn-06-80-06 (verde).	75
4.31. Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-06-60-06 (rojo) y MoZn-06-80-06 (verde).	76

4.32. Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a una presión constante de 6 mTorr: MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-06-60-06 (rojo) y MoZn-06-80-06 (verde).	77
4.33. Influencia de la presión. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa).	79
4.34. Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa).	80
4.35. Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a potencia constante, MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa).	81
4.36. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde).	83
4.37. Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 10 mTorr y diferente potencia: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde).	84
4.38. Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a 10 mTorr: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde).	85
4.39. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa).	86
4.40. Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa).	87
4.41. Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a potencia constante: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa).	87

Introducción

El desarrollo tecnológico ha tenido un gran crecimiento, principalmente desde hace un par de siglos, entre otras cosas por la transformación que ha sufrido el entorno en el que vive el ser humano, quien requiere cubrir sus necesidades y mejorar su calidad de vida. Una de las áreas que ha tenido una importante aportación a la tecnología es la Física del Estado Sólido, ya que su progreso ha sido primordial en el campo de la microelectrónica al permitir el diseño y fabricación de transistores y materiales semiconductores, así como otros diversos dispositivos. Además, la Física del Estado Sólido ha propiciado la evolución de otras disciplinas, tales como la ciencia de materiales, la cual tiene como objetivo investigar y desarrollar distintos tipos de materiales, de acuerdo a las propiedades deseadas para determinadas aplicaciones.

Las tecnologías que utilizan óxidos de metales de transición (TMO) han tenido un especial crecimiento. Estos compuestos presentan notables propiedades eléctricas y magnéticas, así como una destacada estabilidad química, por lo que tienen una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas como dieléctricos, semiconductores y metales [10, 38, 49], lo que ha permitido su empleo en el desarrollo de diversos dispositivos [41]. En particular, entre estos se encuentran los dispositivos ahorradores de energía basados en las propiedades electrocrómicas de los materiales [21, 19].

Los materiales cromogénicos tienen como característica principal cambiar sus propiedades ópticas al ser expuestos a diversos procesos físicos [8]. Estos materiales son de gran interés para la fabricación de espejos de reflectancia variable, pantallas y *ventanas inteligentes* [31]. Los materiales cromogénicos se pueden clasificar en diferentes conjuntos, como los materiales electrocrómicos (EC) [20], gasocrómicos [17], fotocromicos [25] y termocrómicos [5], como se resume en la Tabla 1. Nuestro particular

Material cromogénico	Agente externo
Fotocromismo	Radiación electromagnética
Termocromismo	Temperatura
Electrocromismo	Corriente eléctrica
Gasocromismo	Moléculas gaseosas

Tabla 1: Propiedades cromogénicas y agentes externos que lo provocan.

interés se centra en el estudio de los materiales electrocrómicos.

El electrocromismo es una propiedad que permite cambiar las propiedades ópticas de un material, al insertar y extraer iones de éste, como respuesta a la aplicación de un voltaje externo. El efecto electrocrómico fue demostrado en trióxido de tungsteno (WO_3) por S.K. Deb en 1969 [13]. Específicamente, esta propiedad permite modular la transmitancia, reflectancia, absorbancia y emitancia del WO_3 y otros materiales relacionados, permitiendo su empleo en paneles de información, espejos de reflectancia variable, superficies de emitancia variable, así como en ventanas inteligentes [21], Fig. 1.

Existen diversos óxidos de metales de transición que presentan propiedades electrocrómicas, entre los que se encuentran el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de iridio (IrOx), trióxido de molibdeno (MoO_3), óxido de níquel (NiO) y, como el material más estudiado, el trióxido de tungsteno (WO_3) [30, 20].

Las ventanas inteligentes forman parte de un conjunto de aplicaciones tecnológicas denominadas *verdes*. Aunque este tipo de ventanas pueden ser fabricadas utilizando otras tecnologías, como cristales líquidos [55] y partículas suspendidas (SPD) [60], aquellas basadas en materiales electrocrómicos presentan diversas ventajas que conducen a la reducción del consumo de energía anual de hasta el 20-60% [34, 33]. Lo anterior se debe a que tienen la capacidad de modular la cantidad de luz que llega al interior de un edificio, reduciendo el gasto de energía en aire acondicionado y calefacción [7, 35, 36] y, por tanto, disminuyendo su impacto negativo al medio ambiente. La

fabricación de las ventanas inteligentes obtiene mayor beneficio al considerar particularmente el fenómeno electrocrómico debido a que, aunque su coloración se logra en unos cuantos segundos o minutos, éstas no requieren que el voltaje aplicado se mantenga constante para conservar su coloración, es decir, presenta un efecto de *memoria*, lo que conduce a un ahorro de energía considerable [26]. Además, el voltaje aplicado es comúnmente del orden de unos cuantos volts. Cabe mencionar que es posible ajustar el grado de coloración a estados intermedios de las ventanas electrocrómicas.

Las ventanas electrocrómicas constan de varias capas de diferentes materiales, cada una de las cuales desempeña una función específica. Una de esas capas es el material electrocrómico, mismo que se deposita sobre una película delgada de un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés), que desempeña el rol de contacto eléctrico. La película electrocrómica se pone en contacto con una solución electrolítica, o un sólido iónico, cuya función es proveer iones a la película. Más detalladamente, los iones son extraídos o insertados reversiblemente entre el electrolito y el material electrocrómico, debido al campo eléctrico generado al aplicarse un voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, también en contacto con la solución electrolítica. Así, las propiedades ópticas del material electrocrómico cambian de un estado transparente a un estado coloreado y viceversa.

El conductor iónico puede ser un gel, un líquido o un sólido. Entre los electrolitos más utilizados se encuentra el perclorato de litio en carbonato de propileno (Li-PC/CP) [42], el cual, usualmente, se utiliza en presencia de atmósferas inertes. Otro electrolito empleado con menor frecuencia es el ácido propiónico en solución acuosa [23]. Ambos electrolitos serán utilizados en la presente tesis.

Las películas delgadas pueden ser depositadas mediante diferentes técnicas, dependiendo de las características deseadas, tales como su estructura cristalina, composición, espesor y morfología. Estas características pueden modificarse a través de las condiciones de depósito. Las técnicas de depósito pueden clasificarse de acuerdo al tipo de síntesis física o química [54]. Aunque las técnicas de crecimiento químico presentan ventajas en cuanto a su simplicidad y bajo costo, suelen tener la desventaja de la reproducibilidad de las características de las películas delgadas. Por esta

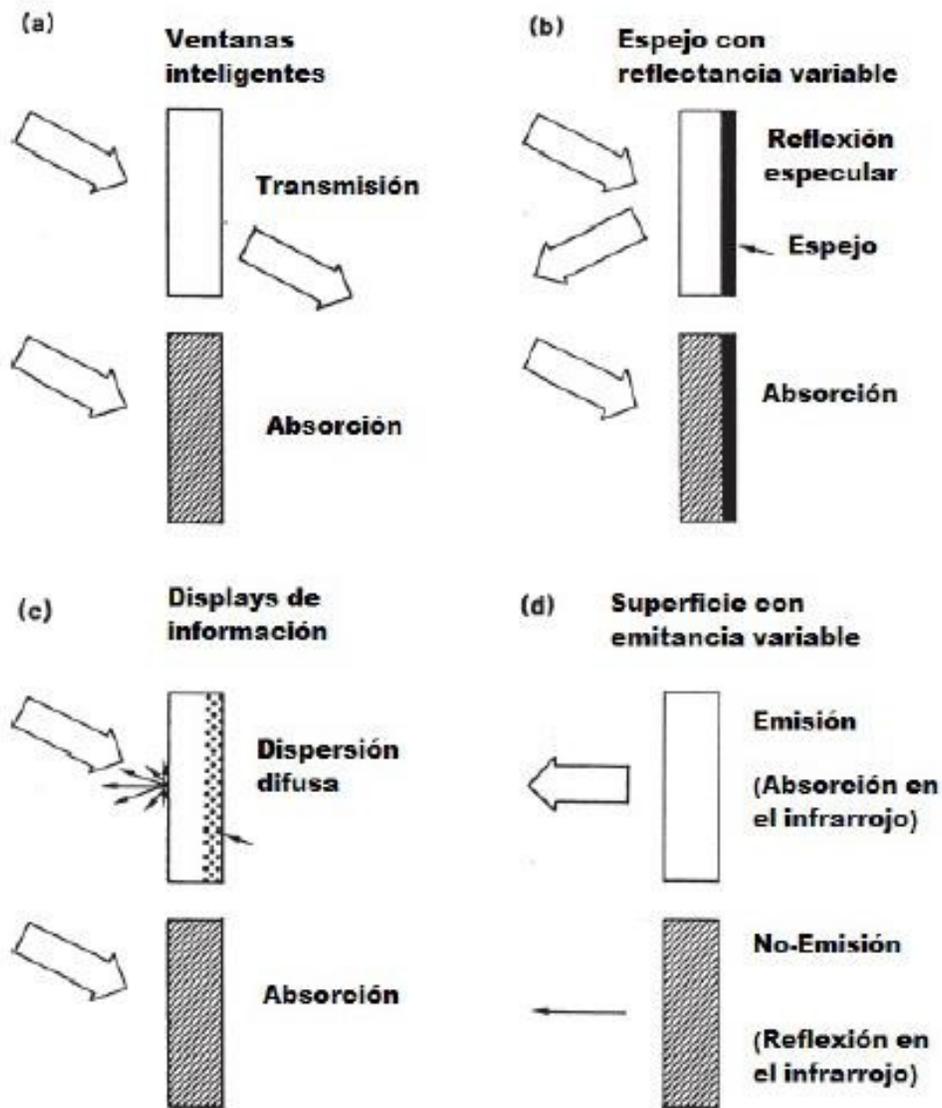


Figura 1: Principales aplicaciones de dispositivos basados en materiales electrocrómicos.

razón, se decidió utilizar una técnica de crecimiento físico. Frecuentemente, en las técnicas de crecimiento físico, el material precursor es convertido en vapor mediante el bombardeo con iones o un aumento de temperatura. Así, el material evaporado o sublimado termina depositándose sobre la superficie del sustrato en forma de película delgada. Típicamente, este proceso tiene lugar en una cámara de depósito al vacío, lo que permite que las partículas viajen lo más libremente posible. Entre las técnicas de

crecimiento físico se encuentran las técnicas de evaporación térmica, erosión catódica (sputtering) y ablación por pulsos láser [54]. La técnica de erosión catódica presenta beneficios para realizar recubrimientos de diferentes materiales metálicos. Entre los más importantes se encuentran tasas de depósito altas, películas de gran pureza, y alta adhesión sobre el sustrato, así como superficies homogéneas. Por lo anterior, en este trabajo se decidió realizar el depósito de las películas delgadas por la técnica de erosión catódica asistida por magnetrón dc.

Respecto al material, se partió del trióxido de molibdeno (MoO_3). Este es un material que tiene la capacidad de formar diversas fases estequiométricas. La concentración de las vacancias de oxígeno se puede variar para alterar las propiedades ópticas y eléctricas del material [43, 50, 59]. Así, el MoO_3 ha sido considerado para aplicaciones en campos de interés tecnológico, como lo son la catálisis [46], sensores de gases [4, 8], dispositivos de almacenamiento óptico [40, 25] y ventanas electrocrómicas, como ya se mencionó. Por otro lado, recientemente se ha reportado que la respuesta electrocrómica del dióxido de titanio mejora al agregarle zinc, formando dominios de óxido de zinc (ZnO) [32]. Este resultado nos llevó a interesarnos en la incorporación de Zn a las películas de óxido de Mo, obteniendo así un sistema mixto de $\text{MoO}_{3-x}\text{-ZnO}$.

Acorde con lo descrito anteriormente, el propósito de la presente tesis es el estudio de las propiedades electrocrómicas de películas delgadas de óxidos de molibdeno y óxidos de molibdeno-zinc, depositadas por la técnica de erosión catódica. Para ello, se parte de blancos metálicos de Mo y Mo-Zn. Los depósitos se realizan sobre sustratos de ITO, y se varían las condiciones de depósito, a decir, la presión de trabajo, la potencia de depósito y las presiones parciales de Ar/O_2 , con el objetivo de encontrar las condiciones a las cuales las películas delgadas presentan mejor respuesta electrocrómica. Las películas se caracterizan mediante la técnica de voltametría cíclica, espectroscopía UV-Vis y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La tesis está organizada en 5 capítulos. En el Capítulo I se presentan las bases para entender el fenómeno electrocrómico, empezando por la estructura del trióxido de molibdeno, así como el dióxido de molibdeno, el óxido de molibdeno-óxido de zinc, y los modelos teóricos que explican dicho fenómeno. A continuación, en el Capítulo

2 se describen los fundamentos de las técnicas de síntesis y caracterización de las películas. En el Capítulo 3 se mencionan los métodos experimentales empleados para el depósito de dichas películas. En el Capítulo 4 se analizan y discuten los resultados experimentales. Por último, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones.

Objetivos

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn por la técnica de erosión catódica de asistida por magnetrón en atmósfera reactiva para encontrar las condiciones que llevan a obtener películas delgadas con respuesta electrocrómica óptima.

Objetivos particulares

- Depositar películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn mediante la técnica de erosión catódica de asistida por magnetrón en atmósfera reactiva.
- Encontrar las condiciones de depósito que permitan obtener películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn con capacidad electrocrómica óptima. En particular, se investigará la influencia sobre esta propiedad de la atmósfera Ar/O₂, la presión de trabajo y la potencia de depósito.

Capítulo 1

Marco Teórico

En este capítulo se presentan las bases teóricas para entender el fenómeno electrocrómico, así como la descripción de las propiedades físicas de los óxidos de Mo y Mo-Zn. Además, se presenta una descripción sobre el diseño básico de una ventana electrocrómica.

1.1. Estructura de bandas electrónicas

En primer lugar, sabemos que un átomo está compuesto por electrones, con carga eléctrica $-e$ ($e = 1.60217657 \times 10^{-19}$ C), que orbitan alrededor de un núcleo, el cual está formado por protones, con carga $+e$, y neutrones, con carga eléctrica neutra. Los electrones ocupan sitios conocidos como orbitales atómicos y, según el principio de exclusión de Pauli, estos no pueden ocupar el mismo estado cuántico de manera simultánea. Una molécula es un grupo eléctricamente neutro y suficientemente estable de al menos dos átomos en una configuración definida, unidos, por ejemplo, por enlaces químicos covalentes o iónicos. En este sentido, en una molécula, uno o más electrones en el último nivel energético de un átomo (electrones de valencia) se comparten con otros átomos, es decir, sus orbitales atómicos se superponen. A esta unión se le conoce como enlace químico. Eventualmente, esta superposición da lugar a un continuo de posibles estados de energía electrónica; dicho de otra manera, surgen bandas de energía en vez de niveles discretos de energía. En particular, un enlace es covalente

si los electrones son compartidos por átomos diferentes. A su vez, el enlace se conoce como iónico cuando los electrones de uno o más átomos se atraen eléctricamente entre iones de distinto signo.

Un sólido es un conjunto de átomos con una fuerte cohesión, de manera que las partículas que lo forman adoptan un volumen y forma definida. Los sólidos muestran diferentes formas dependiendo de la disposición que tengan los átomos. Si los átomos o moléculas se acomodan de forma periódica en la red, se dice que es un sólido cristalino. Por su parte, un sólido amorfo es aquel en el que los átomos que lo conforman no disponen de una estructura ordenada.

Dicho lo anterior, los electrones en un átomo tienen energías determinadas, las cuales están relacionadas con su propio número cuántico. El rango de niveles de energía que un electrón puede tener (bandas permitidas), o puede no tener (bandas prohibidas), se describe por la estructura de bandas electrónicas de un sólido. Esta estructura de bandas se utiliza para explicar las propiedades físicas de los sólidos, como su conductividad eléctrica o la absorción óptica.

Los electrones de valencia ocupan la banda de energía más alta y corresponde a la banda de valencia (BV). Estos electrones se encargan de formar los enlaces entre los átomos. Por otra parte, los electrones que se mueven libremente, por haberse deslizado de sus átomos, ocupan la banda de conducción (BC) y son los encargados de conducir la corriente eléctrica. La separación entre las bandas de valencia y bandas de conducción se conoce como banda prohibida y ésta no puede ser ocupada por los electrones. El material se determina por el ancho de la banda prohibida, siendo estos semiconductores o aislantes. Si las bandas de valencia y conducción se superponen, entonces se tiene un metal.

La configuración electrónica del molibdeno es Mo: $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$, mientras que la configuración electrónica del oxígeno es O: $1s^2 2s^2 2p^4$. De esta manera, se puede ver que el oxígeno necesita dos electrones para llenar su octeto, cada uno de los cuales puede ser donado por un átomo de Mo. En mayor detalle, el Mo dona un electrón a cada uno de los seis átomos de O con los que está coordinado (ubicados en los vértices de un octaedro). Así, en el MoO_3 , cada átomo de Mo dona en total seis electrones, por

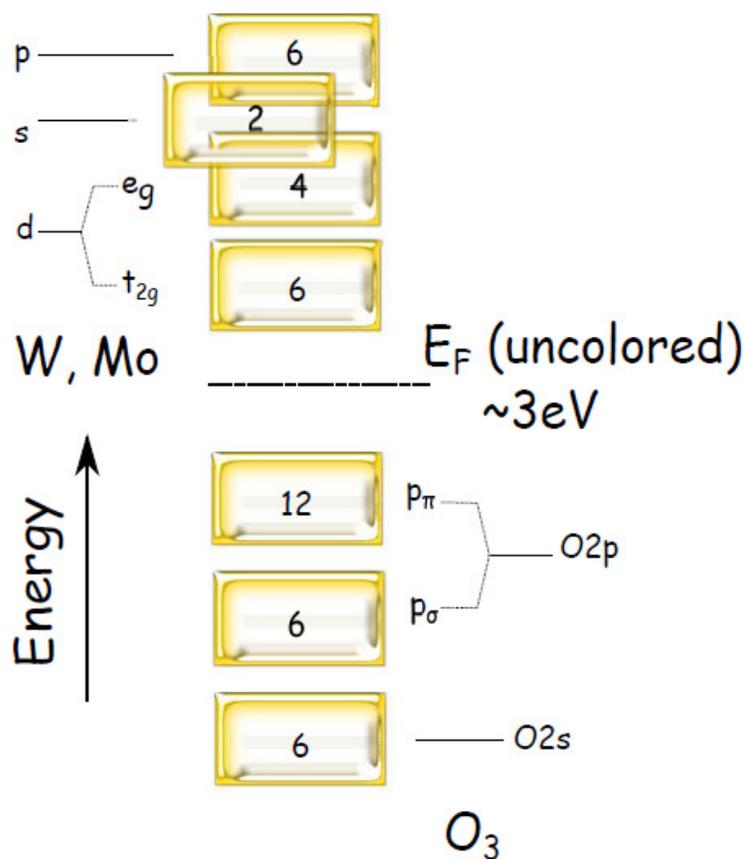


Figura 1.1: Estructura de bandas del MoO₃ [37].

lo que presenta un estado de oxidación de +6. La estructura de bandas del MoO₃ se muestra en la Fig. 1.1 [37]. En este caso, los electrones llenan una estructura molecular orbital nueva formada por los átomos de Mo y O, donde los niveles que corresponden a cada elemento se superponen formando nuevos niveles de energía.

1.2. Interacción radiación-materia

La luz es un tipo de radiación electromagnética, perteneciente a un pequeño intervalo del espectro electromagnético, capaz de ser detectada por el ojo humano. A esta región espectral, cuyas longitudes de onda están comprendidas aproximadamente entre 380 y 770 nm, se le conoce como espectro visible, Fig. 1.2. Dependiendo de la longitud de onda detectada por el ojo humano, se pueden percibir diferentes colores.

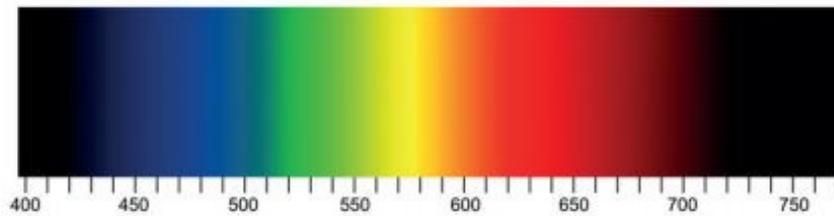


Figura 1.2: Longitud de onda del espectro visible [22].

Sin embargo, la luz como radiación no es lo que percibimos, si no la interacción que tiene la luz con los objetos. En términos generales, la luz puede interactuar con la materia de tres formas distintas: puede ser reflejada, transmitida o absorbida por el material, siendo estas tres propiedades dependientes de la longitud de onda. Así, si iluminamos un objeto con luz blanca, y éste se ve de color azul, esto quiere decir que el objeto absorbe todas las longitudes de onda excepto la azul, la cual será reflejada o transmitida.

Si consideramos un haz de luz que viaja en el vacío o en un medio siguiendo una trayectoria recta, hasta llegar al material, entonces pueden ocurrir diferentes fenómenos, Fig. 1.3:

- La reflexión ocurre cuando la radiación tiene un efecto de *rebote* al tocar la superficie del material. Se establece que el ángulo que forma el rayo incidente con la normal es igual al ángulo formado entre el rayo reflejado y la normal.
- La transmisión se presenta cuando el haz de luz puede atravesar un material.
- La absorción es el fenómeno mediante el cual la radiación es captada por un material.

Debido a que la energía de la radiación que incide en el material se conserva, se cumple la siguiente relación:

$$R + T + A = 1 \quad (1.1)$$

Aquí, la reflectancia (R), la transmitancia (T) y la absorbancia (A), representan la cantidad de luz que se refleja, transmite y absorbe, respectivamente.

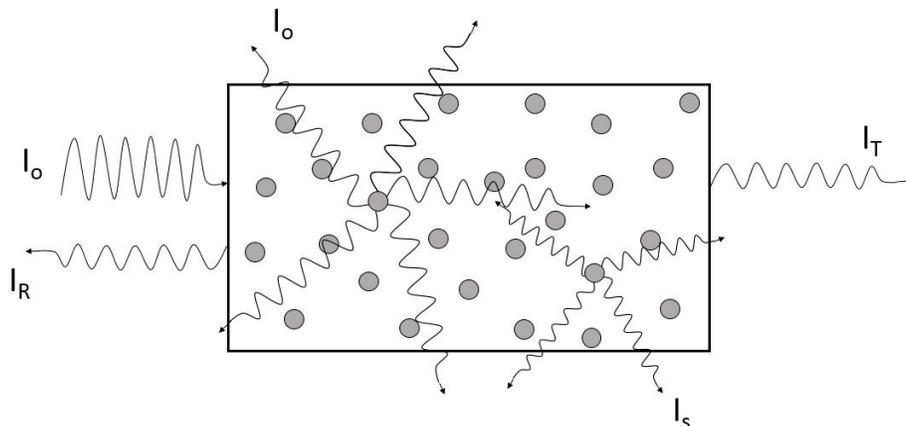


Figura 1.3: Intensidades correspondientes a los fenómenos que se producen debido a la interacción de radiación-materia: I_o intensidad inicial, I_r intensidad reflejada, I_t intensidad transmitida e I_s intensidad dispersada.

1.3. Oxidos de Molibdeno

Los óxidos son compuestos químicos que están formados cuando menos por un átomo de oxígeno y un átomo de cualquier otro elemento químico. El oxígeno es un átomo con seis electrones en la capa de valencia y presenta un estado de oxidación de -2. En particular, los óxidos de metales de transición se obtienen de la combinación de oxígeno con un metal de transición. Estos materiales poseen propiedades sobresalientes debido a que sus orbitales d se encuentran medianamente llenos, además de que pueden presentar varios estados de oxidación.

Los óxidos de molibdeno son algunos de los materiales de gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Estos óxidos exhiben diversas estructuras y presentan diferentes estequiometrías. En esta sección, describiremos las propiedades estructurales de los óxidos de molibdeno, en particular, del dióxido de molibdeno (MoO_2), trióxido de molibdeno (MoO_3) y trióxido de molibdeno-óxido de zinc ($\text{MoO}_3\text{-ZnO}$).

1.3.1. Dióxido de Molibdeno, MoO_2

Desde un punto de vista electrocrómico, el dióxido de molibdeno (MoO_2) es un material que se utiliza con menor frecuencia que el MoO_3 ; sin embargo, tiene di-

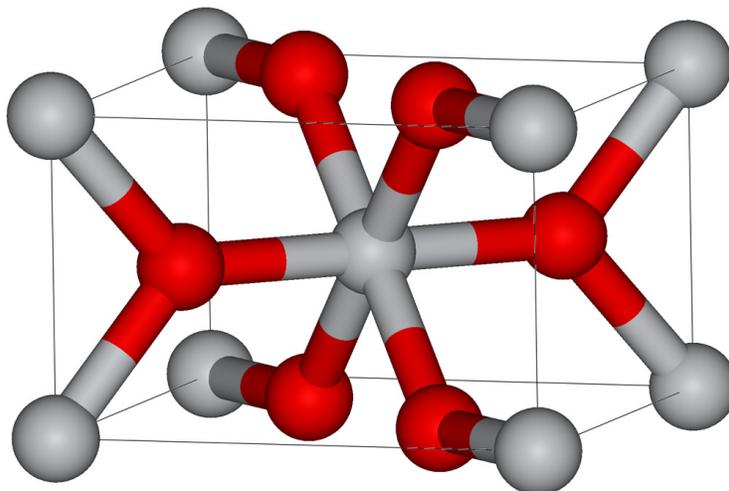


Figura 1.4: Estructura de rutilo distorsionada. Los átomos de O están representados en rojo y los de Mo en gris.

versas aplicaciones tecnológicas, incluyendo la catálisis, los sensores de gases y el almacenamiento de energía, entre otros. La estructura del MoO_2 es la más estable que presentan los óxidos de molibdeno. El MoO_2 cristaliza en una estructura monoclinica con parámetros de red $a = 5.537 \text{ \AA}$, $b = 4.859 \text{ \AA}$, $c = 5.607 \text{ \AA}$ y ángulo de $\beta = 120.95^\circ$.

El MoO_2 tiene una estructura similar a la del rutilo distorsionada, Fig. 1.4. El átomo de Mo (catión) se encuentra en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de O (aniones), que forman octaedros. Los octaedros comparten bordes formando cadenas infinitas [11]. La estructura de rutilo deformada del MoO_2 forma enlaces metal-metal (Mo-Mo) que se alternan a lo largo del eje c . Asimismo, se forman dos sitios de coordinación de oxígeno diferentes en el que se establecen tres longitudes de enlaces de Mo-O.

1.3.2. Trióxido de Molibdeno, MoO_3

La estructura del trióxido de molibdeno puede ser descrita por una estructura *tipo* perovskita. Primeramente, la estructura cristalina perovskita se denota como CMeO_3 [20, 58, 10, 19], donde C representa un catión central y Me simboliza a otro tipo de

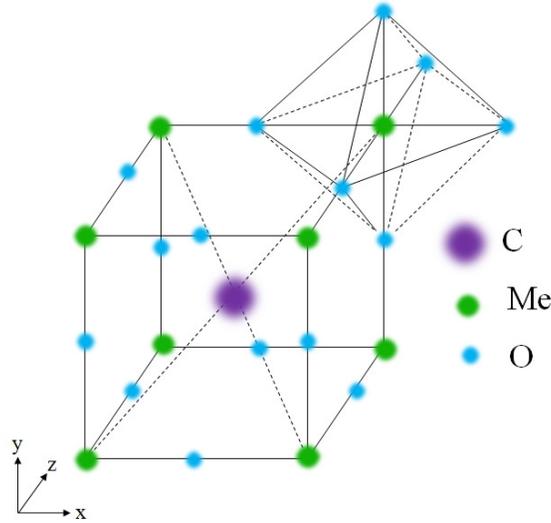


Figura 1.5: Celda unitaria de la estructura cristalina de perovskita.

cationes, normalmente metales de transición, los cuales ocupan las esquinas de la celda unitaria primitiva, mientras que los aniones de oxígeno (O) se localizan a la mitad de las aristas de la celda unitaria, de manera que se forman octaedros alrededor de los cationes Me, Fig. 1.5. Usualmente, el radio iónico de Me es menor al de C. Ahora bien, cuando el catión central C está ausente en la estructura perovskita, entonces se tiene una estructura cristalina *tipo* perovskita, de la forma MeO_3 . Un ejemplo típico es la estructura del MoO_3 .

El MoO_3 exhibe principalmente dos tipos de fases cristalinas, cuya diferencia radica en la posición de los octaedros. Ambas fases están formadas por capas, cada una de las cuales está compuesta por grupos octaédricos conectados por sus vértices. Como se muestra en la Fig. 1.6.a, en la fase estable α , o estructura ortorrómbica [18, 53], una capa de octaedros está unida a otra capa similar de manera que los octaedros se unen por las aristas. En la fase metaestable β , o estructura monocónica [18, 24], los octaedros de capas superiores e inferiores se unen por los vértices, Fig. 1.6.b.

1.3.3. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material empleado en distintos campos, por ejemplo, la medicina, alimentos, y en la industria de la cerámica y los revestimientos. El ZnO es

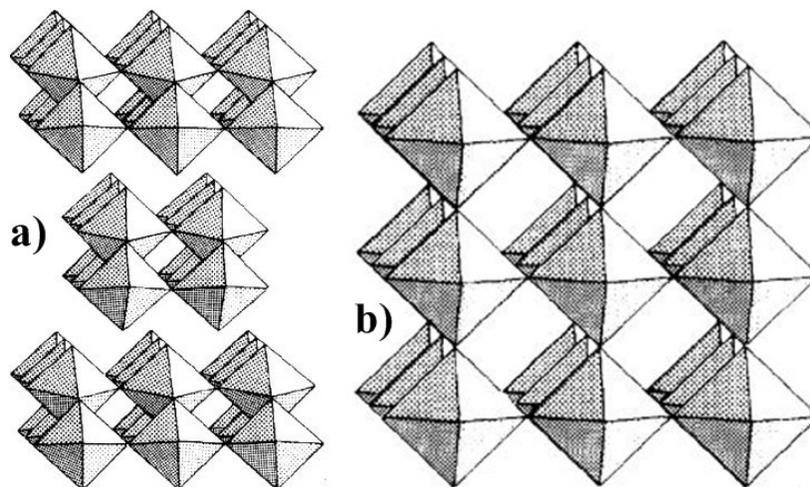


Figura 1.6: Fases estructurales del MoO_3 : a) fase α y b) fase β .

un semiconductor tipo II-VI con una energía de banda ancha de 3.37 eV. Este material cristaliza en dos fases diferentes, wurtzita y zincblenda, que se obtienen mediante diferentes condiciones de crecimiento. La fase wurtzita tiene una estructura hexagonal, Fig. 1.7.a, mientras que la fase zincblenda presenta una estructura cristalina cúbica, Fig. 1.7.b. En ambos casos, los átomos de Zn y O están colocados en los vértices de un tetraedro.

1.4. Electrochromismo

El electrochromismo es el fenómeno mediante el cual un material experimenta un cambio de coloración reversible debido a la aplicación de un voltaje eléctrico. En esta sección se describe el proceso de intercalación de iones para poder entender la coloración EC en los TMO. Posteriormente, describiremos los principales componentes de una ventana electrocrómica, la eficiencia de coloración y por último los modelos teóricos.

1.4.1. Intercalación y desintercalación iónica

El fenómeno electrocrómico se observa en algunos óxidos de metales de transición (TMO). Este fenómeno puede explicarse por medio de reacciones redox, debido a la

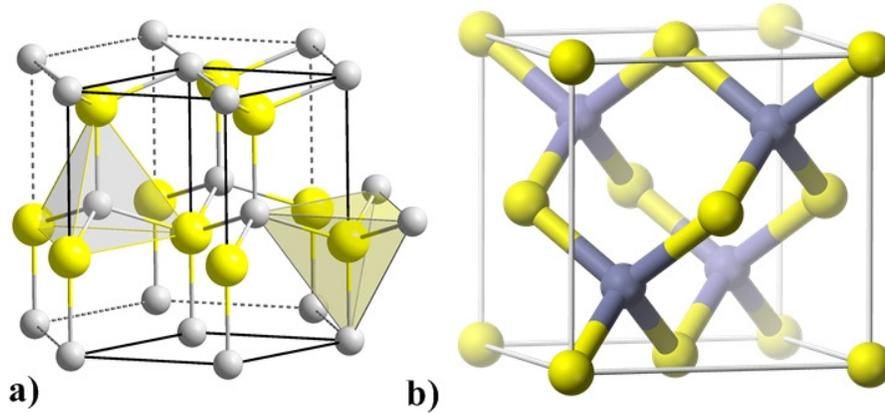
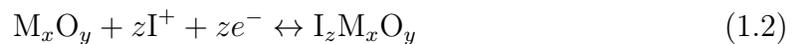


Figura 1.7: Fases de la estructura cristalina del ZnO: a) fase wurtzita y b) fase zinc-blenda.

doble inyección de electrones y iones que ocurren en el material, donde se origina el cambio reversible. Como se describirá en breve, existen dos tipos de coloración. En el caso catódico, la intercalación (inserción) de iones se consigue al aplicar un voltaje eléctrico y, en consecuencia, se observa la coloración del material electrocrómico. Si el voltaje aplicado se invierte, los iones se desintercalan (extraen), provocando que el material electrocrómico se vuelva más transparente. El flujo de electrones inducido a través del circuito eléctrico equilibra la carga, confiriendo una modulación de las propiedades ópticas del material electrocrómico. La reacción resultante al aplicar la diferencia de potencial se representa mediante la Ec. (1.2) [44]:



donde M es el metal de transición, O el oxígeno, I el ion, e el electrón, y z el número de iones y electrones insertados en el TMO.

Existen diversos elementos cuyos óxidos se han estudiado debido a sus propiedades electrocrómicas. Estos elementos pertenecen a los metales de transición, como se muestra en la tabla periódica, Fig. 1.8. Los TMO se pueden considerar como materiales catódicos o anódicos dependiendo de la dirección de coloración.

Si la película electrocrómica se oscurece durante la intercalación de iones, se dice que el material presenta coloración catódica. Por otro lado, si el oscurecimiento de

Óxidos Electrocrómicos

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

	Coloración anódica
	Coloración catódica
	Ambas

Figura 1.8: Tabla periódica donde se muestran los metales de transición que poseen coloración electrocrómica catódica o anódica.

la película electrocrómica ocurre durante la desintercalación de iones, el material presenta coloración anódica. Los elementos cuyos óxidos presentan coloración catódica son el Ti, Nb, Mo, Ta y W (denotados en color azul), mientras que aquellos que presentan coloración anódica son el Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh e Ir (denotados en color rosa). Un caso especial e interesante es el vanadio, ya que el VO_2 despliega coloración anódica, pero, dependiendo de la región espectral, V_2O_5 presenta coloración catódica o anódica. En particular, el MoO_3 exhibe coloración catódica.

1.4.2. Ventanas electrocrómicas

Las ventanas electrocrómicas consisten, entre otras partes, de una película delgada de un material electrocrómico. Dicho material se colorea al aplicarle una corriente iónica y se vuelve transparente al invertir la polaridad. Con esto, las ventanas electrocrómicas pueden modular la cantidad de luz transmitida y, así, regular la temperatura que llega al interior de un edificio. Como se mencionó anteriormente, este proceso ocurre con la doble inserción de iones y electrones sobre las películas electrocrómicas al aplicarse un voltaje eléctrico. Sin embargo, para que dicho proceso suceda, se requiere de un conjunto de componentes que deberán ser compatibles entre ellas para asegurar

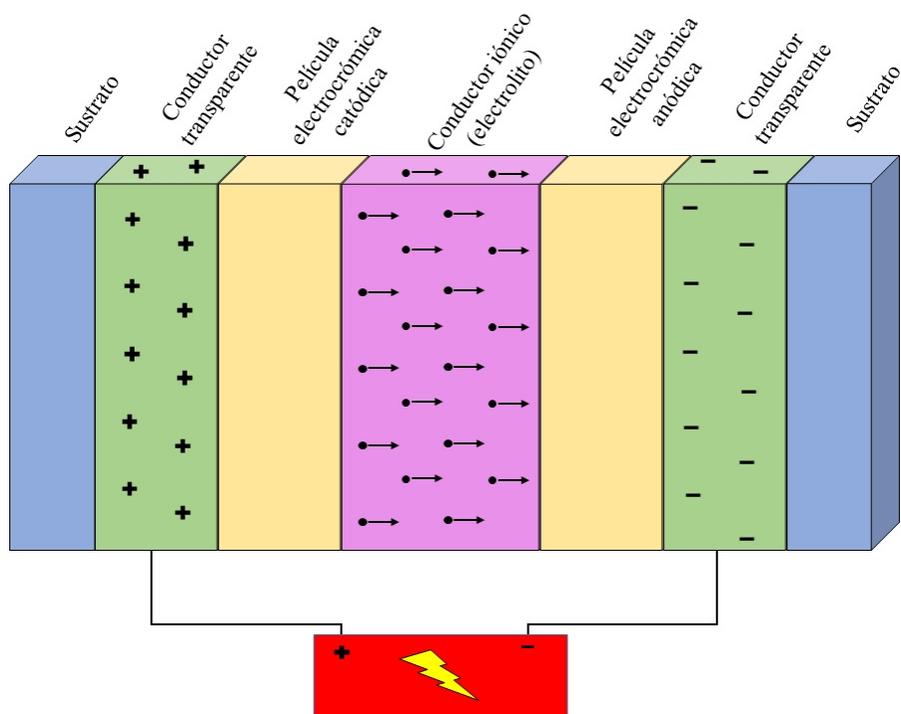


Figura 1.9: Esquema típico de una *ventana inteligente* electrocrómica.

el funcionamiento y vida útil de la ventana. A continuación se presenta la descripción de los componentes principales para el funcionamiento de una ventana electrocrómica, Fig. [1.9](#).

La ventana electrocrómica requiere en los extremos de un par de soportes sobre los cuales se depositan los materiales que hacen funcionar el dispositivo. Estos sustratos transparentes pueden ser de vidrio o de plástico flexible y son los encargados de dar las características de aislamiento térmico, acústico y resistencia. Cada sustrato está cubierto por una película delgada de un óxido conductor transparente (TCO), entre los cuales puede aplicarse un voltaje eléctrico. Los TCOs son materiales que se caracterizan por ser buenos conductores eléctricos y por presentar una baja absorción óptica en la región del espectro visible. Los TCOs más utilizados son el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de zinc (ZnO). En particular, en nuestro estudio utilizamos una combinación de los dos primeros óxidos, es decir, una película delgada de óxido de indio-estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, ITO). El ITO es un semiconductor tipo n y exhibe una banda ancha entre 3.5-4.3 eV [\[28\]](#). Además, debido a la

gran densidad de portadores libres que posee, el ITO tiene una alta transmitancia en la región visible. La siguiente capa es la componente principal del dispositivo y consiste en una película electrocrómica de un óxido metálico. Esta tiene la capacidad de cambiar su coloración, ya sea que se oscurezca o se vuelva transparente. Entre los óxidos más estudiados se encuentran el WO_3 y el MO_3 . Es importante que la película electrocrómica muestre una alta modulación óptica y una alta velocidad de conmutación. Después, se coloca un conductor iónico, que puede ser un sólido, un líquido o un gel, y es el material que provee los iones que son insertados en la capa electrocrómica. Junto al conductor iónico se tiene una segunda capa de material electrocrómico, aunque de naturaleza opuesta al principal, es decir, si uno es catódico entonces el otro es anódico, y viceversa. Cabe mencionar que una configuración similar considera una capa de un material almacenador de iones en vez de la segunda capa electrocrómica. Por último, se tiene el otro electrodo de ITO y el sustrato transparente. En particular, en esta tesis se utilizaron dos electrolitos diferentes, siendo el primero un electrolito de ácido propiónico en solución acuosa y el segundo un electrolito de perclorato de litio disuelto en carbonato de propileno (Li-PC).

En general, para tener un funcionamiento eficiente, se requiere que todas las componentes presenten ciertas características ópticas y eléctricas. En el caso de las propiedades ópticas, es necesario que la película delgada electrocrómica principal tenga una alta transmitancia en su estado inicial y una baja transmitancia en su estado coloreado, obteniendo una modulación óptica alta en la región espectral de interés. Por su parte, la capa electrocrómica no principal también debe presentar una alta modulación óptica, aunque con un comportamiento inverso. La película delgada de TCO y el conductor iónico necesariamente deben ser transparentes en la región espectral de interés.

Por otro lado, en el caso de las propiedades eléctricas, es deseable que la película delgada electrocrómica tenga una alta capacidad de carga iónica. El conductor iónico debe ser resistivo eléctricamente, esperando que solamente los iones se transporten a través de él al aplicar el campo eléctrico. Los TCO deben presentar una alta conductividad eléctrica.

1.4.3. Eficiencia de coloración

La eficiencia de coloración, CE, es un parámetro que nos permite identificar la relación existente entre la inserción/extracción de carga y la modulación óptica para los dispositivos electrocrómicos. Esta se considera positiva (negativa) si la absorción aumenta (disminuye) con la intercalación de iones para materiales electrocrómicos catódicos (anódicos). Así, la eficiencia de coloración se define como el cambio en la densidad óptica (OD, del inglés optical density) por unidad de densidad de carga insertada [20], Ec. (1.3)

$$CE = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} \quad (1.3)$$

donde ΔQ representa la densidad de carga media y ΔOD es el cambio de la densidad óptica. La densidad de carga media se define como el valor absoluto del promedio de la carga insertada y extraída por unidad de área:

$$\Delta Q = \frac{|Q_{\text{ext}} - Q_{\text{ins}}|}{2A} \quad (1.4)$$

donde A es el área de la película. Por su parte, la densidad óptica se define como el logaritmo natural de la relación entre la intensidad de la onda electromagnética incidente (I_0) y la intensidad de la onda electromagnética transmitida (I_T) a través de un material:

$$OD = \ln \frac{I_0}{I_T} = -\ln T \quad (1.5)$$

De acuerdo a la ley de Bouguer-Beer-Lambert, la densidad óptica es igual al producto del coeficiente de absorción, α , por el espesor de la película, t :

$$OD = \alpha t \quad (1.6)$$

Por otro lado, se sabe que las propiedades ópticas de un material pueden cambiar debido a la inserción/extracción de carga en el material. Entonces, el cambio máximo en la transmitancia en una longitud de onda determinada se conoce como modulación

óptica. Esta es una de las principales características de los materiales electrocrómicos, y cuanto mayor sea la modulación óptica, el material podrá cambiar más entre el estado coloreado y el transparente. Por tanto, podemos expresar la eficiencia de coloración de un material electrocrómico de la siguiente manera:

$$CE = \frac{\ln \left| \frac{T_{max}}{T_{min}} \right|}{\frac{|Q_{ext} - Q_{ins}|}{2A}} \quad (1.7)$$

Así, los materiales con buena respuesta electrocrómica presentan una modulación óptica alta con la menor cantidad de carga insertada y extraída [58].

1.5. Modelos Teóricos

A lo largo de los años se han propuesto distintos modelos teóricos para explicar el cambio de coloración en los materiales. Estos cambios ocurren cuando los materiales son expuestos a distintos agentes externos y, como resultado, están asociados a fenómenos cromogénicos específicos.

En este capítulo explicamos algunos modelos teóricos, mayormente aceptados en la comunidad científica, que permitirán comprender con mayor detalle el cambio en la coloración de las películas delgadas de óxidos de metales de transición.

1.5.1. Formación de centros de color F

Las investigaciones iniciales realizadas para entender el origen de la coloración en óxidos metálicos de transición fueron realizadas por Deb y Chopoorian [12, 14]. Estos autores propusieron el modelo de formación de centros de color F en películas delgadas, particularmente de MoO_3 , donde se considera la presencia de vacancias de oxígeno (vacancias aniónicas).

Un centro de color F es un tipo de defecto en la red cristalina en el cual uno o más electrones son atrapados en una vacancia aniónica, dependiendo de la carga de los iones ausentes en la red. Dichos electrones altamente localizados absorben luz en el espectro visible de manera que, si el material es transparente, será coloreado en

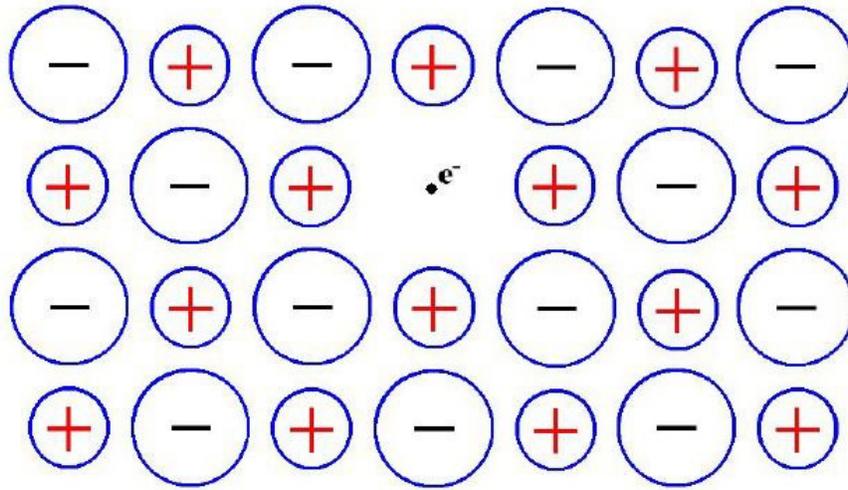


Figura 1.10: Esquema de la formación de un centro de color F. Adaptado de [6].

consecuencia. En otras palabras, este modelo considera que los electrones promovidos a la banda de conducción son atrapados por defectos en la estructura con carga positiva, tal como se muestra en la Fig. 1.10.

Cabe mencionar que este modelo no fue aceptado del todo para explicar el electrocromismo debido a varias razones, una de las cuales fue argumentada por Faughnan et al., quienes explicaron que la densidad de los centros de color en las películas es demasiado alta para ser atribuida a vacancias de oxígeno [16]. Por lo anterior, se han propuesto otros modelos para explicar el fenómeno electrocrómico.

1.5.2. Transferencia de carga intervalencia

El modelo de transferencia de carga fue propuesto por Faughnan, Crandall y Heyman para explicar el fenómeno electrocrómico en WO_3 y se basa principalmente en la formación de bronce de tungsteno, M_xWO_3 (comúnmente, $\text{M} = \text{H}$ o Li) [16]. La formación de bronce conduce a la formación de estados de valencia W^{5+} . Después de irradiaciones con luz visible, la transferencia de carga intervalencia ocurre entre estados W^{5+} y W^{6+} . La transferencia de carga intervalencia se define como una transición óptica que involucra la transferencia de un electrón de un estado altamente localizado a otro estado adyacente.

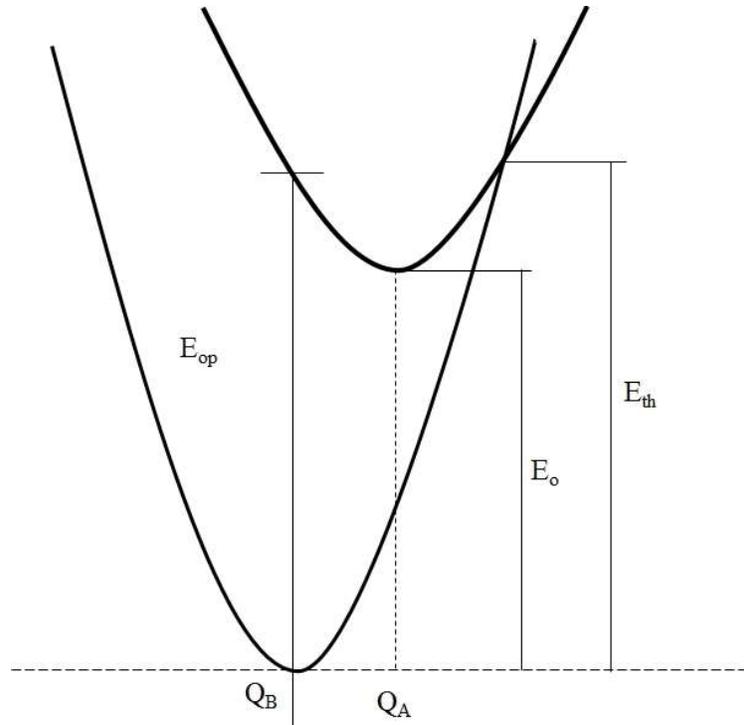


Figura 1.11: Diagrama de energía en función de las coordenadas de configuración para la transferencia de carga intervalencia. Adaptado de [6].

La Fig. 1.11 ilustra un esquema de los dos estados electrónicos localizados en los sitios vecinos A y B. E_0 corresponde a la diferencia de energía entre estos estados, lo cual surge debido a que se tienen diferentes especies iniciales y finales. Por otro lado, E_{op} es la energía en el máximo de la banda de coloración, y E_{th} la energía de activación térmica entre el sitio A y el sitio B. Por lo tanto, se puede demostrar la siguiente relación [27]:

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - E_o)} \quad (1.8)$$

Si los sitios son idénticos, la expresión anterior se transforma en $E_{th} = (1/4) E_{op}$.

Analicemos con más detalle la formación de bronce de tungsteno, el cual conduce a la existencia de los estados de valencia W^{5+} . La transferencia de carga de intervalencia óptica ocurre entre los estados adyacentes W^{6+} y W^{5+} , representados respectivamente por A y B, después de haberlo irradiado con luz visible. Cabe mencionar que los estados W^{6+} y W^{5+} pueden verse como estados similares a bandas de conducción y

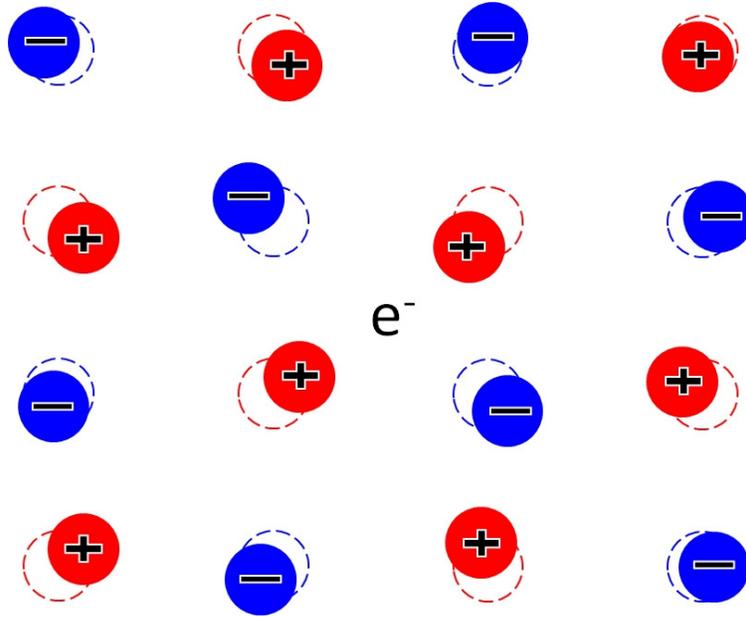


Figura 1.12: Formación de un polarón en la red.

bandas de valencia, respectivamente. Por último, los sitios A y B intercambian su estado de valencia, con la inversión de la gráfica de la energía electrónica, debido a la transferencia de carga intervalencia; el exceso de energía se libera en forma de calor:



1.5.3. Absorción de polarones pequeños

Supongamos que un electrón se encuentra localizado en algún punto fijo de la red cristalina, formada por iones positivos y negativos. Este electrón producirá una distorsión en la red, donde los iones positivos serán atraídos por dicho electrón y los iones negativos serán repelidos, como se muestra en la Fig. 1.12. El campo eléctrico inducido generará una polarización que seguirá la dirección del electrón. A este acoplamiento electrón-campo se le conoce como polarón [3]. Se denomina polarón grande a una quasi-partícula en la que el electrón se mueve libremente dentro de la red, y el campo electrostático sigue el movimiento del electrón, teniendo éste una masa efectiva ligeramente más grande que la masa del electrón libre. Por otro lado,

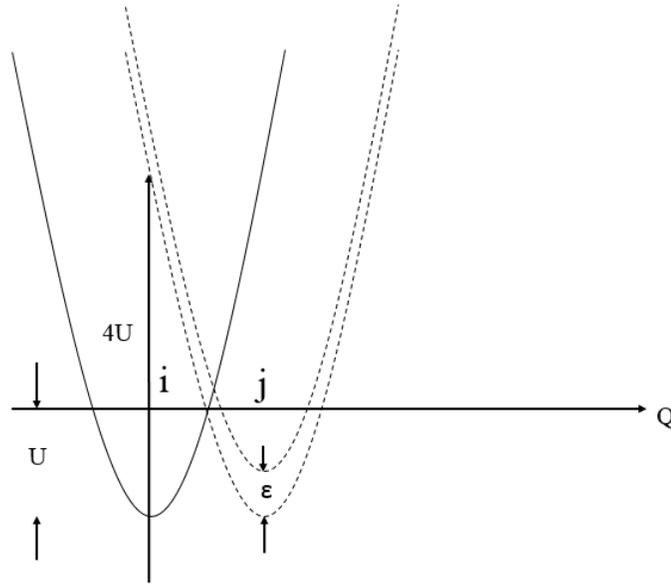


Figura 1.13: Energía en función de la coordenada de configuración Q que conecta los sitios i y j .

un polarón pequeño es aquel que se encuentra altamente localizado. A temperaturas altas, el electrón de un polarón pequeño se moverá de un sitio a otro por activación térmica. A bajas temperaturas, parecerá que el electrón tiene una gran masa efectiva, pero aún así se moverá lentamente por saltos.

La absorción óptica por polarones puede explicarse en términos de la energía potencial de un sistema electron-red cristalina en coordenadas de configuración unidimensionales, Fig. [1.13](#). En esta figura, la parábola representa la energía potencial en función de la coordenada Q que conecta los sitios i y j , U es la energía ganada al polarizar la red y ϵ representa la diferencia de energía entre los sitios i y j . La transición óptica se representa por la flecha negra, correspondiente a la diferencia de energía $4U$ (principio de Franck-Condon).

La siguiente ecuación define el espectro de absorción del polarón:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \hbar\omega g^{1/2} \exp(-g(\hbar\omega - \epsilon - 4U)^2), \quad (1.10)$$

donde $g^{-1} = 8U\hbar\omega_0$ y $\hbar\omega_0$ denota la energía del fonón.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo damos una breve descripción de las técnicas experimentales empleadas en esta tesis. En primer lugar, describimos la técnica de depósito conocida como erosión catódica. Después seguimos con las técnicas de caracterización, específicamente, la espectroscopía UV-Vis, la voltametría cíclica y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

2.1. Erosión catódica reactiva dc (sputtering)

Hemos mencionado anteriormente que existen diversas técnicas para la fabricación de películas delgadas, las cuales se basan tanto en principios físicos como químicos. Entre las técnicas físicas más comúnmente utilizadas para este fin se encuentra la erosión catódica (sputtering, en inglés), la cual fue empleada en este trabajo para el depósito de películas delgadas de óxidos de molibdeno y óxidos de molibdeno-zinc.

La erosión catódica es una técnica de depósito que se realiza en condiciones de vacío [57]. La configuración típica de un sistema de depósito de películas por erosión catódica asistida con magnetrón consiste de una cámara de vacío, dentro de la cual se encuentra un blanco colocado sobre un magnetrón (ver Fig. 2.1). En esencia, el magnetrón sirve para crear un campo magnético, cuyas líneas de fuerza hacen que los iones colisionen más eficientemente con el blanco, permitiendo obtener tasas de depósito más altas. Si la fuente de poder es de corriente directa, al nombre de la

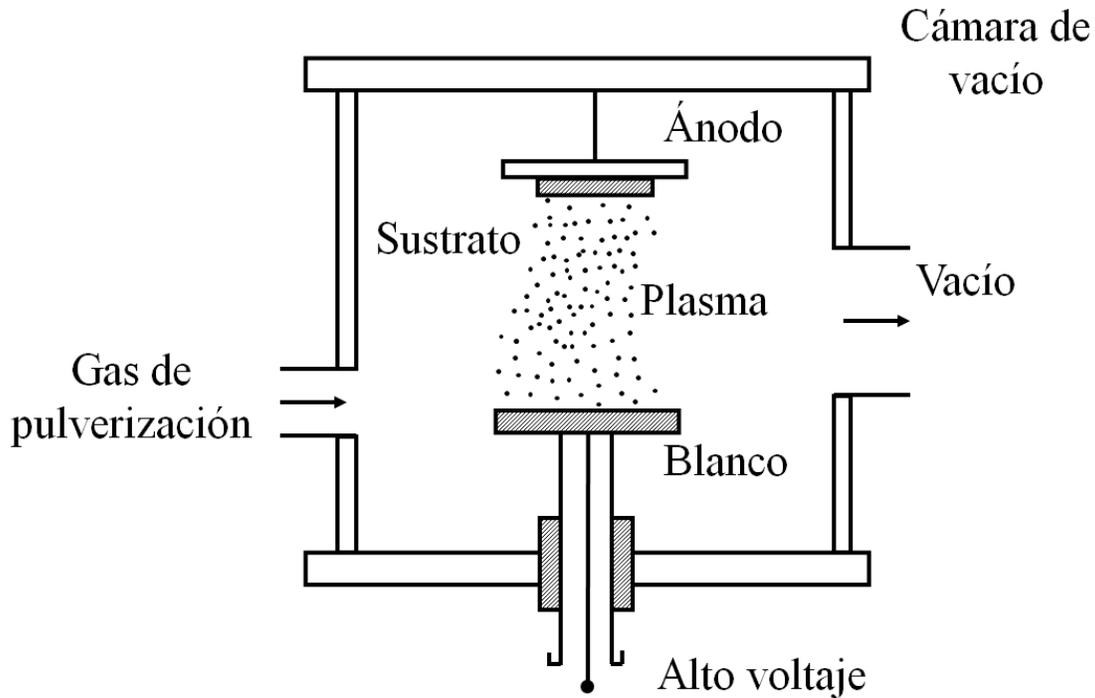


Figura 2.1: Sistema de depósito de erosión catódica (sputtering). Adaptado de [2].

técnica se le añade el término dc. La cámara de vacío es inicialmente evacuada a una presión base del orden de $10^{-6} - 10^{-5}$ Torr. Posteriormente, se establece la presión de trabajo en la cámara con un flujo constante de un gas inerte, de alta pureza, que generalmente es Ar o He (gas de pulverización catódica). Las presiones de trabajo típicas se encuentran en el intervalo $10^{-2} - 10^{-3}$ Torr [9]. Eventualmente, se aplica un voltaje entre el cátodo y el ánodo. El blanco, ubicado sobre el magnetrón, funge como cátodo, mientras que el sustrato sirve como ánodo. Los átomos de Ar o He son ionizados, y los iones Ar^+ o He^+ bombardean el blanco con una alta energía cinética. El material desprendido del blanco, producto de la colisión de los iones, se dirige hacia el sustrato, formando la película delgada. El espesor de las películas puede llegar a ser grande, inclusive del orden de milímetros. Si se parte de un blanco metálico, y se desea depositar un óxido metálico, es necesario introducir también a la cámara un flujo de O_2 . La atmósfera reactiva también suele formarse con N_2 .

2.2. Espectroscopía UV-Vis

El estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, comúnmente en función de la longitud de onda, se conoce como espectroscopía. El tipo de espectroscopía depende de la longitud de onda (λ) utilizada. En esta ocasión centramos nuestra atención en la espectroscopía UV-Vis, la cual considera la absorción, transmisión o reflexión de ondas electromagnéticas en la región UV y visible del espectro electromagnético.

La absorción óptica se rige por la ley de Beer-Lambert [45, 51]. Cuando un haz de luz pasa a través de una muestra y recorre cierta distancia, x , la intensidad de la onda incidente, I_0 , se atenúa de manera exponencial hasta $I(\lambda)$, de acuerdo con [56]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.1)$$

donde $\alpha(\lambda)$ se denomina coeficiente de absorción óptica. La cantidad de radiación que logra traspasar a través de la muestra se conoce como transmitancia, $T(\lambda) = I(\lambda)/I_0$. La absorbancia A se calcula a partir de la transmitancia mediante:

$$A = -\log(T) \quad (2.2)$$

El equipo que permite realizar estas mediciones se conoce como espectrofotómetro, Fig. 2.2. Un espectrofotómetro UV-Vis utiliza dos fuentes de luz, generalmente una lámpara de tungsteno/halógeno (región visible) y otra de deuterio (UV). La luz emitida por las lámparas es dirigida hacia el material en estudio y un material de referencia. La luz transmitida a través del material de referencia es dirigida hacia un monocromador, que selecciona la radiación de una determinada longitud de onda. Luego, la luz transmitida a través de la muestra en estudio es comparada con la luz transmitida a través la muestra de referencia. Por último, la luz transmitida es detectada y convertida en una señal eléctrica, la cual es registrada en función de la longitud de onda para obtener el espectro de transmitancia o, en su caso, de absorbancia.

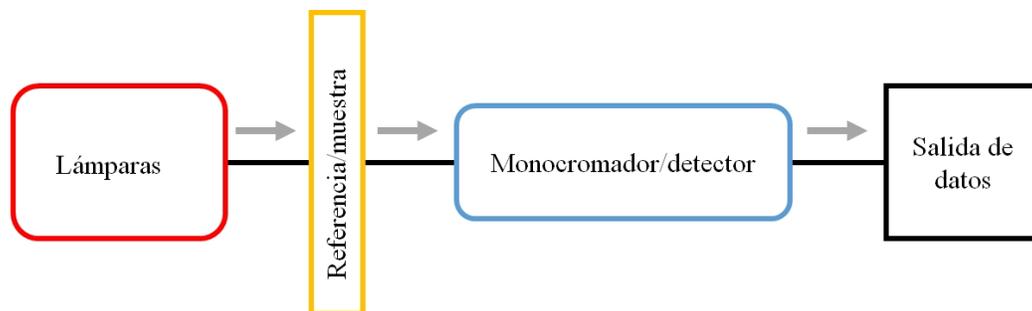


Figura 2.2: Esquema típico de un espectrofotómetro.

2.3. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica que nos brinda información sobre los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares. Esta técnica permite hacer un análisis sobre la variación de la corriente a medida que el potencial cambia. En el capítulo anterior se mencionó la doble inyección y extracción de electrones sobre las películas electrocromáticas, que se produce con ayuda de reacciones redox. Un experimento de CV usualmente consta de una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos, un potenciostato, un convertidor de corriente a voltaje y un sistema para adquirir los datos.

2.3.1. Celda electroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo utilizado para promover una reacción redox a partir de energía eléctrica o viceversa. Una celda electroquímica contiene una solución electrolítica y está compuesta por al menos dos electrodos (un cátodo y un ánodo) que forman parte de una media celda cada uno, Fig. 2.3. La polaridad del electrodo depende del tipo de proceso que ocurre dentro de la celda electroquímica. En particular, una media celda se compone por una pareja redox (A, B). La media celda experimenta una reacción de equilibrio entre los diferentes estados de oxidación de los iones, lo que proporciona un potencial de equilibrio característico de una sustancia química. Cuando se aplica un potencial a los electrodos, los iones presentes en el electrolito son atraídos por el electrodo con carga opuesta, y esto da lugar a la reacción de transferencia de carga. Si el potencial aplicado al electrodo es diferente al potencial

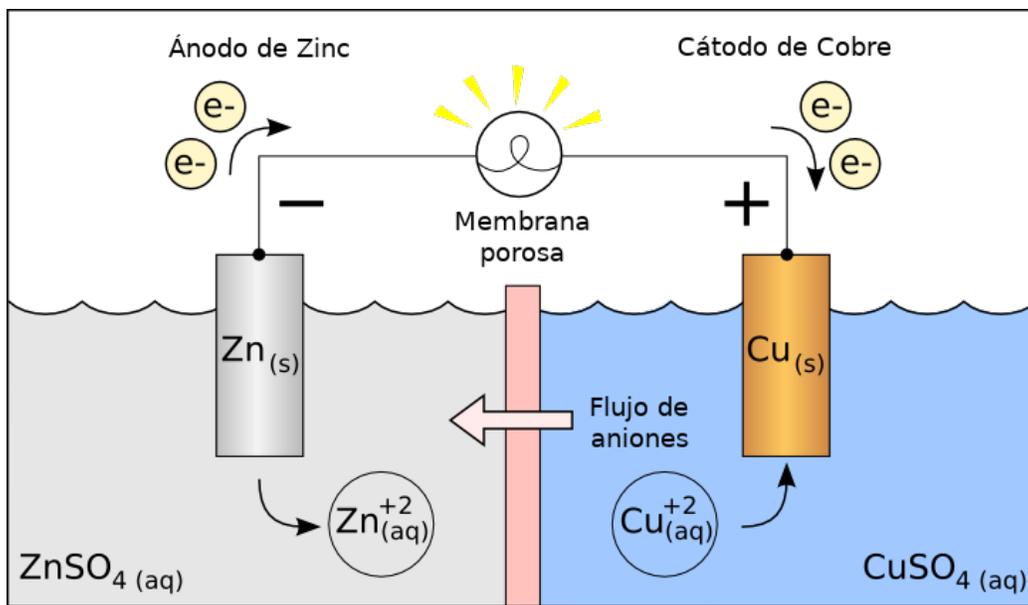


Figura 2.3: Diagrama de una celda electroquímica que muestra las medias celdas de las que está compuesta.

de equilibrio, ocurrirá una de las dos reacciones redox, con ganancia o pérdida (reverso de la ecuación) de electrones [1]. Aquí, A representa la especie estable, B la especie reducida y n el número de electrones.



Dicho lo anterior, la ecuación de Nernst describe el potencial de una pareja redox, $E_{O,R}$, que relaciona las concentraciones de cada estado y está dada por [1]:

$$E_{O,R} = E_e + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (2.4)$$

donde E_e es el potencial del electrodo estándar, R la constante universal de los gases, T la temperatura, n el número de electrones involucrados en la transferencia de carga, F la constante de Faraday y C_O y C_R las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas. En general, las especies de una media celda pierden electrones (oxidación) en su electrodo, en tanto que las especies de la otra media celda ganan (reducción) electrones de su electrodo. Por último, si los electrodos son conectados de manera externa por un cable conductor, se producirá una corriente eléctrica de manera es-

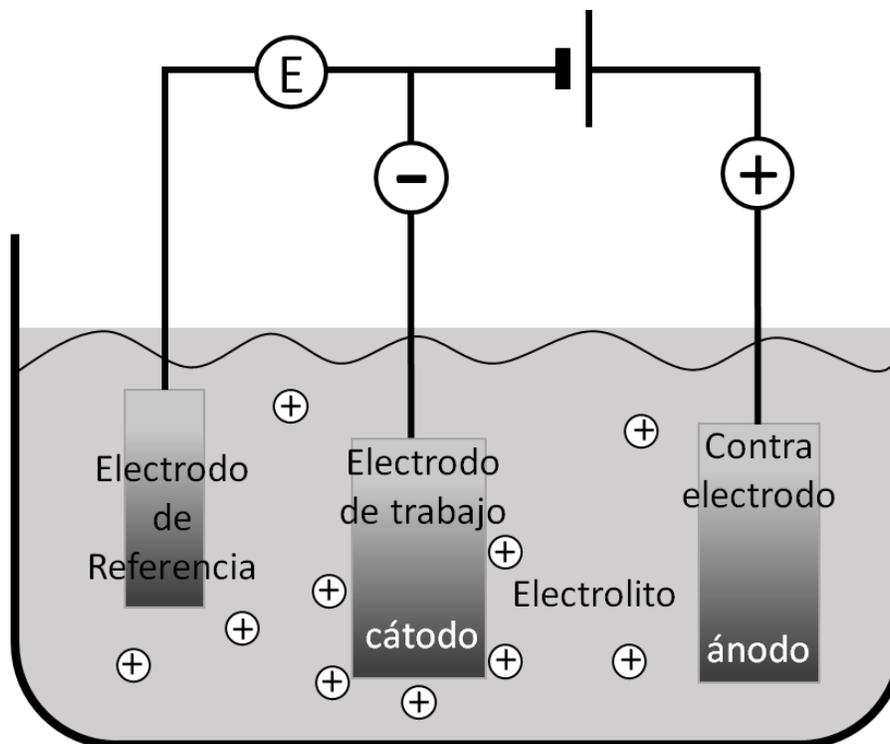


Figura 2.4: Configuración de una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo (WE), contra-electrodo (CE) y electrodo de referencia (RE).

pontánea, cuya magnitud depende de la velocidad de reacción. Esta corriente eléctrica permite medir el potencial de la celda.

2.3.2. Configuración de tres electrodos

El estudio de una celda electroquímica puede realizarse utilizando un sistema de tres electrodos. El proceso que ocurre en la celda se investiga cuando se aplica un potencial al electrodo y se observa un cambio en la corriente. El sistema de tres electrodos consiste en un electrodo de trabajo, WE (película electrocrómica), un contra-electrodo, CE, y un electrodo de referencia, RE, que se encuentran sumergidos en el electrolito y conectados al potencióstato, Fig. 2.4.

En general, se aplica un potencial eléctrico E entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, tanto en sentido directo como en sentido inverso, lo que permite la inserción y extracción de iones de las películas electrocrómicas. En el electrodo de trabajo se producen reacciones de óxido-reducción de interés. El contraelectrodo tiene

como función proporcionar los electrones necesarios para producir la transferencia de electrones. El potencial eléctrico aplicado al electrodo de trabajo se mide con respecto a un potencial constante predeterminado por el electrodo de referencia. El rango de este potencial se selecciona de manera que se puedan observar las reacciones redox de interés. Por otro lado, el potencial eléctrico se varía linealmente y se controla con ayuda del potencióstato [15]. Así, la corriente eléctrica se mide entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo y se registra como una función del potencial aplicado al electrodo de trabajo, dando como resultado una curva que se denomina voltagrama cíclico.

Las películas electrocrómicas, que son los materiales a estudiar, tienen como función ser el electrodo de trabajo. En la presente tesis, se utilizaron películas delgadas de óxidos de Mo y de Mo-Zn como electrodos de trabajo. En el caso del contraelectrodo, es común emplear electrodos de Pt o de Li. En el caso del electrodo de referencia, se suele utilizar un electrodo de hidrógeno estándar (SHE) o un electrodo de hidrógeno normal (NHE), el cual obtiene un valor de 0 V para cada temperatura [1]. No obstante, uno de los electrodos de referencia más comunes es el electrodo de Ag/AgCl.

2.3.3. Experimento de voltametría cíclica

De acuerdo a lo anterior, un experimento de voltametría cíclica está basado en la aplicación de un potencial eléctrico al electrodo de trabajo, que se barre linealmente desde un potencial inicial E_0 en $t=t_0$, hasta un potencial final E_f en $t=t_s$, conocido como potencial de conmutación [29]. Cabe mencionar que el barrido puede iniciar en sentido anódico o catódico. La velocidad de barrido se establece en un valor constante dado por $v = \Delta E / \Delta t$. Después de alcanzar el potencial final E_f , éste se barre nuevamente, pero en sentido contrario hasta E_0 , el cual se alcanza en t_f y se completa el primer ciclo. En consecuencia, se obtiene lo que se conoce como barrido triangular, Fig. 2.5. Al mismo tiempo, la especie A se mantiene estable en E_0 , mientras que la especie B se genera debido a la reducción de la especie A, durante la variación del potencial E. Por el contrario, cuando se invierte el potencial de E_f a E_0 , se produce la formación de la especie A debido a la oxidación de la especie B.

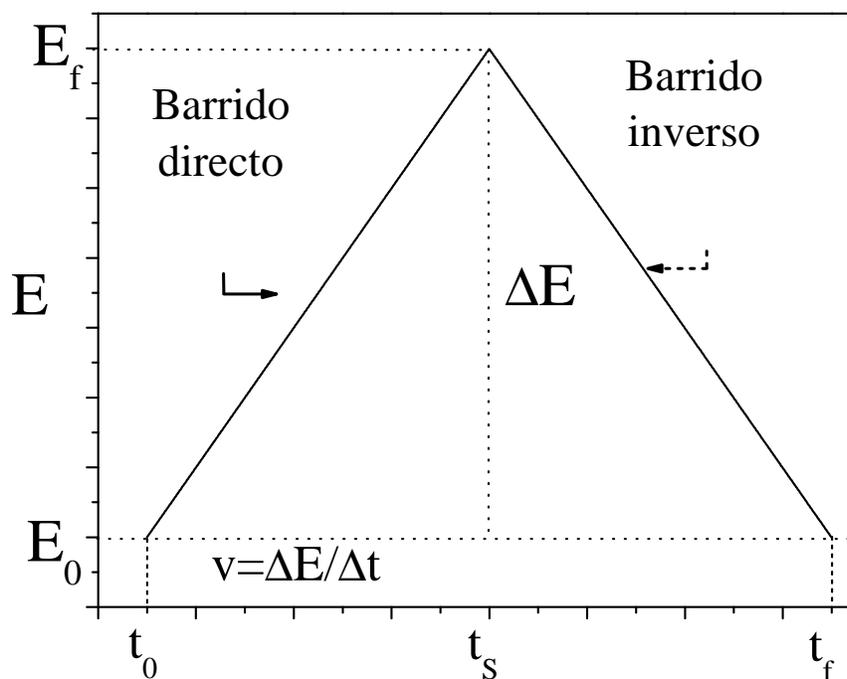


Figura 2.5: Dependencia temporal del voltaje aplicado en un experimento de voltametría cíclica.

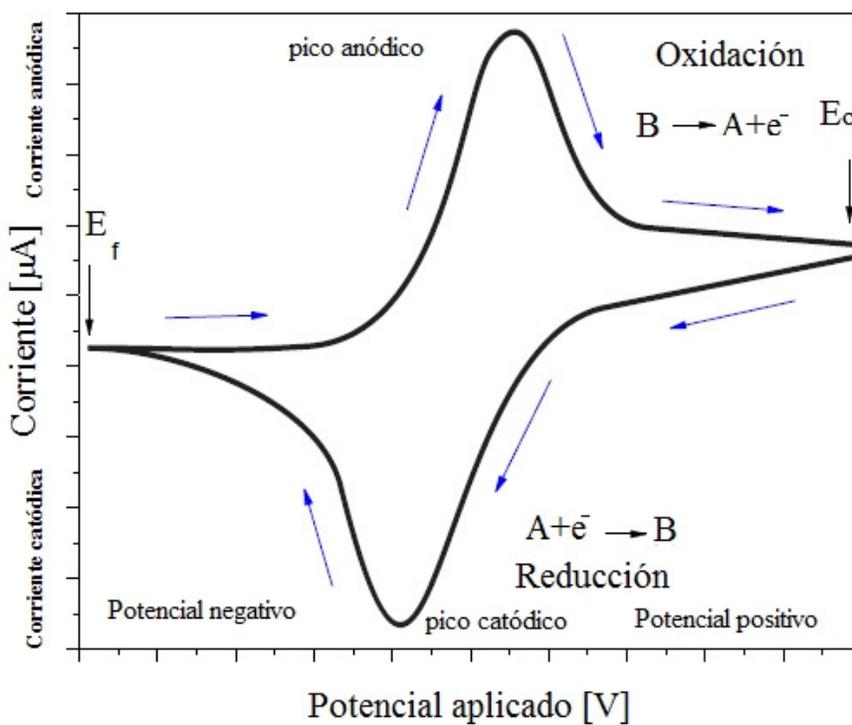


Figura 2.6: Voltograma cíclico típico donde se exhibe un pico anódico y un pico catódico.

La corriente generada se mide en función del potencial aplicado y se gráfica como el voltagrama cíclico de la Fig. 2.6. En esta gráfica, el potencial se barre negativamente de E_0 hasta E_f , y es la región donde ocurre el proceso de reducción. Una vez que se alcanza el potencial de conmutación E_f , el potencial se barre positivamente desde E_f hasta E_0 , y es la región donde ocurre el proceso de oxidación. Los valores de corriente donde se forman el máximo y mínimo se conocen como pico anódico y pico catódico, respectivamente.

2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, del inglés X-ray photoelectron spectroscopy) permite realizar el estudio de la distribución de energía de los electrones que son emitidos por los compuestos irradiados con rayos X. Esta es una técnica de análisis superficial que se basa en el efecto fotoeléctrico, es decir, permite medir los espectros XPS al hacer incidir sobre el material a analizar un haz de rayos X, excitando los niveles más internos de los átomos y provocando la emisión de electrones, Fig. 2.7.

La energía, $h\nu$, del haz incidente excede a la energía de enlace y los fotoelectrones salen liberados con una energía cinética que es detectada con el equipo. Así, a través de la relación

$$BE = h\nu - KE + \Phi \quad (2.5)$$

se obtiene información sobre la energía de enlace de los átomos que componen la superficie y que es característica de cada elemento. El valor de $h\nu$ es conocido, KE es la energía cinética de los fotoelectrones, BE es la energía de enlace y Φ es la función de trabajo del espectrómetro. Este equipo se utiliza principalmente para medir la composición elemental de la superficie de un material, obteniendo información de hasta 10 nm de profundidad en la superficie. Además, se puede conocer el estado químico o electrónico en el que se encuentra cada elemento, así como la cuantificación de los estados químicos (concentración atómica, at. %). Para ello es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés), debido a que, a

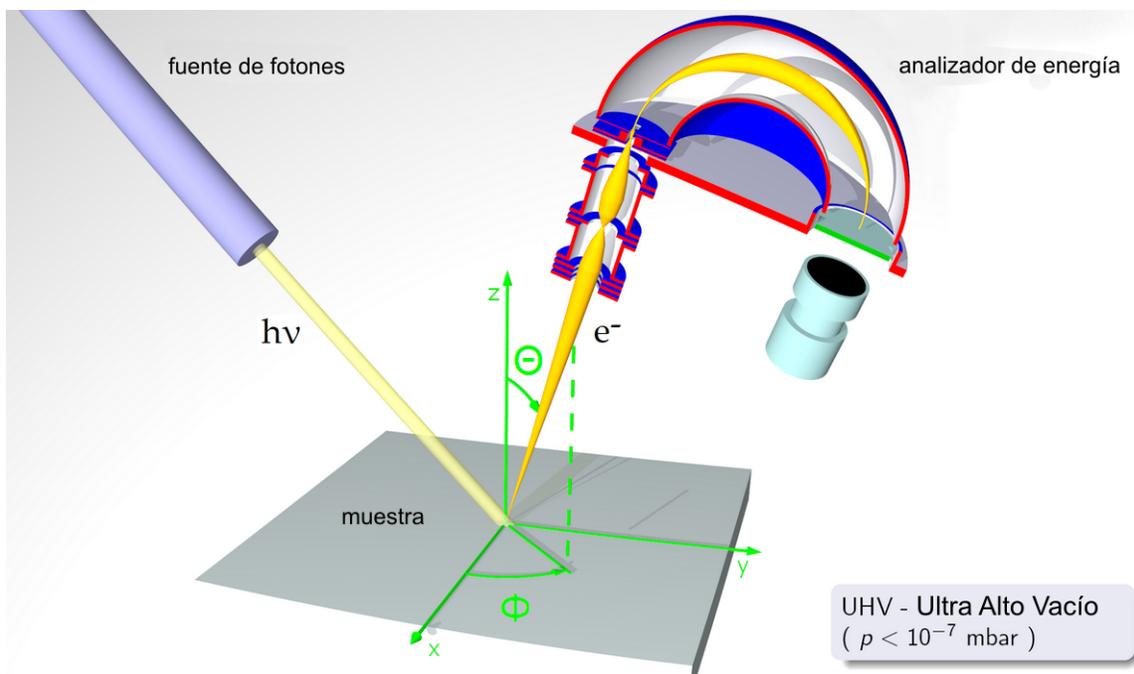


Figura 2.7: Esquema simplificado del principio de operación de un equipo XPS.

presiones altas, la contaminación sobre la muestra puede impedir la medición de la superficie que realmente se quiere analizar. Se pueden detectar todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio.

Capítulo 3

Métodos Experimentales

En este capítulo se describen los métodos experimentales utilizados para el depósito de películas delgadas de óxidos de Mo y óxidos de Mo-Zn. Iniciamos con una breve explicación sobre la limpieza de los sustratos. Posteriormente, se describe la técnica de erosión catódica dc y la elección de las condiciones de depósito de las películas delgadas. También se detallan las técnicas de caracterización utilizadas, incluyendo a la voltametría cíclica (CV), espectroscopía UV-Vis y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

3.1. Limpieza de sustratos

Se utilizaron sustratos de vidrio recubiertos con una película delgada de óxido de indio-óxido de estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, ITO), la cual sirve como un óxido conductor transparente, con una resistividad de hoja de $35 \text{ Ohm}/\square$. Los sustratos fueron cortados con un área aproximada de $0.9 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$. Estos se colocaron sobre un porta-sustratos, mismo que se sumergió dentro de un vaso de precipitados de 1000 ml que contenía etanol; este vaso se sometió a un baño ultrasónico, en un equipo Astrason, a temperatura ambiente, durante 30 min. Después, se retiró el etanol, y se repitió este procedimiento con una solución de 2-propanol durante otros 30 minutos. Al término, los sustratos se secaron con una pistola de aire y se mantuvieron dentro de un desecador para su posterior uso en los depósitos.

3.2. Depósito de películas

Se depositaron películas delgadas de óxidos de Mo y óxidos de Mo-Zn sobre sustratos de vidrio recubiertos con una película de ITO, mediante la técnica de erosión catódica de asistida con magnetrón en una atmósfera reactiva. Se analizaron diferentes condiciones de depósito, tales como la potencia de depósito (SP, del inglés sputtering power) y la presión de trabajo (WP, del inglés working pressure). A continuación, describimos el procedimiento general utilizado para el funcionamiento de un sistema de alto vacío para depósito de películas delgadas por la técnica de erosión catódica y, posteriormente, la elección de las condiciones de trabajo.

3.2.1. Erosión catódica reactiva de asistida por magnetrón

Los depósitos se realizaron a partir de un blanco metálico de Mo y otro de Mo-Zn con purezas de 99.5% y 99.9%, respectivamente. En el caso de la aleación, la concentración del blanco fue Mo₉₀-Zn₁₀. Los sustratos fueron colocados sobre un soporte metálico rotatorio que se encuentra en la parte superior de la cámara de vacío, con ayuda de cinta adhesiva de poliamida.

Posteriormente, se procedió a realizar vacío en la cámara hasta alcanzar las condiciones apropiadas que permitieran que la trayectoria libre media del material erosionado del blanco pudiera depositarse en los sustratos. Inicialmente, el vacío se hizo con ayuda de una bomba mecánica, alcanzando una presión de 2.5×10^{-2} Torr, y luego con una bomba turbomolecular que alcanzó una presión base cercana a 3×10^{-5} Torr. Después, se dejó ingresar a la cámara de vacío una mezcla de gases de argón (Ar) y oxígeno (O₂), con una proporción fija de Ar:O₂, por ejemplo, 94:6, hasta llegar a una presión alrededor de 20 m Torr; esto se manipuló con controladores electrónicos de flujo másico. La fuente de alimentación se encendió para generar el plasma y se ajustó el valor deseado de la potencia, SP, y la presión de trabajo, WP. Se inició con el depósito de las películas delgadas en una atmósfera de argón-oxígeno, donde los iones Ar⁺ chocan con el blanco metálico. Las partículas expulsadas del blanco reaccionan con el oxígeno introducido en la cámara de vacío para formar los óxidos

Tasa de depósito [Å/s]		Potencia de depósito SP [W]			
		40	60	80	100
Presión de trabajo WP [mTorr]	9	0.3	0.2	0.3	0.3
	8	-	0.2	0.3	0.4
	7	-	0.3	0.3	0.4
	6	-	0.3	0.4	0.5
	5	-	0.3	0.5 – 0.4	0.6
	4	-	0.4	0.5	0.6
	3	0.3	0.4	0.6	0.7

Tabla 3.1: Tasas de depósito obtenidas al seleccionar diferentes condiciones experimentales.

de Mo y Mo-Zn, permitiendo obtener películas delgadas de óxidos de Mo y óxidos de Mo-Zn. La tasa de depósito (Å/s) y el espesor de la película fueron monitoreados con un cristal de cuarzo colocado dentro de la cámara de vacío.

3.2.2. Elección de parámetros

La elección de los parámetros de depósito se efectuó mediante un análisis inicial de la viabilidad del sistema de erosión catódica para mantener un plasma estable y obtener tasas de depósito relevantes. Esto se realizó sobre una amplia serie de condiciones de depósito, incluyendo a la presión de trabajo y la potencia de depósito. Los resultados obtenidos a partir de las investigaciones realizadas se muestran en la Tabla [3.1](#), donde se indica que la tasa de depósito es mayor conforme aumenta la potencia de erosión catódica y conforme disminuye la presión de trabajo. En general, podemos entender como la potencia de erosión catódica se relaciona con la tasa de intercambio de energía entre los iones y el blanco, mientras que la presión de trabajo se relaciona con la trayectoria libre media de las partículas, la cual aumenta a presiones más bajas.

En los siguientes capítulos se usará la notación Mo-X-Y-Z y MoZn-X-Y-Z para poder identificar las películas delgadas de acuerdo a las condiciones de depósito. Aquí, Mo y MoZn indican el blanco utilizado para los depósitos, mientras que “X” indica la presión de trabajo, “Y” la potencia de depósito y, como un parámetro extra, “Z”

indica el porcentaje de oxígeno. Por ejemplo, la película delgada denotada como Mo-03-100-06, se refiere a una muestra depositada a una presión de trabajo de 3 mTorr, con una potencia de depósito de 100 W y una atmósfera reactiva con 6 % de oxígeno (y 94 % de argón).

3.3. Post-recocido

En los casos donde se realizaron tratamientos térmicos en aire, estos se llevaron a cabo en un horno de mufla, modelo Barnstead/Thermolyne 1400, al que se le fue ajustando la temperatura de manera progresiva hasta llegar al valor deseado. Ya obtenidas las temperaturas seleccionadas, se iniciaron los tratamientos térmicos de las películas delgadas durante 2 horas. Estos tratamientos térmicos se realizaron a 100, 200, 300 y 400 °C.

3.4. Caracterización de las muestras

Las muestras fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas experimentales según sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. A continuación, se describen estas técnicas experimentales y los equipos empleados para la realización de las mismas.

3.4.1. Experimentos electrocrómicos

El procedimiento realizado para obtener la respuesta electrocrómica de las películas delgadas incluye mediciones de Voltametría Cíclica (CV) y espectroscopía UV-Vis. Por un lado, se prepararon dos tipos de electrolitos: a) un electrolito de 0.1 M de ácido propiónico en agua destilada y b) un electrolito de 1 M de perclorato de litio en carbonato de propileno (Li-PC). Típicamente, se prepararon 100 ml de cada una de las soluciones.

Se utilizó un arreglo experimental conocido como celda electroquímica de tres electrodos, consistente en un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Metrohm), un contra-

electrodo de Pt (Metrohm) y la película delgada, que funciona como un electrodo de trabajo. Los tres electrodos fueron sumergidos en el electrolito, vertido previamente en una celda cúbica de cuarzo de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. La celda se coloca entre dos fibras ópticas por las que viaja el haz de luz de una fuente luminosa. La película bajo análisis (electrodo de trabajo) se ubica de manera que su superficie esté en una posición perpendicular al haz de luz.

La transmitancia óptica se midió mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis-NIR con ayuda de un espectrofotómetro Ocean Optics USB 4000 UV-Vis-ES que cuenta con lámparas de halógeno y deuterio. El haz de la fuente luminosa se condujo por una de las fibras ópticas, pasando a través de la celda de cuarzo, siguiendo por el electrolito y por último atravesó la película delgada, de manera que el haz resultante fue recolectado por la otra fibra óptica, la cual se encuentra conectada al detector. Este equipo nos permitió medir los espectros de transmitancia de las películas delgadas en un intervalo de 200 a 900 nm. Los espectros de transmitancia fueron registrados cada 2 segundos. Para el análisis de la eficiencia de coloración, se seleccionó el valor de la transmitancia a 550 nm.

Las mediciones eléctricas se llevaron a cabo mediante la técnica de voltametría cíclica, la cual nos permite obtener la cantidad de carga insertada y extraída de las películas ante la aplicación de determinados voltajes. Esto se realizó utilizando un potenciostato VersaSTAT de Princeton Applied Research. Para los experimentos de CV se obtuvo primeramente el potencial a circuito abierto, y se consideraron distintas ventanas de potencial. El voltaje aplicado se varió a una razón de 0.01 V/s. Los voltogramas obtenidos se analizaron en general para 20 ciclos continuos. El espesor de la película se determinó con un perfilómetro Alpha Step D-100 Stylus Profiler de KLA-Tencor.

3.4.2. XPS

La química superficial de las películas de óxidos de Mo y óxidos de Mo-Zn se analizó mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro K-Alpha Thermo Fisher Scientific. Para estas mediciones,

se utilizó la línea de excitación $AlK\alpha$ con una energía de 1486.6 eV, un tamaño de paso de energía de 0.1 eV, una energía de paso de 50 eV y un tamaño de enfoque de haz de 400 μm . Los materiales fueron colocados en un porta-muestras, el cual fue introducido a una precámara en la que se realiza un primer vacío. Posteriormente, la muestra se colocó en el interior de la cámara principal de ultra alto vacío (4×10^{-9} mbar). El análisis incluyó la adquisición de espectros XPS de baja (survey) y alta resolución de los elementos constituyentes de las superficies.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y se discuten sus implicaciones. En primer lugar, se delinean los resultados de la química superficial, obtenidos mediante la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X y, posteriormente, se describe el análisis de las propiedades electrocromáticas, realizado para determinar la eficiencia de coloración de las películas delgadas de óxidos de molibdeno y óxidos de molibdeno-zinc.

4.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En esta sección se presentan los resultados del análisis XPS de las películas delgadas de óxido de molibdeno y molibdeno-zinc. En general, se describen espectros de baja y alta resolución y se realizan análisis de deconvolución de estos últimos para encontrar las componentes espectrales. En particular, iniciamos nuestro análisis con un ejemplo representativo, utilizando la técnica de deconvolución para una película delgada de óxido de Mo-Zn depositada a 60 W de potencia, 10 mTorr de presión de trabajo y relación de gases Ar/O₂ de 82 %/18 % (denotada MoZn-10-60-18).

En la Fig. [4.1](#) se muestra el espectro XPS general para la película delgada MoZn-10-60-18, registrado en el rango de energía de enlace de -10 eV a 1350 eV, donde se reconocen distintos picos de emisión de fotoelectrones asociados a O, Mo, Zn y C, así como distintas señales Auger. En general, se consideró una línea base modificada

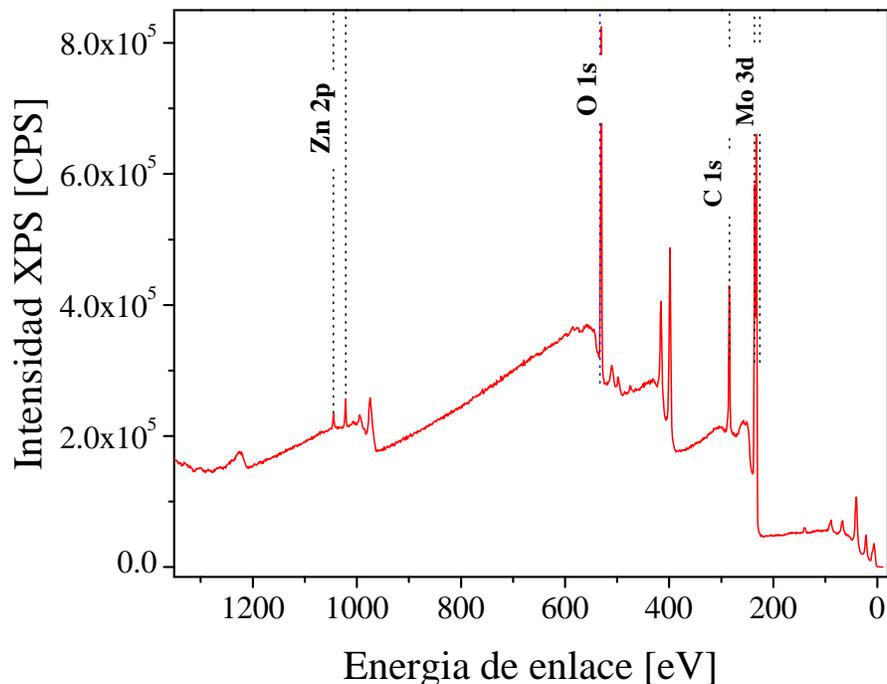


Figura 4.1: Espectro XPS general para la muestra MoZn-10-60-18 utilizando un blanco de Mo-Zn.

tipo Shirley para todos los espectros. Las señales XPS se calibraron utilizando el pico C 1s en 284.8 eV asociado al carbono adventicio, adsorbido sobre la superficie de las muestras al ser expuestas al aire.

Es importante remarcar que, para realizar ajustes adecuados de las señales correspondientes a dobletes resultantes del desdoblamiento espín-orbita, es necesario imponer ciertas restricciones basadas en principios físicos. Por ejemplo, la relación de las intensidades de las componentes de un doblete obedecen la condición $2J + 1$, donde $J = l + s$ es el número cuántico del momento angular total, en tanto que l y s son los números cuánticos del momento angular orbital y de espín s ($s = 1/2$), respectivamente. Por consiguiente, la relación de las intensidades de los picos debe satisfacer $I(\text{Mo } 3d_{3/2})/I(\text{Mo } 3d_{5/2})=2/3$, que es el valor esperado para un doblete correspondiente a un orbital 3d. Lo mismo sucede para el doblete del estado Zn 2p, para el que se cumple la relación $I(\text{Zn } 2p_{1/2})/I(\text{Zn } 2p_{3/2})=1/2$ [47].

En la Fig. 4.2 se presentan los espectros XPS de alta resolución de los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p de la película delgada MoZn-10-60-18. Con base en los espectros

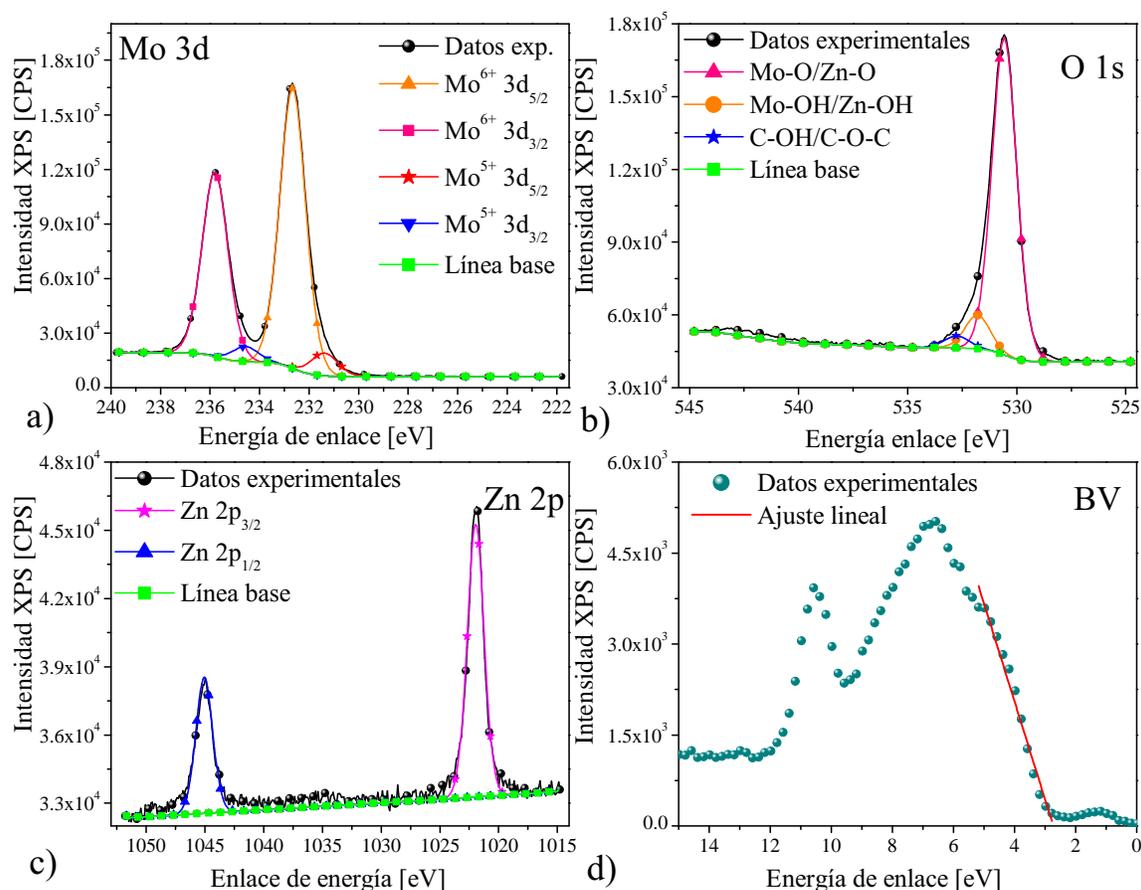


Figura 4.2: Espectros XPS de alta resolución de los estados a) Mo 3d, b) O 1s, c) Zn 2p y d) espectro de la banda de valencia de una película MoZn-10-60-18. Se incluyen las componentes obtenidas mediante deconvolución.

obtenidos, se determinó el porcentaje atómico de los elementos presentes en la superficie de la muestra, siendo estos de 15.43 % para Mo, 43.68 % para O y 1.2 % para Zn. En la Fig. 4.2.a se muestra el desdoblamiento espín-orbita del orbital Mo 3d; en este caso, fue necesario ajustar dos dobletes, cada uno de los cuales corresponde a un estado de oxidación específico. Así, el doblete más intenso está asociado al estado de oxidación Mo⁶⁺, cuyos picos correspondientes a Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2} se encuentran localizados en las energías de enlace de 232.66 eV y 235.8 eV, con una separación de 3.14 eV [40]. Las componentes Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2} del doblete más débil, asociado con el estado de oxidación Mo⁵⁺, tiene energías de enlace de 231.38 eV y 234.57 eV, respectivamente, con una separación de 3.19 eV [40].

Con respecto al espectro XPS de alta resolución del estado O 1s, Fig. 4.2.b, se observan tres picos de deconvolución que corresponden a la formación de distintos enlaces del oxígeno con otros elementos presentes en la superficie de la muestra. El pico más intenso, localizado en una energía de enlace de 530.57 eV, se asigna a los enlaces metal-oxígeno (Mo-O y Zn-O). Un segundo pico más débil se encuentra en 531.8 eV, indicando la formación de enlaces Mo-OH y Zn-OH, atribuibles a la presencia de moléculas de H₂O adsorbidas en la superficie de la película delgada [61]. El siguiente pico, aún más débil que los otros, tiene una energía de enlace de 532.75 eV y se atribuye a los enlaces C-OH/C-O-C [39, 48, 46]. Por otro lado, en la Fig. 4.2.c se ilustra la deconvolución del estado Zn 2p, obteniéndose un doblete con los picos Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2} centrados en 1021.95 eV y 1045.06 eV, respectivamente, con una separación de 23.11 eV. Este doblete está asociado con el estado de oxidación Zn⁺², es decir, con el enlace Zn-O [62]. Finalmente, en la Fig. 4.2.d, se exhibe el espectro de la banda de valencia con el que se realizó un análisis para obtener la estructura de banda electrónica de las películas delgadas de MoO₃. La posición del máximo de la banda de valencia, relativo al nivel de Fermi, se calculó mediante una extrapolación lineal de la región de baja energía de enlace de la banda de valencia. El valor determinado, 2.73 eV, concuerda con los valores reportados en la literatura [40].

4.1.1. Películas delgadas de óxidos de Mo-Zn

Ahora proseguimos con el análisis XPS para películas delgadas de óxido de Mo-Zn depositadas bajo distintas condiciones experimentales. Inicialmente, se analizan películas depositadas en atmósferas reactivas con una concentración de Ar/O₂ igual a 82%/18% y, posteriormente, se continúa con las películas depositadas a 94%/6%.

4.1.1.1 Atmósfera reactiva con concentración de Ar/O₂ igual a 82%/18%

4.1.1.1.a *Influencia de la potencia*

Iniciamos con las películas delgadas de óxido de Mo-Zn depositadas con una concentración de gases de Ar/O₂ igual a 82%/18%, a presión constante de 10 mTorr y

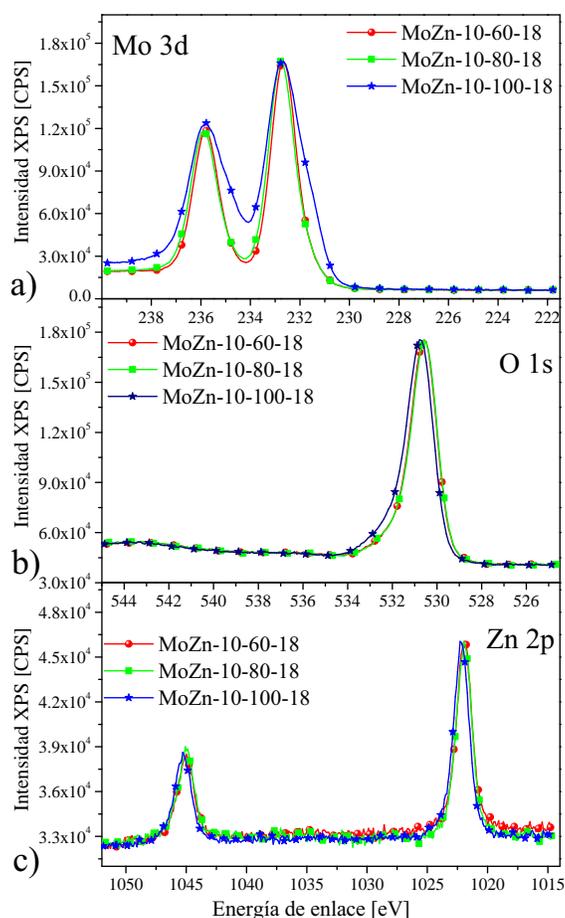


Figura 4.3: Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p. Los espectros corresponden a películas depositadas a una presión de trabajo constante (10 mTorr) y potencia variable, con una concentración de Ar/O₂ igual a 82%/18%.

potencia variable. En la Fig. 4.3 se despliegan los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p. En cada caso se superponen los espectros de películas depositadas a la misma presión y diferente potencia.

En la Fig. 4.3.a se observa que los espectros del estado Mo 3d, para muestras depositadas a 60 y 80 W, son casi similares. Por el contrario, la película depositada a 100 W presenta variaciones en las características de los picos, respecto a las otras dos muestras. En cuanto al estado O 1s, Fig. 4.3.b, los espectros también muestran una ligera variación. Ambas cualidades serán analizadas a continuación. En el caso del estado Zn 2p, Fig. 4.3.c, los espectros presentan gran similitud, por lo que se omitirá el análisis detallado de los mismos.

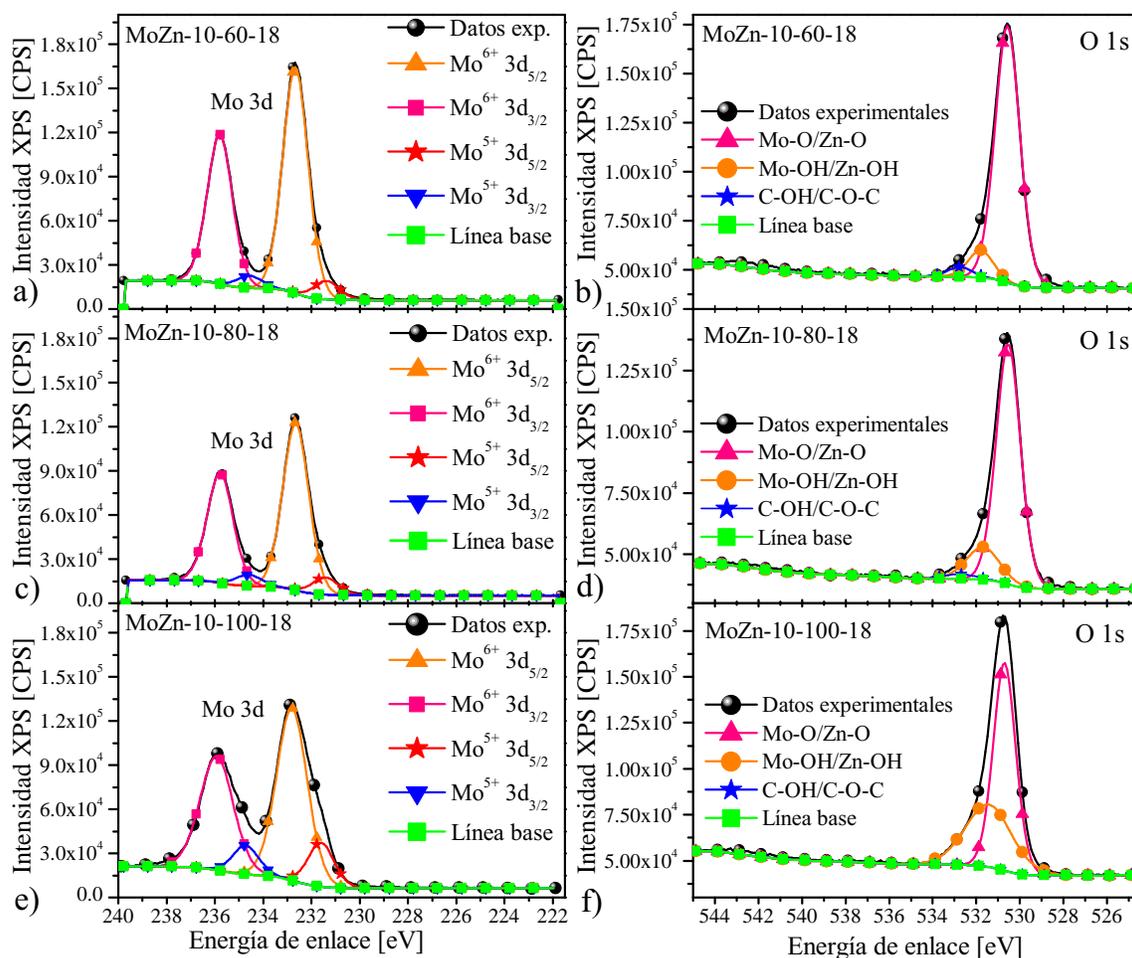


Figura 4.4: Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d y O 1s de películas depositadas a presión constante (10 mTorr), potencia variable y una concentración de Ar/O₂ igual a 82 %/18 %.

En la Fig. 4.4 se presentan los espectros XPS de alta resolución, analizados mediante técnicas de deconvolución, para los estados Mo 3d y O 1s de las películas delgadas depositadas a 10 mTorr y potencias de 60, 80 y 100 W. Los espectros del estado Mo 3d se despliegan respectivamente en las Figs. 4.4 a, c y e. Estos espectros revelaron dos dobletes cada uno, asociados con los estados de oxidación Mo⁶⁺ 3d y Mo⁵⁺ 3d, siendo el primero el más intenso. En la sección 4.1 ya se analizó la muestra MoZn-10-60-18. Por otra parte, para la muestra MoZn-10-80-18, las componentes del doblete más intenso, Mo⁶⁺ 3d_{5/2} y Mo⁶⁺ 3d_{3/2}, se localizaron a las energías de enlace 232.65 y 235.79 eV, respectivamente. Los picos del doblete más débil, Mo⁵⁺ 3d_{5/2} y

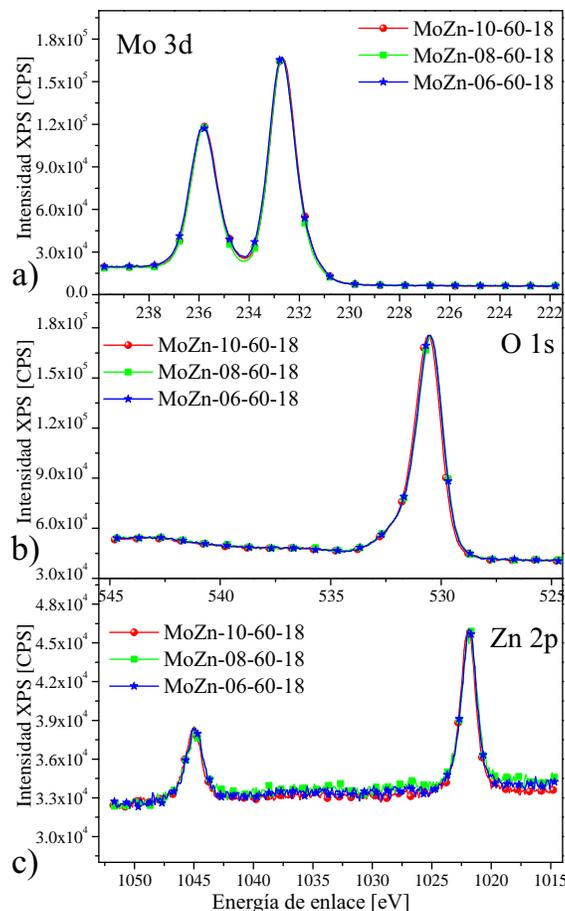


Figura 4.5: Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p. Los espectros corresponden a películas depositadas a una potencia de depósito constante (60 W) y presión variable, con una concentración de Ar/O₂ igual a 82%/18 %.

Mo⁵⁺ 3d_{3/2}, se ubicaron en las energías de enlace 231.42 y 234.6 eV. A su vez, la película Mo-10-100-18 tuvo el doblete más intenso, Mo⁶⁺, en las energías de enlace 232.81 y 235.93 eV, con una separación de 3.12 eV. El doblete más débil, Mo⁵⁺, se determinó en las energías de enlace 231.6 eV y 234.72 eV, con una separación de 3.12 eV.

Como se afirmó anteriormente, los espectros XPS de alta resolución para el estado O 1s presentan tres picos de deconvolución atribuidos a la formación de distintos tipos de enlaces con el oxígeno. Para la muestra depositada a 60W (MoZn-10-60-18), Fig. 4.4.b, el pico más intenso (530.57 eV) se asignó a enlaces oxígeno-metal (Mo-O y Zn-O). Un segundo pico, relacionado con la formación de enlaces Mo-OH y Zn-OH, se

posicionó en la energía de enlace 531.8 eV. El tercer pico, con una energía de enlace de 532.75 eV, se atribuye a enlaces C-OH/C-O-C. Las muestras depositadas a 80 W y 100 W también presentaron estos tres tipos de enlaces; sin embargo, la intensidad del pico asociado a los enlaces C-OH/C-O-C disminuyó al aumentar la potencia de pulverización catódica a 80 W, desapareciendo al alcanzar la potencia de 100 W. Lo contrario ocurrió para los enlaces atribuidos a las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las películas, pues los picos asociados a los enlaces Mo-OH y Zn-OH aumentaron su intensidad progresivamente (Figs. 4.4d y f).

5.1.1.1.b Influencia de la presión

Los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p de las películas depositadas a una potencia de depósito constante (60 W) y presión variable se ilustran en la Fig. 4.5. Los espectros de alta resolución de los niveles Mo 3d y Zn 2p para las películas depositadas a 60 W presentan dobletes bien definidos cuyas componentes corresponden a los estados Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2}, por un lado, y a Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2}, por el otro. De manera general, puede notarse que los espectros para los niveles Mo 3d, O 1s y Zn 2p presentan una gran similitud entre ellos. En la Tabla 4.1 se muestran las energías de enlace para los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p.

Nombre	Energía de enlace		
	MoZn-10-60-18	MoZn-08-60-18	MoZn-06-60-18
Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	232.68	232.59	232.62
Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	235.83	235.74	235.78
Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	232.13	231.92	232.11
Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	235.18	234.97	235.16
O1s (Mo-O y Zn-O)	530.57	530.45	530.47
O1s (Mo-OH y Zn-OH)	531.80	531.40	531.11
O1s (C-OH y C-O-C)	532.75	532.66	532.53
Zn 2p _{3/2}	1021.95	1021.84	1021.87
Zn 2p _{1/2}	1045.06	1044.94	1044.94

Tabla 4.1: Energías de enlace de las componentes de los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p para películas delgadas de óxidos de Mo-Zn depositadas a 60 W y presión variable, con una concentración de Ar/O₂ igual a 82%/18%.

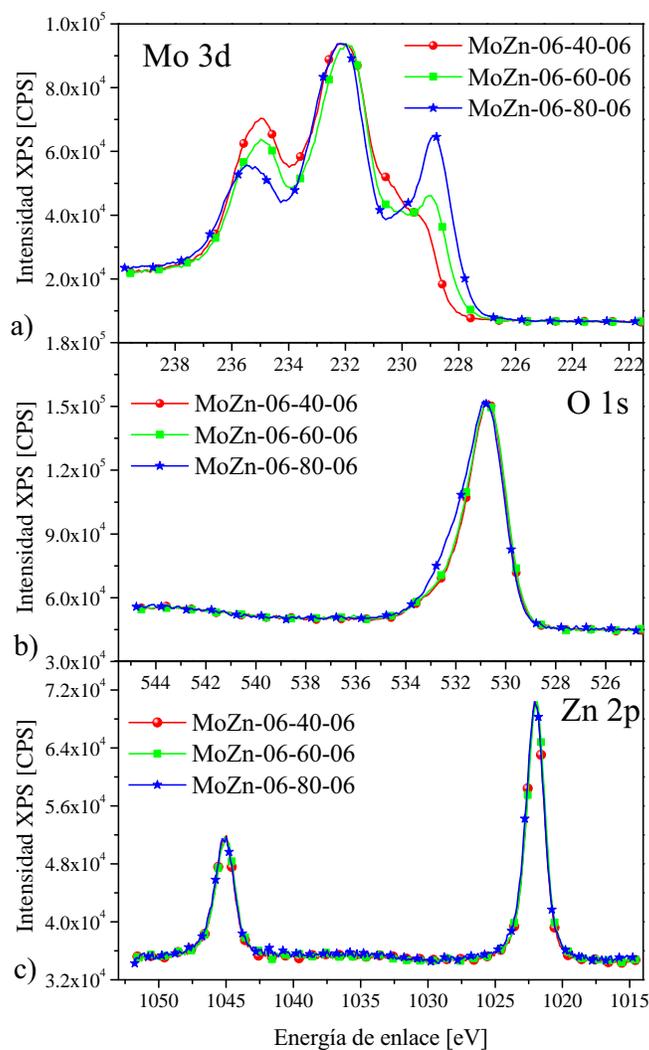


Figura 4.6: Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p. Los espectros corresponden a películas depositadas a una presión de trabajo constante (6 mTorr) y potencia variable, con una concentración de Ar/O₂ igual a 94%/6%.

4.1.1.2 Atmósfera reactiva con concentración de Ar/O₂ igual a 94%/6%

4.1.1.2.a Influencia de la potencia

En esta sección se describen las películas de óxido de Mo-Zn depositadas en una atmósfera reactiva con una concentración de Ar/O₂ diferente, específicamente, 94%/6%. En la Fig. 4.6.a se ilustran los espectros XPS de alta resolución para el estado Mo 3d. En particular, la muestra MoZn-06-40-06 exhibe dos picos pronunciados, alrededor de 235 y 232 eV, así como un hombro cerca de 229 eV. Algo semejante

sucede para las muestras MoZn-06-60-06 y MoZn-06-80-06, observándose la presencia de un tercer pico aún más intenso y con un ligero desplazamiento a bajas energías (228.9 eV).

Estos resultados se analizarán a continuación en mayor detalle para determinar los estados de oxidación del Mo presente en las muestras, así como la evolución de los mismos conforme aumenta la potencia de depósito. El perfil del espectro del estado O 1s, Fig. 4.6.b, cambia ligeramente en la región de 531.0 a 533.5 eV conforme aumenta la potencia de depósito. Este resultado también será analizado enseguida. Por su parte, los espectros del estado Zn 2p, Fig. 4.6.c, presentan una gran similitud, por lo que no se profundizará en su análisis.

En las Figs. 4.7.a, c y e se muestran los espectros XPS de alta resolución del estado Mo 3d para las respectivas muestras de óxido de Mo-Zn depositadas a 6 mTorr y 40, 60 y 80 W. Estos espectros presentan el característico desdoblamiento espín-órbita de los orbitales Mo 3d. En primer lugar, la muestra MoZn-06-40-06 reveló no sólo los dobletes identificados con Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺, sino también un doblete asociado al estado de oxidación Mo⁴⁺, Fig. 4.7.a. El doblete Mo⁶⁺ 3d_{5/2} y Mo⁶⁺ 3d_{3/2} se ubicó en 232.30 y 235.35 eV, respectivamente, en tanto que el doblete más intenso, con componentes Mo⁵⁺ 3d_{5/2} y Mo⁵⁺ 3d_{3/2}, se centró en 231.51 y 234.84 eV, respectivamente; el doblete más débil, asignado a Mo⁴⁺ 3d_{5/2} y Mo⁴⁺ 3d_{3/2}, se localizó en 229.57 y 232.71 eV, respectivamente [46]. Como se mostrará posteriormente, la energía de la banda prohibida de este material fue cercana a 2.63 eV, por lo que es un óxido semiconductor. En segundo lugar, las películas depositadas a 60W (MoZn-06-60-06) también exhibieron los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺, pero en este caso los estados de oxidación Mo⁴⁺ alcanzaron una mayor intensidad que los estados Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺, Fig. 4.7.b. Las componentes Mo⁶⁺ 3d_{5/2} y Mo⁶⁺ 3d_{3/2} se ubicaron en 232.30 y 235.35 eV, respectivamente; las componentes Mo⁵⁺ 3d_{5/2} y Mo⁵⁺ 3d_{3/2} en 231.51 y 234.86 eV, respectivamente, y las componentes Mo⁴⁺ 3d_{5/2} y Mo⁴⁺ 3d_{3/2} se ubicaron en 229.18 y 232.38 eV, respectivamente. En este caso, la energía de la banda prohibida disminuyó a 2.27 eV. En tercer lugar, las películas depositadas a 80W (MoZn-06-80-06) exhibieron los mismos estados de oxidación que las muestras anteriores, Fig. 4.7.c.

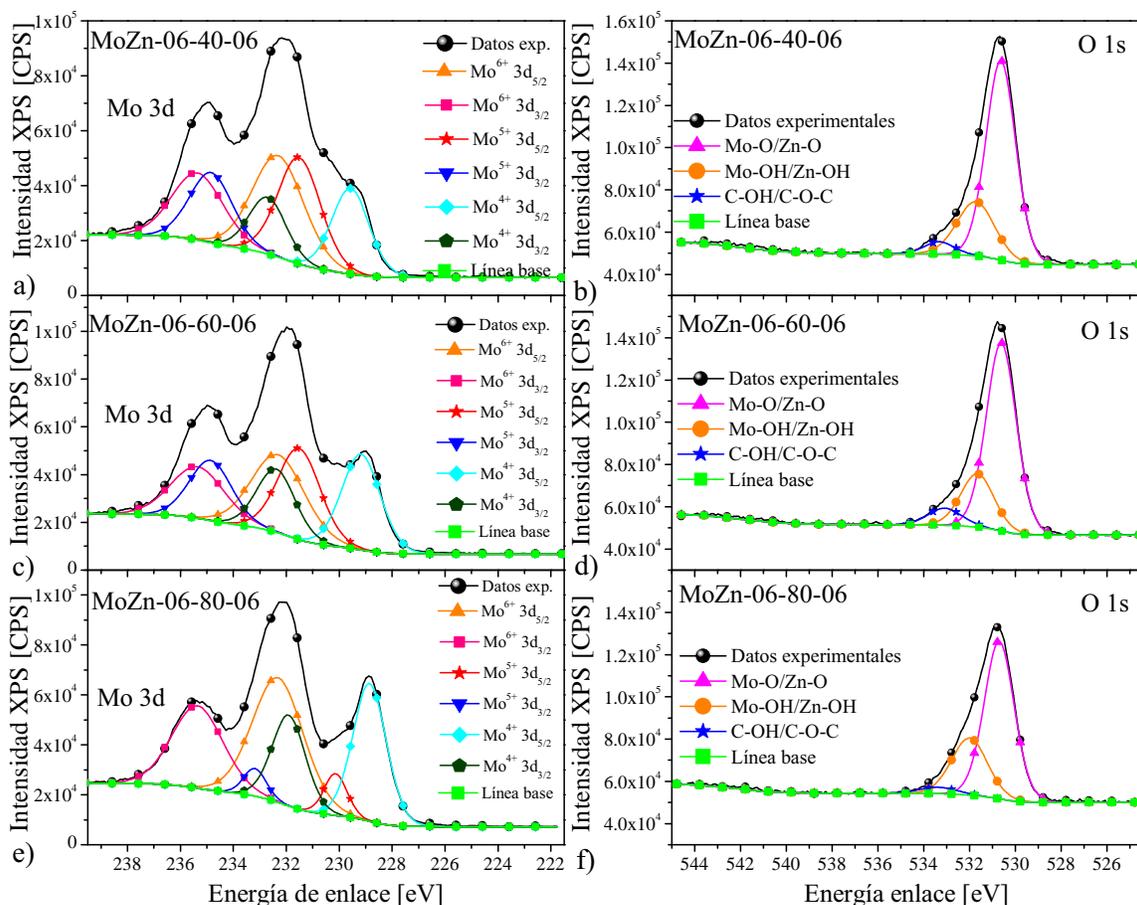


Figura 4.7: Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d y O 1s de películas depositadas a presión constante (6 mTorr), potencia variable y una concentración de Ar/O₂ igual a 94 %/6 %.

No obstante, los estados de oxidación Mo⁴⁺ se acentuaron aún más. Así, las componentes Mo⁶⁺ 3d_{5/2} y Mo⁶⁺ 3d_{3/2} se ubicaron en 232.30 y 235.35 eV, respectivamente; las componentes Mo⁵⁺ 3d_{5/2} y Mo⁵⁺ 3d_{3/2} en 230.13 y 233.18 eV, respectivamente, y, por último, las componentes Mo⁴⁺ se ubicaron en las energías de enlace 228.85 eV para Mo⁴⁺ 3d_{5/2} y 231.9 eV para Mo⁴⁺ 3d_{3/2}. La energía de la banda prohibida continuó disminuyendo .78 eV. Por lo anterior, se infiere la coexistencia de las fases MoO₃, MoO_{3-x} (Magnéli) y MoO₂, siendo ésta última la más abundante conforme la potencia de pulverización catódica se incrementa. Este resultado prueba la influencia de la potencia de depósito en la química superficial de las películas [46].

Los espectros XPS de alta resolución de los estados O 1s de estas muestras se ilustran en la Fig. 4.7.b, d y f para las potencias 40, 60 y 80 W, respectivamente. La

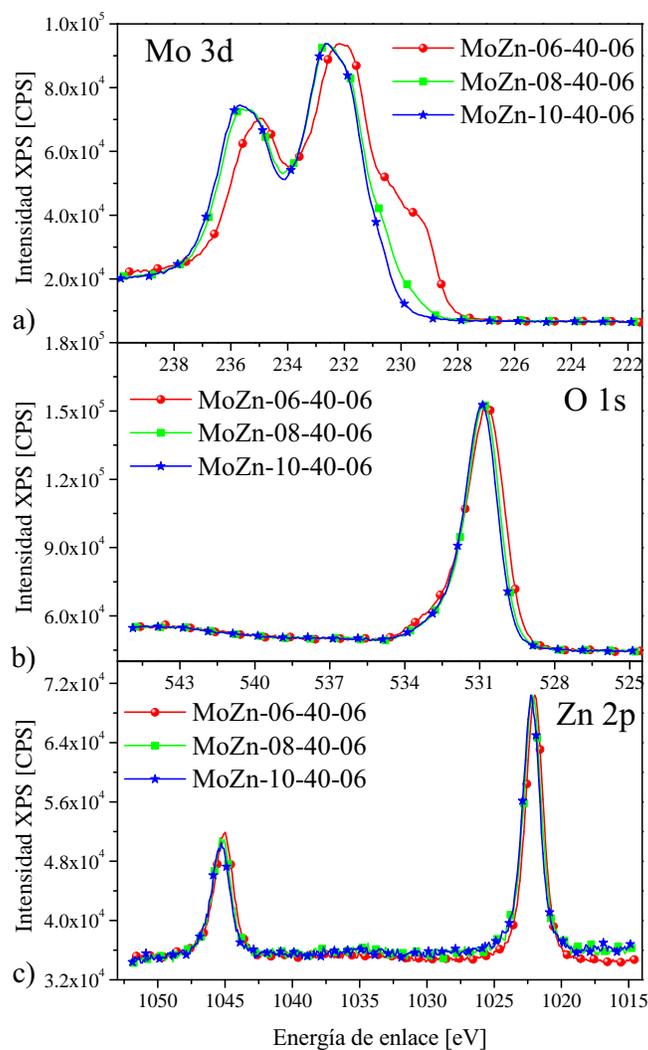


Figura 4.8: Comparación de los espectros XPS de alta resolución para los estados a) Mo 3d, b) O 1s y c) Zn 2p, para películas depositadas a potencia constante (40W) y presión variable, con una concentración de Ar/O₂ igual a 94%/6%.

componente más intensa se identifica con los enlaces oxígeno-metal (Mo-O y Zn-O). El siguiente pico débil se asigna a la formación de enlaces Mo-OH y Zn-OH, mientras la componente más débil resulta de los enlaces C-O-C y C-OH.

4.1.1.2.b Influencia de la presión

Los espectros XPS de alta resolución de las películas depositadas a una potencia constante (40 W) y presión variable, con la relación de Ar/O₂ igual a 94%/6%, se presentan en la Fig. 4.8. Los espectros del estado Mo 3d, Fig. 4.8a, indican un

Nombre	Energía de enlace		
	MoZn-06-40-18	MoZn-08-40-18	MoZn-10-40-18
Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	232.30	232.44	232.52
Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	235.35	235.58	235.67
Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	231.51	231.01	231.50
Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	234.84	234.36	234.85
Mo ⁴⁺ 3d _{5/2}	229.57	-	-
Mo ⁴⁺ 3d _{3/2}	232.71	-	-
O 1s (Mo-O y Zn-O)	530.63	530.81	530.90
O 1s (Mo-OH)	531.72	532.09	532.13
O 1s (C-OH/C-O-C)	533.32	533.28	533.08
Zn 2p _{3/2}	1022.02	1022.16	1022.25
Zn 2p _{1/2}	1045.11	1045.27	1045.35

Tabla 4.2: Energías de enlace de las componentes de los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p para películas delgadas de óxidos de Mo-Zn depositadas a 40 W, presión variable y una concentración de Ar/O₂ igual a 94%/6%.

ligero desplazamiento a altas energías a medida que la presión de trabajo aumenta. Adicionalmente, como ya se mencionó, la muestra MoZn-06-40-06 exhibe un hombro cerca de 229 eV, mismo que disminuye conforme la presión de trabajo se incrementa, contrario a lo que ocurre con la potencia. Los espectros del estado O 1s para las muestras depositadas a 40 W presentan gran similitud, con excepción de un leve corrimiento hacia altas energías a medida que la presión de trabajo aumenta, Fig. 4.8b. Las componentes de los estados Mo 3d y O 1s se analizarán a continuación. Por último, los espectros de los estados Zn 2p en general no presentan un cambio notorio, por lo que el análisis de estos espectros será omitido (ver Fig. 4.8c).

Proseguimos con el análisis de los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d y O 1s de estas películas, utilizando técnicas de deconvolución, recordando que la muestra MoZn-06-40-06 ya fue analizada en la sección anterior (ver Fig. 4.9a). En cuanto a las muestras depositadas a 8 y 10 mTorr, los espectros del orbital Mo 3d revelaron solamente dos dobletes asociados a los estados de oxidación Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺ (Figs. 4.9c y e). En la Tabla 4.2 se mencionan los valores de la energía de enlace para los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p. A partir de estos valores, se prestó atención especial a la evolución del estado de oxidación Mo⁶⁺, ya que éste presentó los cambios más notorios, aumentando su intensidad a medida que la presión de trabajo creció. En

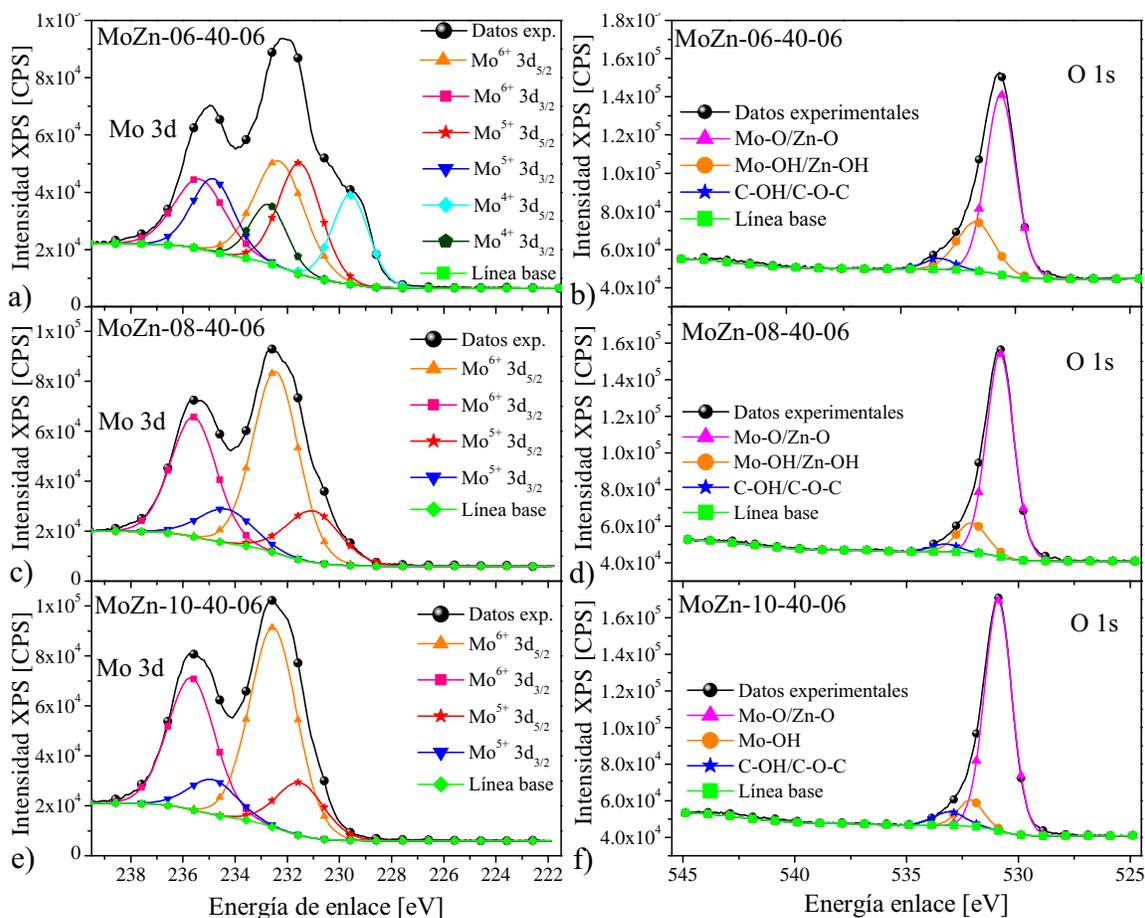


Figura 4.9: Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para los estados Mo 3d y O 1s de películas depositadas a potencia constante (40 W), presión variable y una concentración de Ar/O₂ igual a 94%/6%.

cuanto al estado de oxidación Mo⁵⁺, se observó un comportamiento opuesto, ya que su intensidad decreció con el incremento de la presión. En general, la muestra MoZn-06-40-06 presentó la coexistencia de las fases MoO₃, MoO_{3-x} (Magnéli) y MoO₂, mientras que las muestras MoZn-08-40-06 y MoZn-10-40-06 solo presentaron las fases MoO₃ y MoO_{3-x}.

Como se distingue en las Figs. 4.9b, d y f, los espectros del estado O 1s se deconvolucionaron en tres componentes asociadas con los tipos de enlaces mencionados anteriormente. En general, las componentes asociadas a los enlaces Mo-O y Zn-O, así como a C-OH y C-O-C, aumentaron su intensidad a medida que la presión de trabajo creció. Por otro lado, las componentes asociadas a los enlaces Mo-OH y Zn-OH disminuyeron su intensidad con la presión de depósito.

4.1.1.3. Influencia del experimento electrocrómico

En esta tesis también se analizó el efecto que tiene un experimento electrocrómico convencional sobre la química superficial de las películas de óxido de Mo-Zn. Para ello, se analizaron las películas MoZn-10-60-18 y MoZn-10-40-06, a las que se caracterizó antes y después de ser sometidas a sus respectivos experimentos electrocrómicos. Nótese que estas muestras corresponden a las dos atmósferas reactivas investigadas.

4.1.1.3.a Oxido de Mo-Zn depositado en Ar/O₂ : 82%/18%

En la Fig. 4.10 se presentan los espectros de los estados Mo3d, O1s y Zn2p de la película control, MoZn-10-60-18 (sin tratamiento electrocrómico, panel izquierdo), y de esta película después de ser sometida al tratamiento electrocrómico, MoZn-10-60-18-EC (panel derecho).

Notamos primero que ambas películas presentan los dobletes asociados a los estados de oxidación Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺. La principal diferencia entre ellas es que la intensidad de los picos Mo⁵⁺ es ligeramente mayor para la muestra MoZn-10-60-18-EC. En la Tabla 4.3 se presentan las energías de enlace de los estados Mo 3d, O1s y Zn 2p.

Por otro lado, el espectro del estado O 1s se deconvolucionó en tres componentes asociadas con los diferentes tipos de enlaces ya descritos en secciones anteriores. En particular, se distingue un claro aumento de los enlaces Mo-OH y C-OH/C-O-C des-

Nombre	Energía de enlace	
	MoZn-10-60-18	MoZn-10-60-18-EC
Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	232.66	232.7
Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	235.8	235.84
Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	231.38	231.41
Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	234.57	234.6
O 1s (Mo-O y Zn-O)	530.57	530.49
O 1s (Mo-OH/Zn-OH)	531.8	531.22
O 1s (C-OH/C-O-C)	532.75	533.05
Zn 2p _{3/2}	1021.95	1021.89
Zn 2p _{1/2}	1045.06	1044.99

Tabla 4.3: Energías de enlace de los estados de oxidación del Mo 3d, O 1s y Zn 2p para la muestra MoZn-10-60-18 antes y después del experimento electrocrómico.

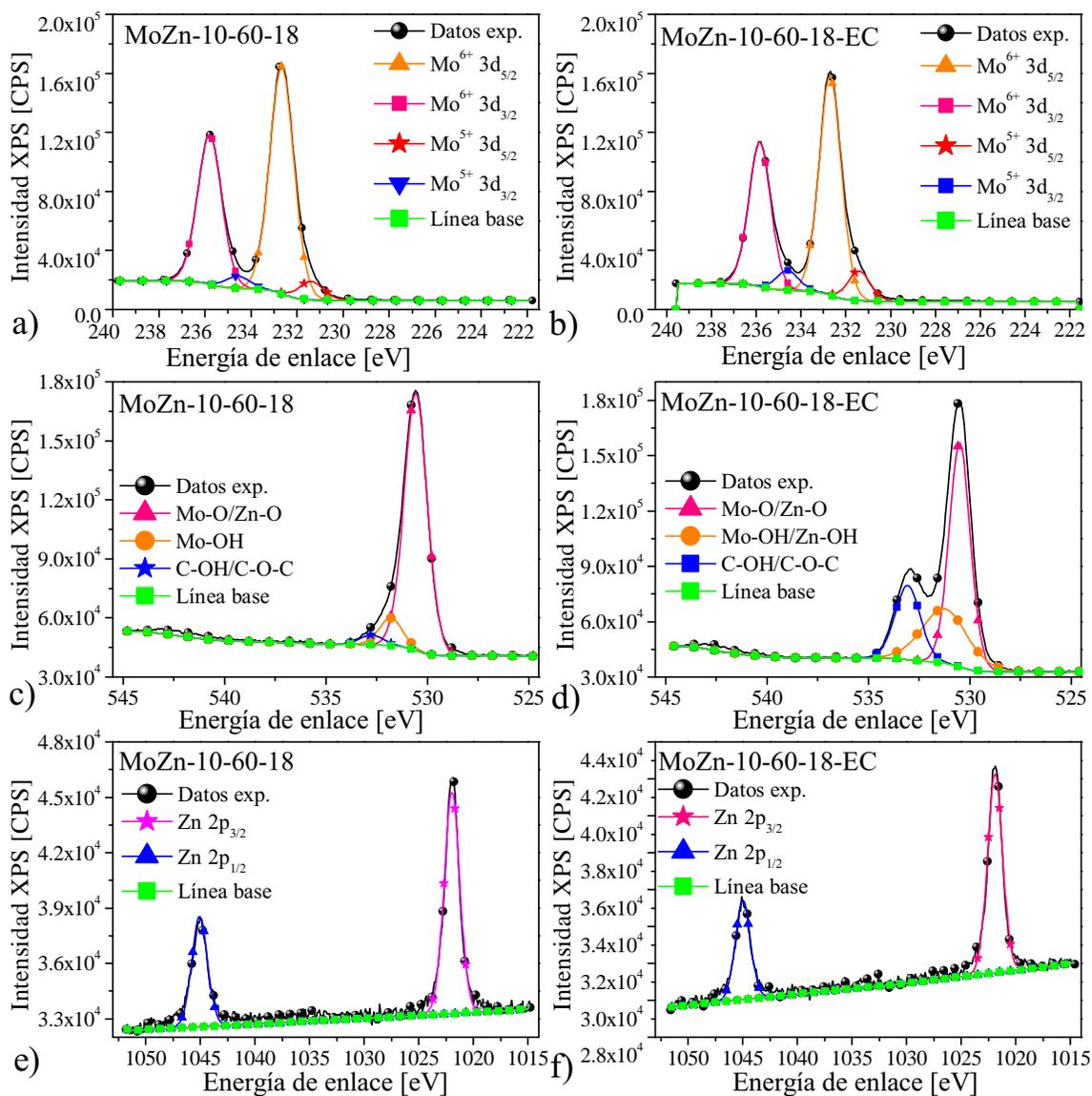


Figura 4.10: Comparación de los espectros XPS de alta resolución de los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p para la muestra MoZn-10-60-18, antes y después del tratamiento electrocrómico.

pués de realizar el experimento electrocrómico. Esto podría explicarse por el hecho de que, producto de la intercalación de iones H⁺, suele ocurrir que estos no se extraen totalmente de la película, conduciendo a un incremento en la presencia de los enlaces mencionados después del experimento. En el caso de Zn 2p, no se observa algún cambio notable después del experimento electrocrómico.

4.1.1.3.b *Oxido de Mo-Zn depositado en Ar/O₂ : 94%/6%*

Por último, se presenta una comparación entre los espectros XPS de las películas MoZn-10-40-06 y MoZn-10-40-06-EC, con el fin de investigar la influencia del experimento electrocrómico. En la Fig. 4.11 se despliegan los espectros Mo3d, O1s y Zn2p de las muestras previa (panel izquierdo) y posteriormente al tratamiento electrocrómico (panel derecho). En la tabla 4.4 se presentan las energías de enlace de los estados mencionados.

En este caso, las películas delgadas también presentan los dobletes asociados a los estados de oxidación, Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺, para el estado Mo 3d; sin embargo, la película expuesta al experimento electrocrómico exhibe un tercer doblete, asociado con el estado de oxidación Mo⁴⁺. Además, se observa que la intensidad de los picos Mo⁵⁺ 3d_{5/2} y Mo⁵⁺ 3d_{3/2} se intensifica después de que una muestra es sometida a un experimento electrocrómico (MoZn-10-40-06-EC).

Nombre	Energía de enlace	
	MoZn-10-40-06	MoZn-10-40-06-EC
Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	232.52	232.7
Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	235.67	235.84
Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	231.5	231.41
Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	234.85	234.6
O 1s (Mo-O y Zn-O)	530.9	530.49
O 1s (Mo-OH/Zn-OH)	531.13	531.22
O 1s (C-OH/C-O-C)	532.08	533.05
Zn 2p _{3/2}	1022.25	1021.89
Zn 2p _{1/2}	1045.35	1044.99

Tabla 4.4: Energías de enlace de los estados de oxidación del Mo 3d, O 1s y Zn 2p para la muestra MoZn-10-40-06 antes y después del experimento electrocrómico.

4.2. Respuesta electrocrómica

La caracterización de las propiedades electrocrómicas se realizó mediante la aplicación simultánea de las técnicas de voltametría cíclica y espectrofotometría UV-Vis. Por un lado, la voltametría cíclica permite conocer la capacidad de inserción y ex-

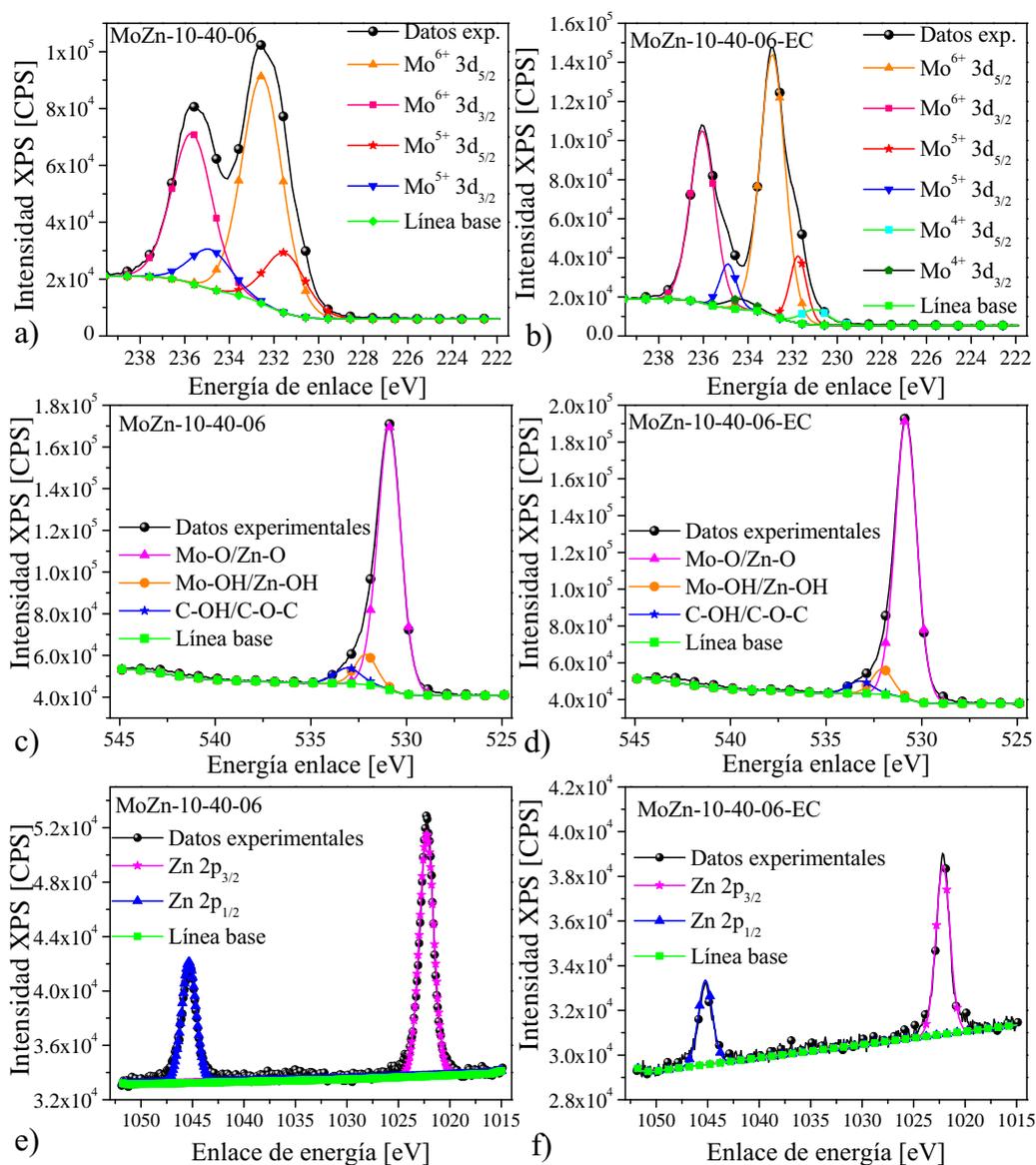


Figura 4.11: Comparación de los espectros XPS de alta resolución de los estados Mo 3d, O 1s y Zn 2p para la muestra MoZn-10-40-06, antes y después del tratamiento electrocrómico.

tracción de iones de una película delgada, ante la aplicación de un voltaje, y, por otro lado, la espectrofotometría UV-Vis permite determinar los cambios ópticos, como resultado de dicha inserción y extracción de iones.

En general, los experimentos electrocrómicos se realizaron durante 20 ciclos. En primer lugar, se presenta una explicación detallada del procedimiento típico para obtener la eficiencia de coloración de una película delgada de óxido de molibdeno.

En segundo lugar, se analiza la respuesta electrocrómica para películas delgadas de óxido de molibdeno depositadas en una atmósfera de Ar/O₂ con una concentración de 94%/6%. En tercer lugar, se presentan los resultados obtenidos para las películas delgadas de óxido de molibdeno-zinc, con una concentración de Ar/O₂ de 94%/6%. Por último, se discuten los resultados correspondientes a las películas de óxido de molibdeno-zinc, depositadas en una atmósfera con concentración de Ar/O₂ de 82%/18%.

4.2.1. Evaluación de la eficiencia de coloración

En esta sección se describe de manera detallada un experimento electrocrómico típico. Se analizan los resultados obtenidos por voltametría cíclica y espectroscopía UV-Vis de una muestra de óxido de molibdeno depositada a 6 mTorr, 40 W y en una atmósfera reactiva con una relación de gases Ar/O₂ de 94%/6% (muestra Mo-06-40-06). La evaluación de la eficiencia de coloración (CE) se realiza durante 20 ciclos. En particular, las propiedades ópticas se analizan a partir del valor de la transmitancia en la longitud de onda $\lambda = 550$ nm.

4.2.1.1. Caracterización eléctrica: Voltametría cíclica

Para este experimento, la ventana de potencial seleccionada fue de -0.6 a 0.8 V *vs* Ag/AgCl, con una tasa de barrido de 10 mV/s. En la Fig. 4.12 se muestra el potencial aplicado en función del tiempo, para el primer ciclo. Para un experimento de CV típico, primero se necesita medir el potencial a circuito abierto, OCV, que es el valor del potencial donde la corriente es cero y el cual se utiliza como potencial inicial. Para la muestra Mo-06-40-06, se midió un valor de 397 mV para el potencial OCV. A partir de ahí, el potencial aplicado disminuyó hasta alcanzar el valor mínimo de -0.6 V (potencial de vértice negativo), donde el potencial fue invertido, aumentando hasta alcanzar un valor máximo de 0.8 V (potencial de vértice positivo). En ese punto, el potencial aplicado se invirtió nuevamente, disminuyendo hasta alcanzar el valor del potencial OCV, donde se completó el primer ciclo.

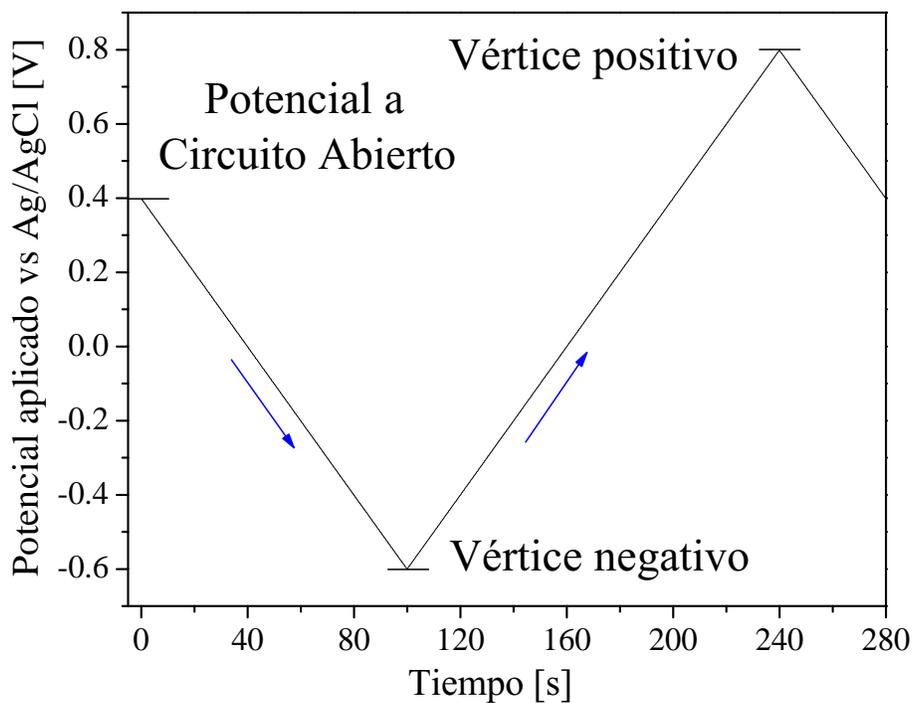


Figura 4.12: Potencial aplicado *vs* Ag/AgCl en función del tiempo, en un experimento típico de CV, para la película delgada Mo-06-40-06.

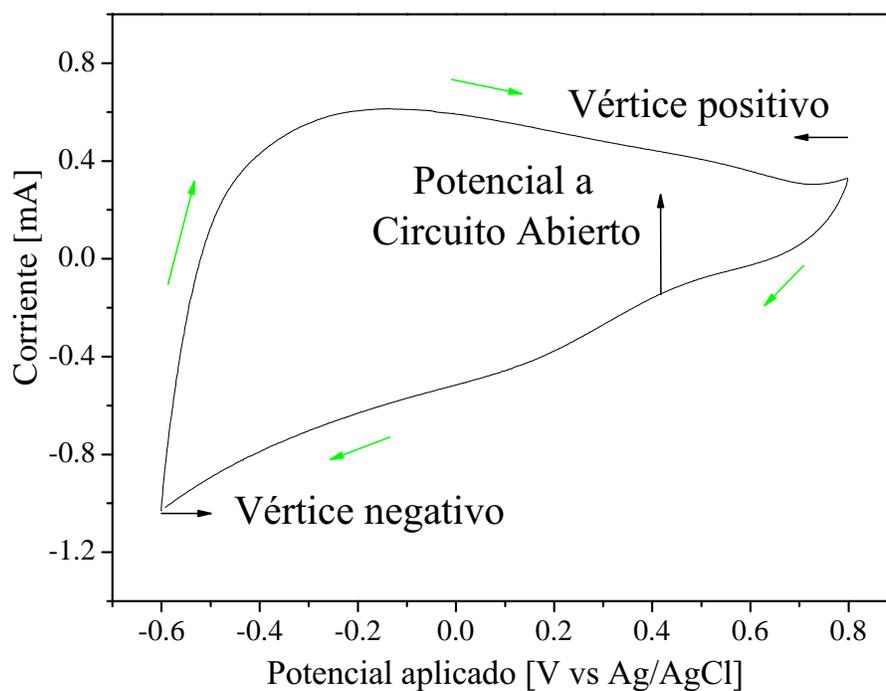


Figura 4.13: Voltagrama típico de un experimento de CV para la película delgada Mo-06-40-06.

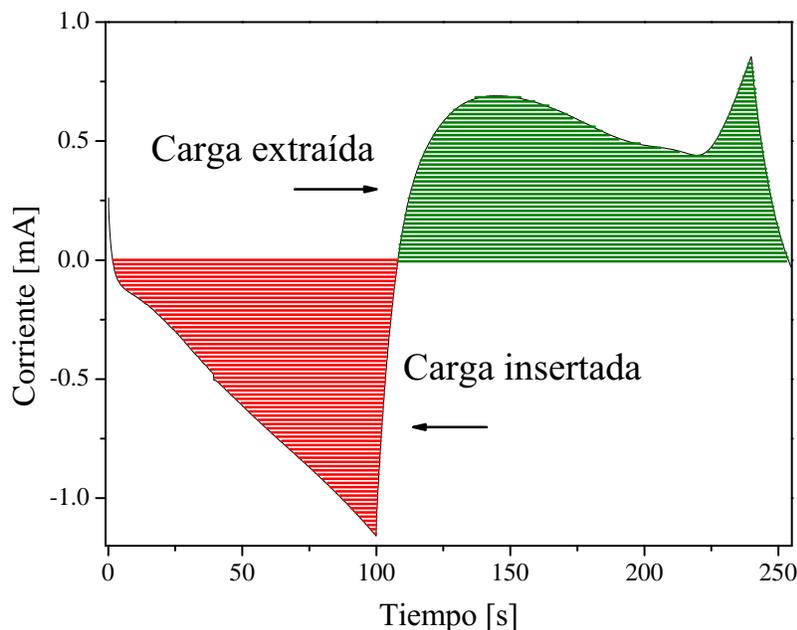


Figura 4.14: Corriente insertada y extraída *vs* tiempo para la película delgada Mo-06-40-06. El área bajo la curva indica la carga insertada y extraída.

A continuación, se analizó el comportamiento de la corriente eléctrica en función del potencial aplicado, el cual se representa en la Fig. 4.13 para el primer ciclo. En este caso, la corriente eléctrica, que fluye desde el contra electrodo (electrodo de Pt) al electrodo de trabajo (película de Mo), aumentó negativamente conforme el potencial aplicado disminuyó desde el potencial inicial OCV, alcanzando un valor mínimo de -1.16 mA en el vértice de potencial negativo (-0.6 V *vs* Ag/AgCl). Enseguida, el potencial aplicado fue invertido y la corriente eléctrica disminuyó su magnitud, alcanzando el cero aproximadamente en -0.52 V *vs* Ag/AgCl. Desde este voltaje, la corriente adquirió valores positivos, alcanzando un valor máximo de 0.68 mA (pico anódico) en el potencial aplicado de -0.16 V *vs* Ag/AgCl. Posteriormente, la corriente eléctrica disminuyó y luego volvió a aumentar, hasta que el potencial de vértice positivo fue alcanzado (en 0.8 V *vs* Ag/AgCl). Por último, el potencial aplicado fue nuevamente invertido y la corriente disminuyó hasta llegar al potencial OCV, donde la corriente es cero. Es importante remarcar que cuando la corriente adquiere valores positivos (negativos) se extraen (insertan) electrones de la película delgada, es decir, la película delgada despliega una coloración catódica.

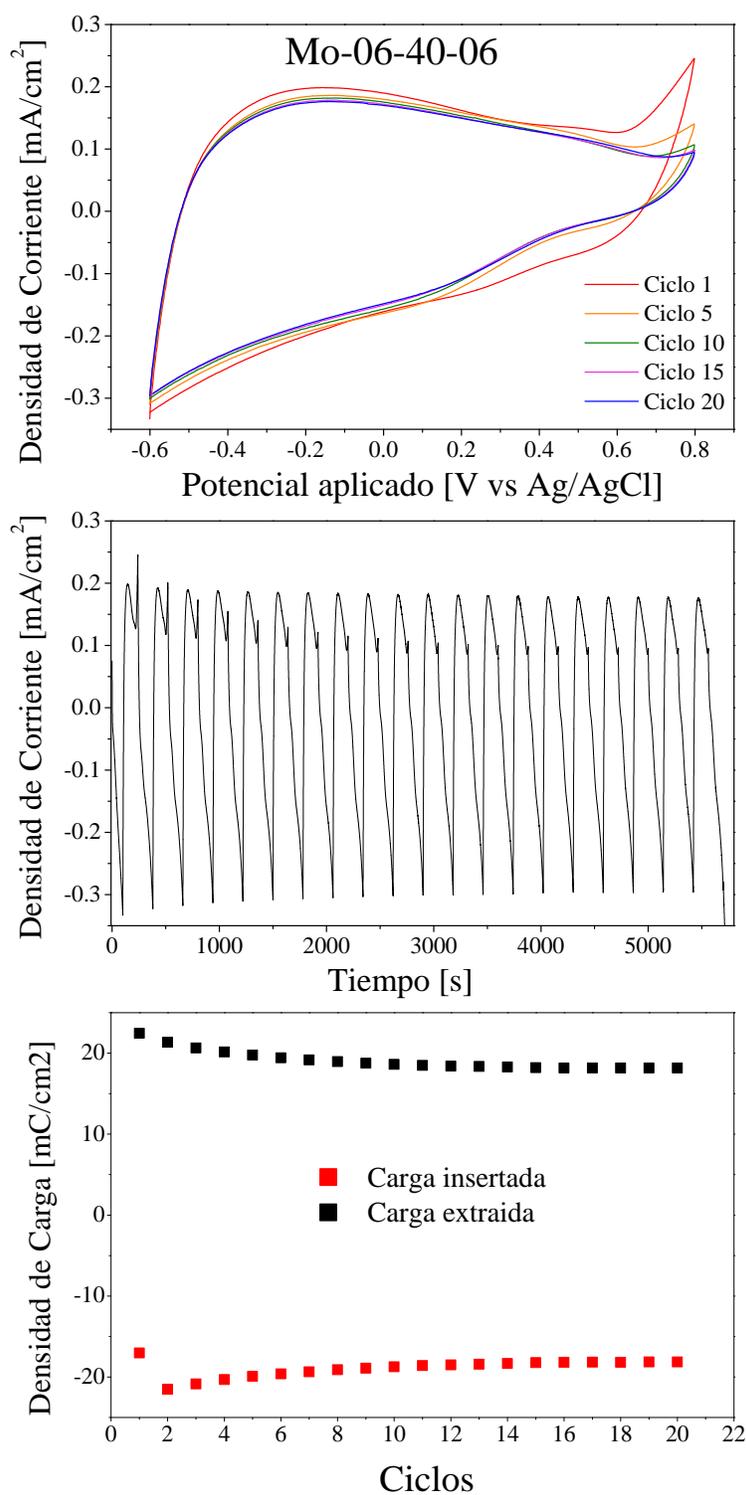


Figura 4.15: Propiedades eléctricas de un experimento de CV para la muestra Mo-06-40-06: a) Voltagramas para ciclos seleccionados, b) densidad de corriente en función del tiempo y c) densidad de carga en función del ciclo.

A partir de estos resultados, podemos realizar el análisis de la corriente en función del tiempo, Fig. 4.14. De aquí, puede obtenerse la carga insertada y extraída calculando el área absoluta bajo la curva de corriente negativa (en rojo) y el área absoluta bajo la curva de corriente positiva (en verde), respectivamente. Para este ciclo en particular, Q_{ins} y Q_{ext} fueron -59.22 mC y 78.09 mC, respectivamente, lo que indica que se inserta menos carga de la que se extrae.

Por otro lado, la densidad de corriente, $J(t)$, se obtiene dividiendo la corriente por el área A de la película delgada; para esta muestra, $A = 3.48$ cm². En la Fig. 4.15.a se presentan algunos voltagramas seleccionados, donde se grafica la densidad de corriente en función del potencial aplicado. Se observa además cómo el 1er. ciclo difiere de los demás ciclos, obteniendo un ciclado estable después del 10o. ciclo. En la Fig. 4.15.b, la densidad de corriente se grafica en función del tiempo, de donde posteriormente se integran la corriente anódica y la corriente catódica, por separado, para cada ciclo. El pico de corriente anódica presenta una altura media en 0.198 mA/cm² mientras que para el pico de corriente catódica se encuentra -0.333 mA/cm². Posteriormente, se obtienen la densidad de carga insertada y densidad de carga extraída para cada ciclo, Fig 4.15.c. Como ejemplo, la densidad de carga insertada fue $Q_{ins}/A = -17.029$ mC/cm² y la densidad de carga extraída fue $Q_{ext}/A = 22.45$ mC/cm², en el primer ciclo.

4.2.1.2. Caracterización óptica: Espectroscopía UV-Vis

La evolución de la transmitancia óptica durante el primer ciclo de un experimento electrocrómico se presenta en la Fig. 4.16.a. Se observa que la evolución de la transmitancia depende de la longitud de onda. Comúnmente, se analiza la evolución de la transmitancia a una sola longitud de onda, específicamente a 550 nm (línea roja). El espectro de transmitancia en color azul indica el primer estado coloreado, obtenido al insertar la carga $Q_{ins} = -59.22$ mC. Posteriormente, la transmitancia aumenta continuamente hasta llegar al primer estado blanqueado, identificado por el espectro de transmitancia en color rojo; en este caso, la carga extraída fue $Q_{ext} = 78.09$ mC. La dirección de la evolución de los espectros se indica con la flecha negra. En la Fig. 4.16.b se ilustra la evolución temporal de la transmitancia a 550 nm.

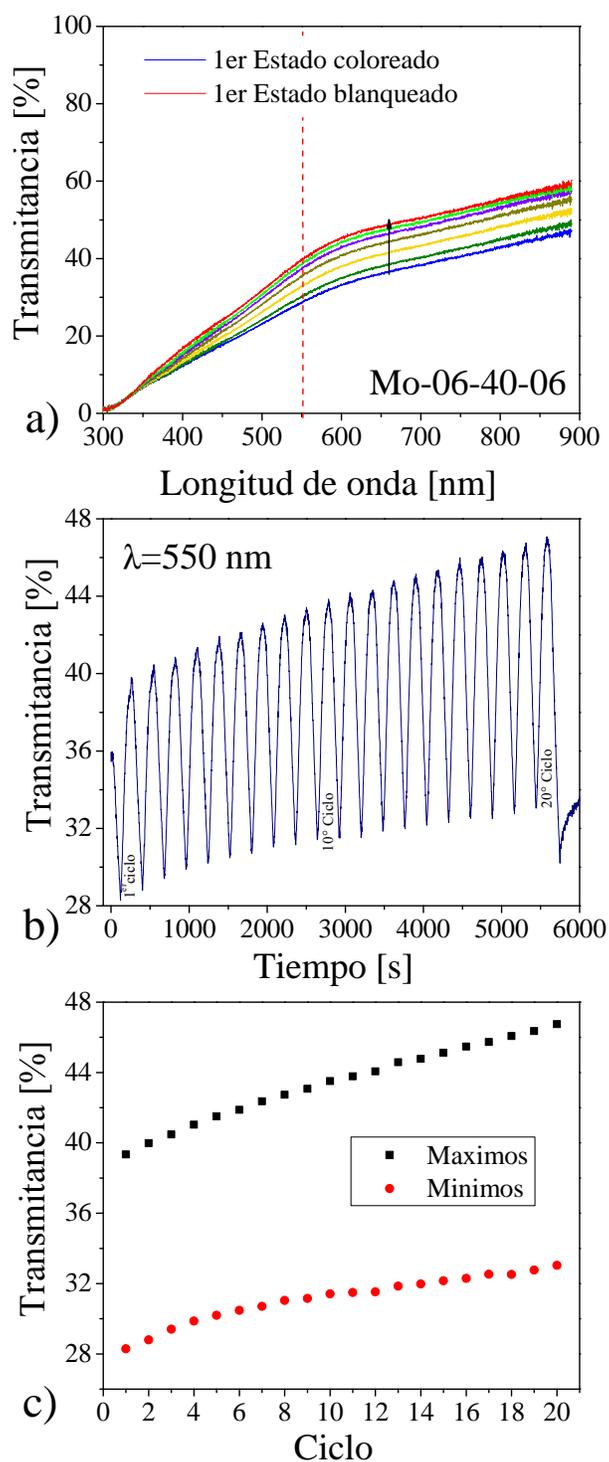


Figura 4.16: Propiedades ópticas de un experimento electrocrómico para la muestra Mo-06-40-06: a) Evolución del espectro de transmitancia indicando el 1er. estado coloreado y el 1er. estado blanqueado, b) evolución de la transmitancia a 550 nm y c) máximo y mínimo de la transmitancia a 550 nm *vs* ciclo.

Se puede observar cómo las posiciones de los picos máximos y mínimos de transmitancia van aumentando conforme aumenta el tiempo. A partir de esta gráfica se obtienen los máximos (T_{max}) y mínimos (T_{min}) de la transmitancia a 550 nm para cada ciclo, Fig. 4.16.c. Nuevamente se distingue el aumento de los máximos y mínimos de transmitancia con el tiempo; por ejemplo, el primer mínimo de la transmitancia a 550 nm tiene un valor de 28.28 %, mientras que el vigésimo mínimo adquiere un valor de 33.03 %, indicando un pequeño aumento en la transmitancia para el estado coloreado. De la misma forma, la modulación óptica tiene un ligero aumento, notando que para el 1er. ciclo se tiene $\Delta O_1 = 11.06 \%$ y para el 20o. ciclo $\Delta O_{20} = 13.71 \%$. Por otro lado, para el 1er. ciclo, el máximo de la transmitancia a 550 nm está en $T_{max} = 39.34 \%$ y para el vigésimo ciclo, el máximo de transmitancia se encuentra en $T_{max} = 46.75 \%$.

4.2.1.3. Energía de la banda prohibida

Antes de examinar la eficiencia de coloración, determinaremos el valor de la banda prohibida de la película delgada Mo-06-40-06, mediante el modelo de Tauc. El espesor de las películas, d , determinado mediante mediciones de perfilometría, fue aproximadamente de 198.7 nm. Los valores de la energía de la banda prohibida, E_g , se obtuvieron a partir de la expresión:

$$(\alpha h\nu d)^{1/2} = K(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

donde α es el coeficiente de absorción óptica, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón incidente y K es una constante. Aquí se consideró que el óxido de molibdeno es un semiconductor de transición indirecta. En la Fig. 4.17 se muestran los resultados del ajuste lineal en el borde de absorción fundamental, que dio como resultado los valores 2.44, 2.49 y 2.51 eV para el estado inicial, 1er. mínimo y 1er. máximo, respectivamente. El recuadro ilustra el espectro de absorbancia correspondiente.

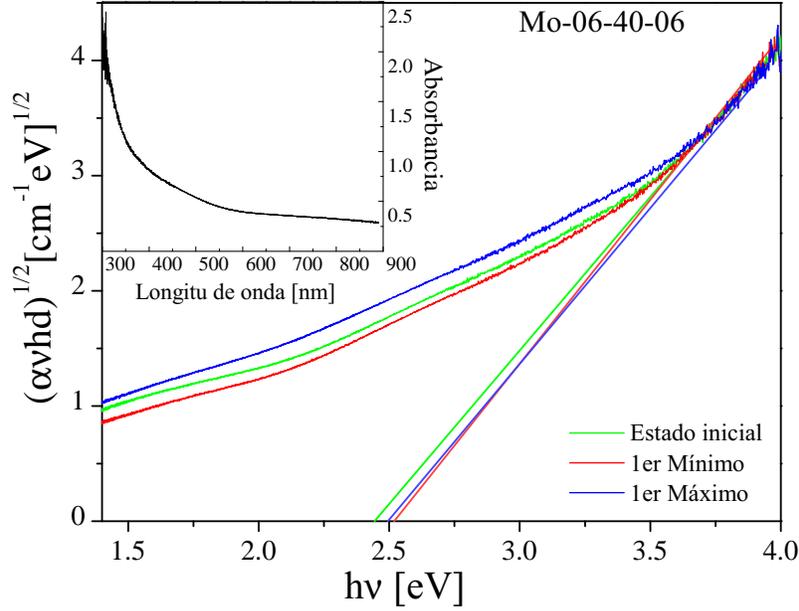


Figura 4.17: Método de Tauc empleado para determinar el valor de la energía de la banda prohibida para una película delgada Mo-06-40-06. Se incluyen los ajustes lineales para las películas en los estados inicial, 1er. mínimo y 1er. máximo de transmitancia. El recuadro despliega el espectro de absorbancia correspondiente.

4.2.1.4. Eficiencia de coloración

Con los resultados anteriores, ahora proseguimos con el cálculo de la eficiencia de coloración para la película Mo-06-40-06. Como se mencionó anteriormente, la respuesta electrocrómica se evalúa mediante la eficiencia de coloración, dada por la Ec. 1.3. Entonces, calculamos la densidad de carga media ΔQ , considerando la diferencia de las densidades de carga insertada y extraída para cada ciclo y dividiendo por 2. Por ejemplo, para el primer ciclo, la densidad de carga media es $\Delta Q = |Q_{ext} - Q_{ins}|/2 = 19.73 \text{ mC/cm}^2$.

Ahora, utilizando $T_{max} = 39.34\%$ y $T_{min} = 28.28\%$ a 550 nm para el primer ciclo, se puede obtener el valor de la eficiencia de coloración:

$$CE = \ln \left| \frac{39.34}{28.28} \right| / (19.73 \text{ mC/cm}^2) = 16.73 \text{ cm}^2/\text{C}$$

La eficiencia de coloración para los demás ciclos se calcula similarmente. Los resultados se muestran en la Fig. 4.18.

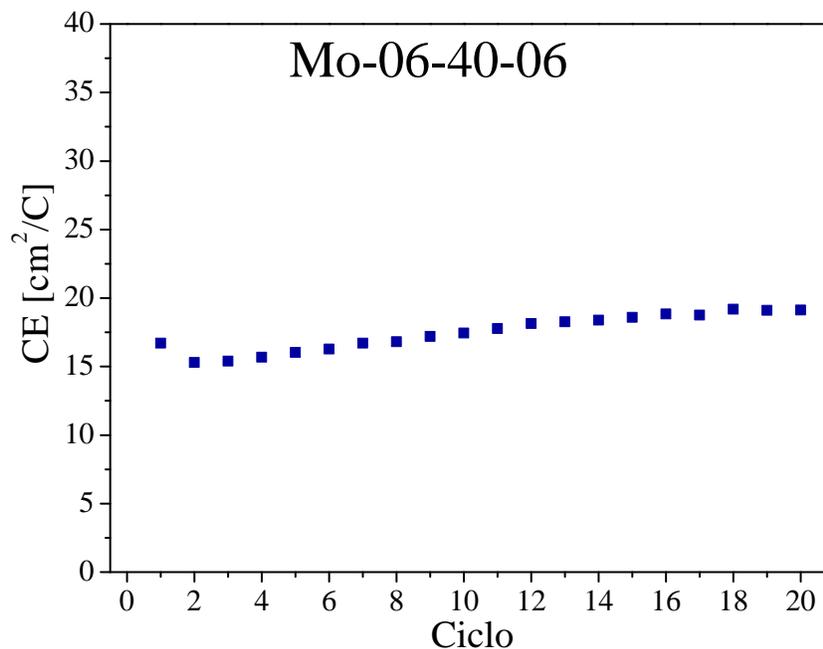


Figura 4.18: Eficiencia de coloración *vs* ciclo para la película delgada Mo-06-40-06.

4.2.2. Óxido de Mo depositado bajo Ar/O₂ : 94%/6%

En esta sección se analiza la influencia que tiene la temperatura de recocido en películas delgadas de óxido de Mo, empleando una solución electrolítica de ácido propiónico. Asimismo, se analiza la respuesta electrocrómica para las mismas películas, sin tratamientos térmicos en una solución electrolítica de Li-PC.

4.2.2.1. Electrolito de ácido propiónico en solución acuosa. Influencia de la temperatura de recocido.

En esta sección se consideran películas delgadas depositadas a partir de un blanco metálico de Mo, a una presión de trabajo de 3 mTorr y potencia de depósito de 100 W. La atmósfera consistió de una relación de Ar/O₂ igual a 94%/6%. El espesor de las películas fue de 249 nm, medido por perfilometría. En particular, se investigó la influencia de tratamientos térmicos a 100, 200, 300 y 400 °C, realizados después de los depósitos.

Los experimentos de electrocromismo se realizaron en una solución electrolítica de ácido propiónico en solución acuosa. Iniciamos los experimentos de electrocromismo

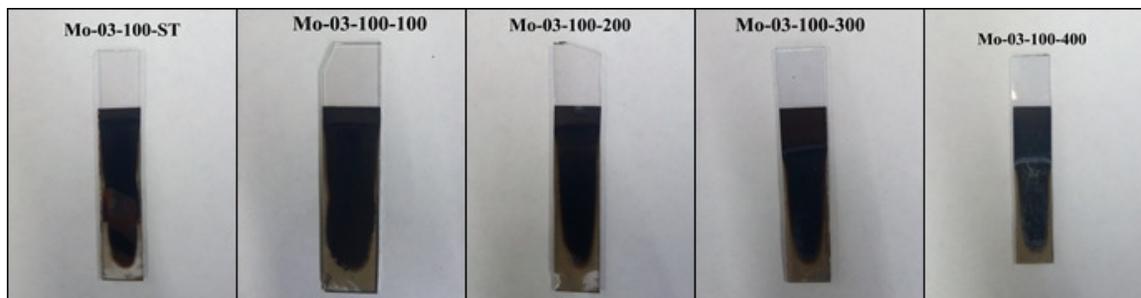


Figura 4.19: Películas delgadas de óxido de Mo depositadas por la técnica de erosión catódica a 3 mTorr y 100 W, después de realizar experimentos de electrocromismo en un electrolito de ácido propiónico en solución acuosa. Se muestra la película control y las películas tratadas térmicamente a 100, 200, 300 y 400 °C.

usando como modelo la muestra Mo-03-100-ST. Cabe recordar que la variable Z en la notación Mo-X-Y-Z representa la temperatura a la que la muestra fue tratada; por ejemplo, Mo-03-100-100 indica que la muestra fue tratada a 100 °C. En particular, ST significa sin tratamiento térmico. Al término del experimento de electrocromismo, se notó que la película delgada Mo-03-100-ST se desprendió, tal como se distingue en la Fig. 4.19. Por ello, se decidió realizar tratamientos térmicos a las demás muestras depositadas a 3m Torr y 100 W, intentando que éstas se mantuvieran adheridas al sustrato.

4.2.2.1.a. *Propiedades electrocrómicas*

Las muestras Mo-03-100-100, Mo-03-100-200, Mo-03-100-300 y Mo-03-100-400 se expusieron a tratamientos térmicos a temperaturas de 100, 200, 300 y 400 °C, respectivamente. En la Fig. 4.20a se observa la evolución temporal de la transmitancia a 550 nm de este conjunto de muestras y de la muestra control (sin tratamiento térmico). A estas muestras se les realizaron experimentos de voltametría cíclica en una ventana de potencial de -1.0 V a 0.7 V *vs* Ag/AgCl, obteniendo los voltagramas de la Fig. 4.20b.

Podemos observar que la muestra Mo-03-100-ST es altamente opaca y que la evolución de la transmitancia a 550 nm prácticamente no despliega modulación óptica. Luego, como consecuencia de los tratamientos térmicos a 100 y 200 °C, las películas incrementaron paulatinamente su transmitancia y su modulación óptica, lo cual

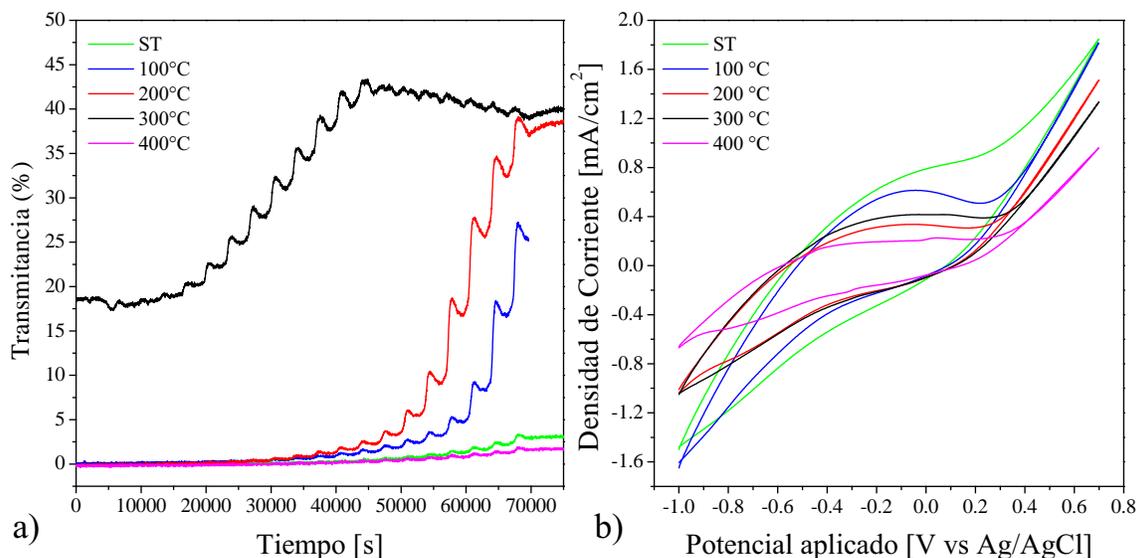


Figura 4.20: a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas de películas delgadas de óxido de Mo sin y con tratamientos térmicos a 100, 200, 300 y 400 °C.

ocurrió aproximadamente después del 10o. ciclo. Esto podría ser una consecuencia del ciclaje al que se someten estas películas y a la aparente intercalación de iones después del 10o. ciclo. Por su parte, si bien la muestra tratada a 300 °C presentó la mayor transmitancia, la modulación óptica disminuyó su valor. Este resultado está relacionado con el hecho de que el óxido de Mo amorfo empieza una transición a una fase cristalina aproximadamente a 300 °C [5, 52] y que las muestras amorfas exhiben una mayor respuesta electrocrómica que las cristalinas. Finalmente, el tratamiento a 400 °C resultó contraproducente, pues la respuesta electrocrómica fue prácticamente imperceptible. Una posible explicación es que la mayoría del material puede haber adquirido su fase cristalina.

Desafortunadamente, todas las películas tratadas térmicamente se desprendieron del sustrato, en mayor o menor medida, por lo que puede considerarse que los experimentos de electrocromismo para películas de óxido de Mo no son adecuados si se realizan utilizando un electrolito de ácido propiónico en solución acuosa.

De acuerdo a los resultados anteriores, se decidió preparar una solución electrolítica de Li-PC y cambiar la ventana de potencial aplicado en los experimentos posteriores.

4.2.2.2. Electrolito de Li-PC

A partir de esta etapa, los experimentos electrocrómicos se realizaron con una solución electrolítica de Li-PC.

En esta sección se presentan los resultados para las películas delgadas de óxido de Mo depositadas con una concentración de Ar/O₂ de 94%/6% y espesor aproximado de 200 nm. Los experimentos electrocrómicos se realizaron en una ventana de potencial de -0.6 a 0.8 V *vs* Ag/AgCl. Primero se estudia la influencia de dos condiciones de depósito, específicamente, la influencia de la potencia a presión constante y, posteriormente, la influencia de la presión a potencia constante.

4.2.2.2.a Influencia de la potencia

Prosiguiendo con nuestro análisis, estudiamos ahora el efecto de la potencia de depósito, SP, sobre las propiedades electrocrómicas de películas depositadas a 6 mTorr. Se realizaron los experimentos con las películas Mo-06-40-06, Mo-06-60-06 y Mo-06-80-06, con espesores de 198.67, 195.11 y 203.61 nm, respectivamente. Los resultados se presentan a continuación.

• Propiedades electrocrómicas

En la Fig. [4.21](#) se presentan los espectros de transmitancia correspondientes al estado inicial, 1er. estado coloreado y 1er. estado blanqueado de las muestras depositadas a 40, 60 y 80 W. En general, tanto la transmitancia como la modulación óptica de las películas disminuyeron conforme la potencia de depósito aumentó.

La evolución temporal de la transmitancia a 550 nm, durante 20 ciclos, se muestra en los paneles izquierdos de la Fig. [4.22](#), indicando que la transmitancia y la modulación óptica disminuyen cuando la potencia aumenta. Además, los máximos y mínimos de la transmitancia en esta longitud de onda, al igual que la modulación óptica, tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza. Por ejemplo, para la muestra depositada a 60 W, en el 1er. ciclo se tienen un máximo y un mínimo de $T_{max} = 29.04\%$ y $T_{min} = 22.48\%$, respectivamente, con una modulación óptica de Δ

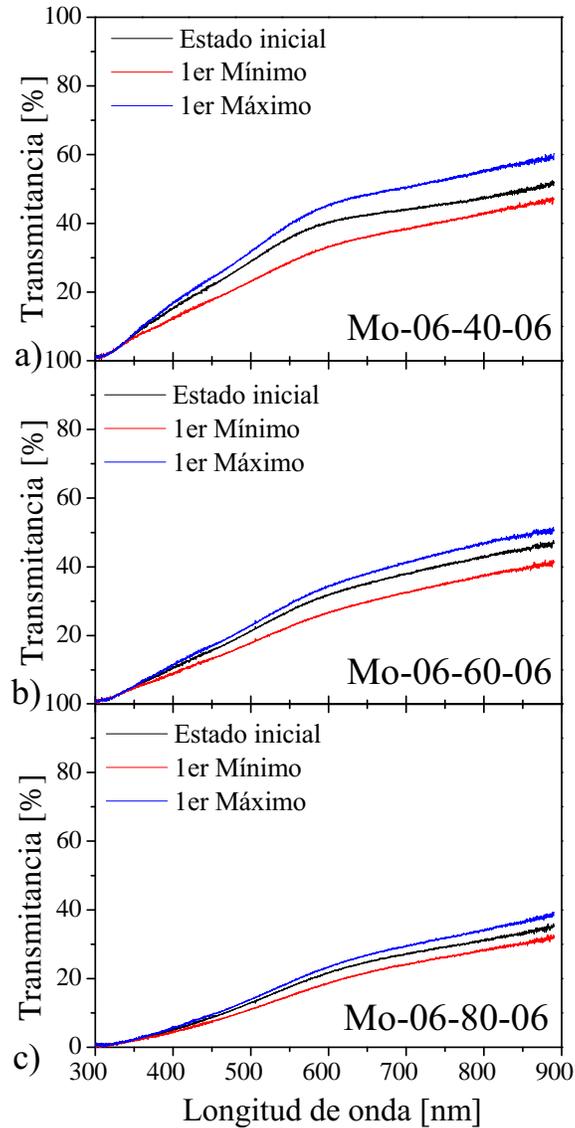


Figura 4.21: Espectros de transmitancia para el estado inicial, 1er. estado coloreado y 1er. estado blanqueado para las muestras a) Mo-06-40-06, b) Mo-06-60-06 y c) Mo-06-80-06.

$O_1 = 6.56\%$; para el 20o. ciclo, los extremos de transmitancia se encuentran en $T_{max} = 33.88\%$ y $T_{min} = 25.28\%$, respectivamente, con modulación óptica de $\Delta O_{20} = 8.60\%$. Para la muestra depositada a 80 W, los valores correspondientes para el 1er. ciclo son $T_{max} = 18.81\%$ y $T_{min} = 14.89\%$, mientras que, para el 20o. ciclo, los valores son $T_{max} = 22.38\%$ y $T_{min} = 16.58\%$, notando un aumento en la modulación óptica de $\Delta O_1 = 3.92\%$ y $\Delta O_{20} = 5.80\%$. El análisis detallado de la película depositada a 40 W se realizó en la sección [4.2.1](#).

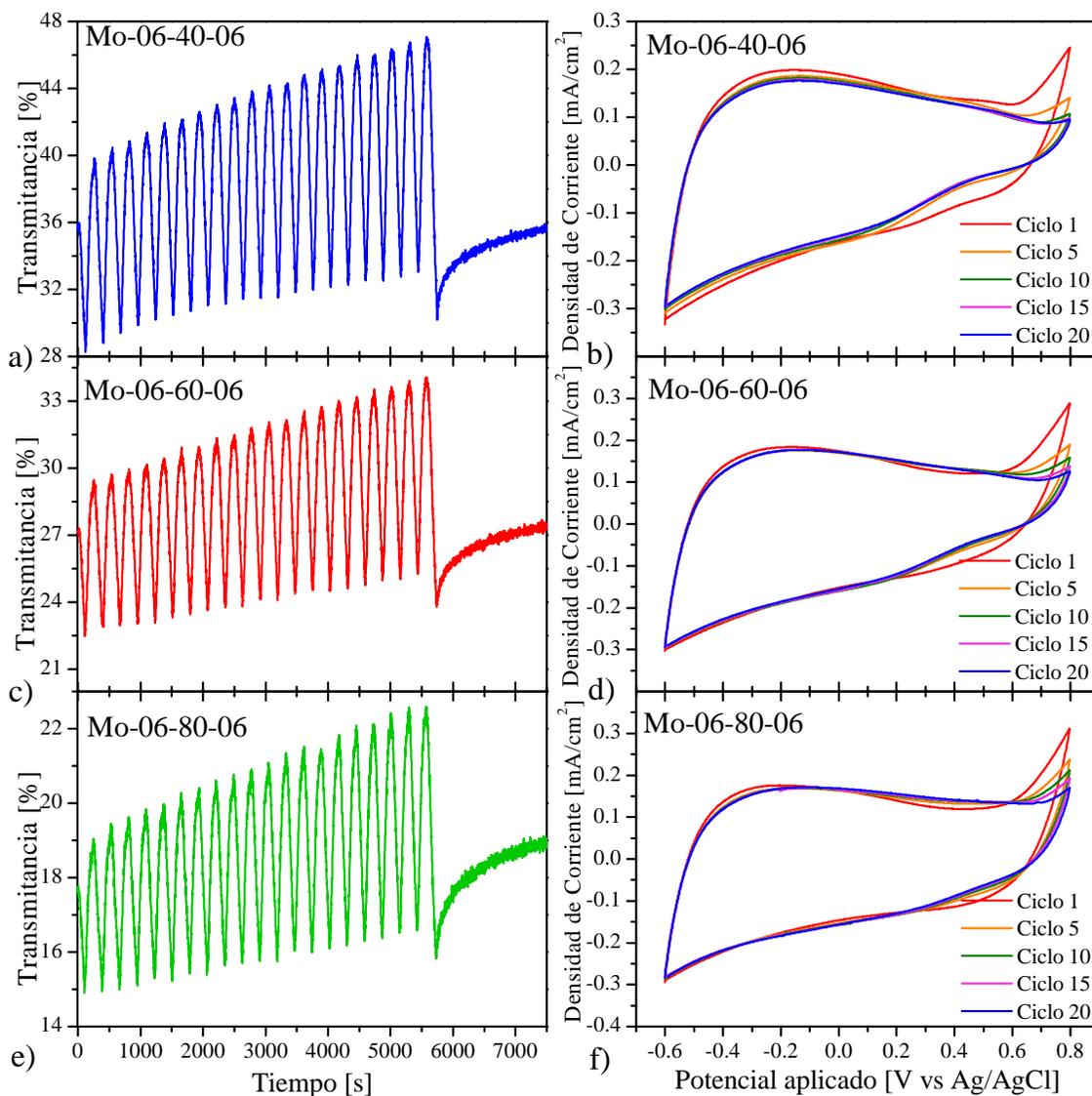


Figura 4.22: Influencia de la potencia. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados para la muestra Mo-06-40-06. Los resultados correspondientes a la muestra Mo-06-60-06 se exhiben en c) y d), mientras que aquellos de Mo-06-80-06 se incluyen en e) y f).

En general, todas las muestras depositadas a una presión de 6 mTorr presentaron una baja transmitancia, menor a 50 %. Aunque la modulación óptica tuvo un aumento para todas las muestras, ésta fue muy pequeña, lo cual puede atribuirse a una baja capacidad para la intercalación de iones.

Los voltagramas correspondientes a estas muestras se muestran en los paneles derechos de la Fig. 4.22. Observamos que el intercambio de carga, representado gene-

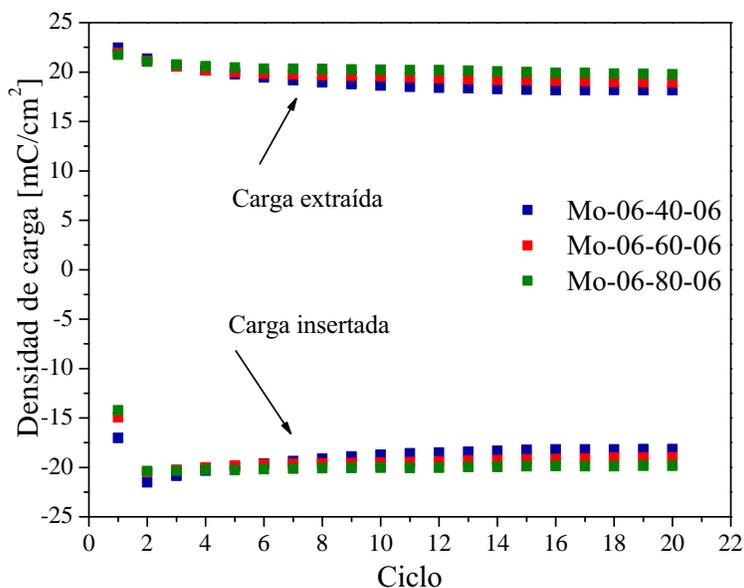


Figura 4.23: Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 6 mTorr y diferente potencia: Mo-06-40-06 (azul), Mo-06-60-06 (rojo) y Mo-06-80-06 (verde).

ralmente por el área encerrada por los voltagramas, cambia ligeramente según avanzan los ciclos, y disminuye levemente conforme la potencia de depósito aumenta. En general, en los voltagramas se distingue el pico anódico aproximadamente en -0.16 V *vs* Ag/AgCl. Asimismo, la densidad de corriente medida en el potencial de vértice positivo (0.8 V *vs* Ag/AgCl) disminuye notoriamente cuando el número de ciclos aumenta.

Las densidades de carga insertada y extraída se ilustran en la Fig. [4.23](#). Para la muestra depositada a 40 W, la densidad de carga insertada varió monótonamente en el intervalo de -22 a -18 mC/cm². Por su parte, la densidad de carga extraída varió en el intervalo 22 a 18 mC/cm². Un comportamiento similar se observó en la muestra depositada a 60 W, aunque la variación fue menor. Finalmente, el comportamiento de la película depositada a 80 W fue más estable, manteniéndose respectivamente alrededor de -20 y 20 mC/cm². Estos resultados implican que la carga insertada llega a extraerse prácticamente por completo. Cabe añadir que estos análisis usualmente se consideran a partir del 2o. ciclo, ya que el 1er. ciclo tiende a ser inestable.

La eficiencia de coloración para los depósitos a 6 mTorr y potencia variable se

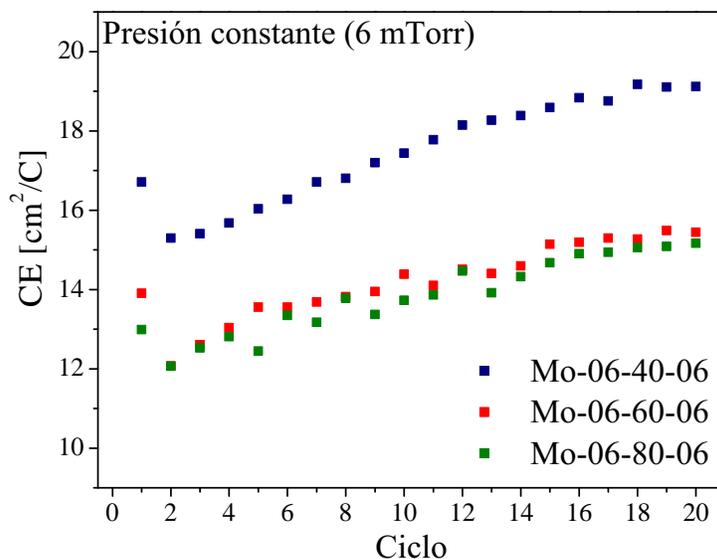


Figura 4.24: Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a 6 mTorr y potencias de 40, 60 y 80 W. La relación de gases de Ar/O₂ fue de 94%/6%.

muestra en la Fig. 4.24. Para la muestra Mo-06-40-06, CE crece desde 16.71 hasta 19.11 cm²/C en los ciclos analizados. Para las muestras depositadas a 60 y 80 W, la eficiencia de coloración es prácticamente la misma, aumentando de 11.8 a 15.5 cm²/C. Estos resultados permitieron seguir con los depósitos considerando que a menor potencia las películas presentan mejor respuesta electrocrómica. En consecuencia, los siguientes depósitos se realizaron a 40 W y presiones de 6, 8 y 10 mTorr.

4.2.2.2.b Influencia de la presión

A partir de los resultados anteriores, continuamos con el estudio del efecto de la presión de trabajo sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de óxido de Mo a 40 W. Los experimentos se realizaron a las películas Mo-06-40-06, Mo-08-40-06 y Mo-10-40-06, con espesores de 198.67 nm, 189.8 nm y 201.51 nm, respectivamente.

• Propiedades electrocrómicas

Los espectros de transmitancia correspondientes al estado inicial, 1er. estado coloreado y 1er. estado blanqueado de las muestras depositadas a 6, 8 y 10 mTorr se

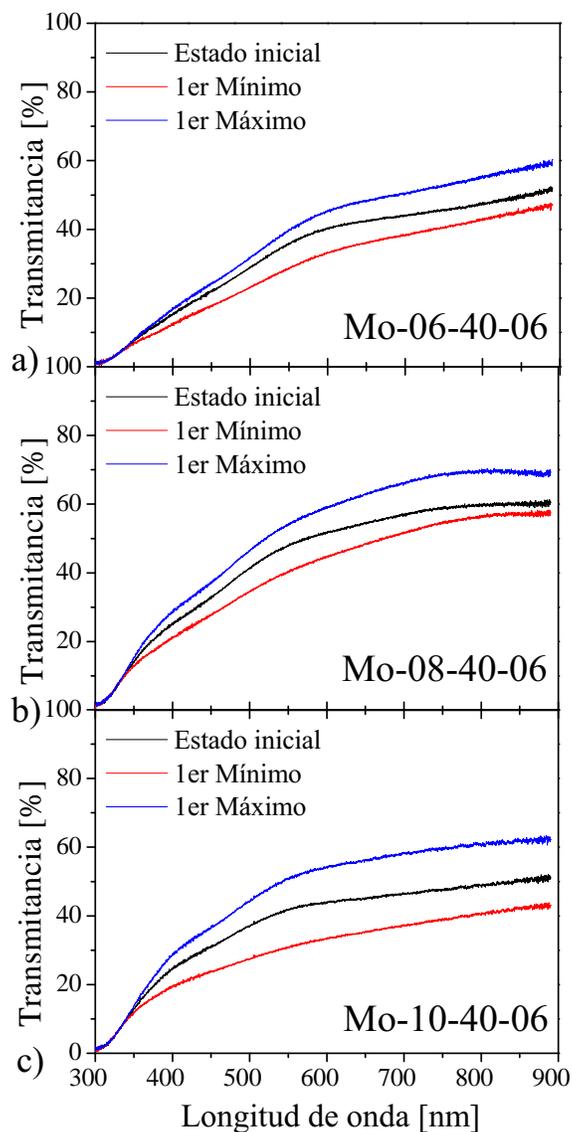


Figura 4.25: Espectros de transmitancia para el estado inicial, 1er. estado coloreado y 1er. estado blanqueado para las muestras a) Mo-06-40-06, b) Mo-08-40-06 y c) Mo-10-40-06.

presentan en la Fig. 4.25. En este caso, la transmitancia total de las muestras a 8 mTorr es mayor que la de las muestras a 6 y 10 mTorr. Por otro lado, también se puede observar que la forma de los espectros de transmitancia a 8 y 10 mTorr son diferentes a los espectros de las muestras depositadas a 6 mTorr, análisis que se presentó en la subsección anterior.

En el panel izquierdo de la Fig. 4.26 se presenta la evolución de la transmitancia a la longitud de onda de 550 nm, para las películas delgadas depositadas a 40 W,

para 20 ciclos. En general, se nota un incremento en los máximos y mínimos de transmitancia conforme el ciclaje avanza. La muestra Mo-06-40-06 exhibió un aumento en la modulación óptica que se mantuvo estable durante el ciclaje. Por otro lado, la evolución de la transmitancia a 550 nm para las películas delgadas Mo-08-40-06 y Mo-10-40-06 fue muy similar, incluso las posiciones en las que se encuentran los máximos de transmitancia, excepto los mínimos correspondientes. Entonces, el 1er. mínimo de transmitancia de la muestra Mo-08-40-06 se encontró en $T_{min} = 40.02\%$ (1er. ciclo), cambiando a $T_{min} = 54.43\%$ (20o. ciclo), mientras que los máximos de transmitancia se ubicaron en $T_{max} = 53.42\%$ (1er. ciclo) y $T_{max} = 69.95\%$ (20o. ciclo). En la muestra Mo-10-40-06, el mínimo de transmitancia se determinó en $T_{min} = 30.75\%$ (1er. ciclo), cambiando a $T_{min} = 50.73\%$ (20o. ciclo), mientras que el máximo de transmitancia estuvo en $T_{max} = 50.01\%$ (1er. ciclo) y $T_{max} = 71.02\%$ (20o. ciclo). Con relación a lo anterior, la modulación óptica de la transmitancia a 550 nm tuvo un aumento para los primeros ciclos y disminuyó a partir del ciclo 16, para ambas muestras. La modulación promedio de las muestras Mo-06-40-06, Mo-08-40-06 y Mo-10-40-06 fue de $\Delta O = 12.21\%$, $\Delta O = 17.87\%$ y $\Delta O = 22.91\%$, respectivamente.

A pesar de que la muestra Mo-06-40-06 presenta mejor estabilidad en cuanto a la modulación óptica, ésta no logró conseguir valores altos para la transmitancia en el estado blanqueado. Por otra parte, la transmitancia en el estado blanqueado de las muestras Mo-08-40-06 y Mo-10-40-06 alcanzó valores aproximados al 70 %, mostrando buena transparencia. Además, la muestra Mo-10-40-06 obtuvo mayor modulación óptica, justo lo que se requiere para obtener buenos materiales electrocrómicos, en adición con una inserción y extracción de carga baja, como se verá más adelante.

Los voltagramas obtenidos durante los experimentos de electrocromismo para los depósitos a potencia de depósito constante se muestran en el panel derecho de la Fig. [4.26](#). De acuerdo al análisis realizado a los voltagramas de la muestra Mo-06-40-06, el intercambio de carga fue prácticamente el mismo conforme avanzó el número de ciclos. No obstante, en el caso de las muestras depositadas a diferente presión de depósito y potencia constante (muestras Mo-08-40-06 y Mo-10-40-06), el intercambio de carga disminuyó en gran medida conforme avanzaron los ciclos.

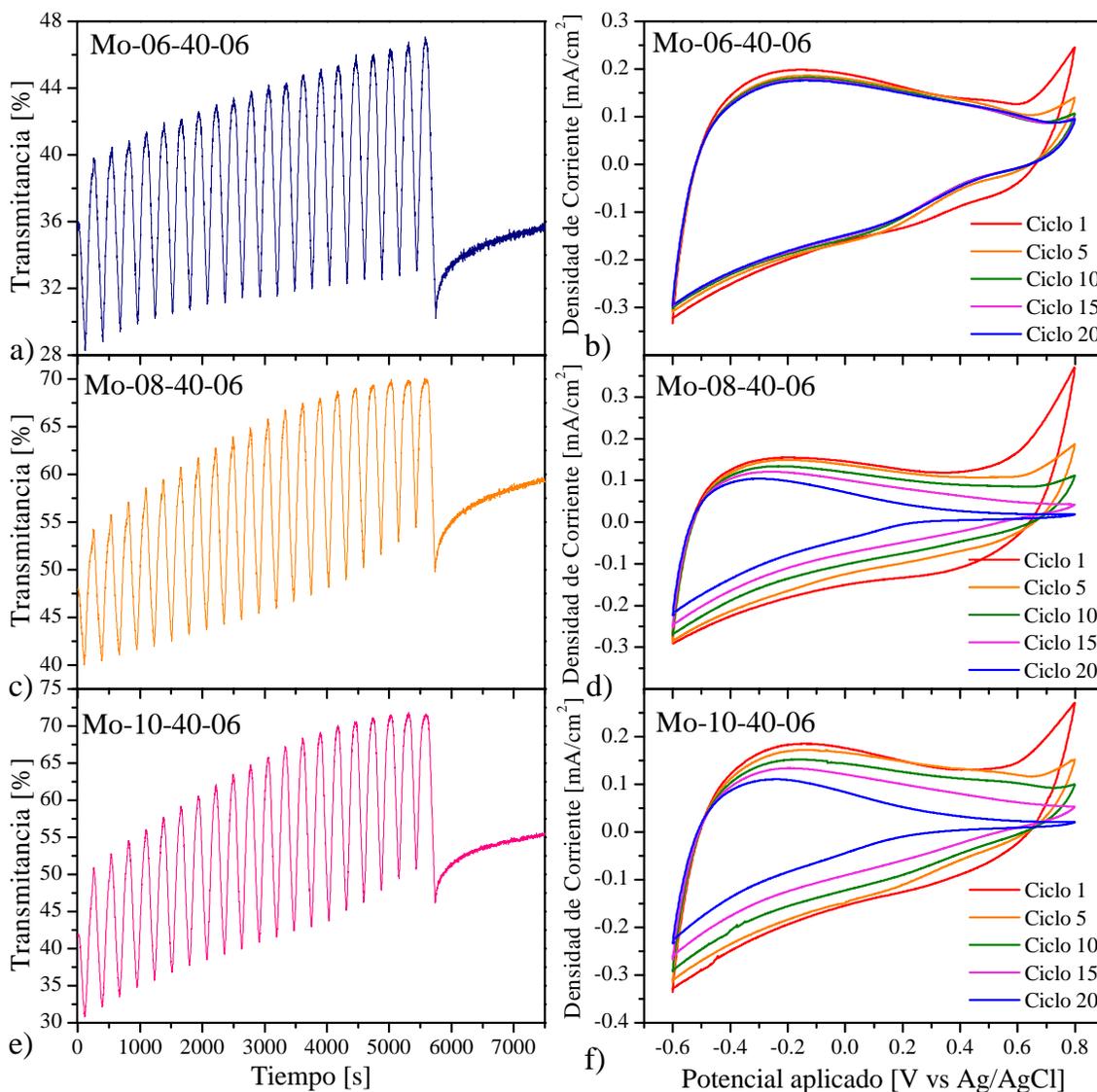


Figura 4.26: Influencia de la presión. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados para la muestra Mo-06-40-06. Los resultados correspondientes a la muestra Mo-08-40-06 se exhiben en c) y d), mientras que aquellos de Mo-10-40-06 se incluyen en e) y f).

Consideremos ahora el valor de la densidad de corriente en el potencial de vértice positivo (0.8 V *vs* Ag/AgCl). En el caso de la muestra Mo-06-40-06, Fig. 4.26b, vemos que este valor disminuye paulatinamente desde el primer ciclo, aunque no llega a desaparecer. Ahora bien, para las muestras depositadas a 8 mTorr (Mo-08-40-06) y 10 mTorr (Mo-10-40-06), expuestas en las Figs. 4.26d y f, respectivamente, se observa que la densidad de corriente en el vértice de potencial positivo no sólo disminuye a

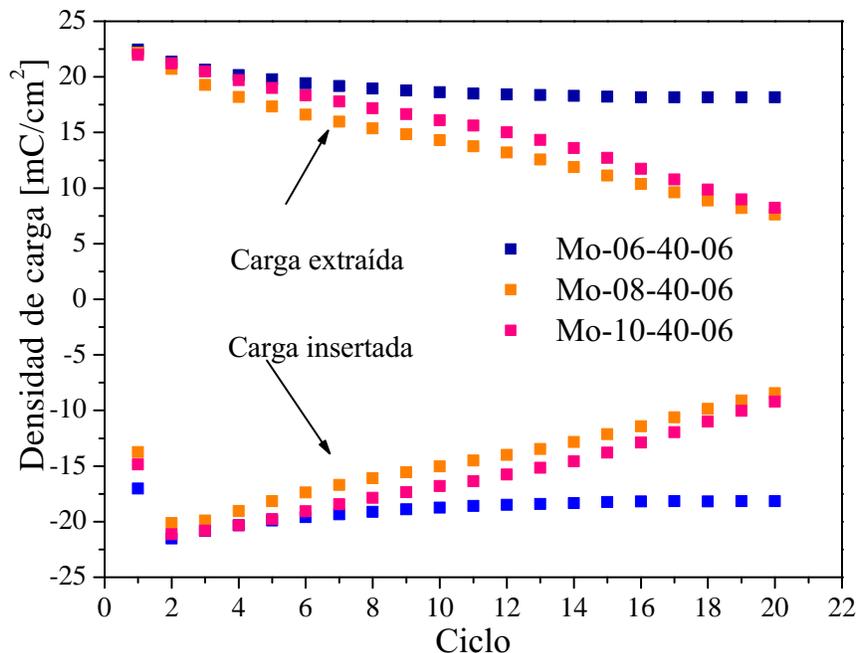


Figura 4.27: Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: Mo-06-40-06 (azul), Mo-08-40-06 (naranja) y Mo-10-40-06 (rosa).

partir del 5o. ciclo, sino que baja hasta valores despreciables. Por otro lado, el pico anódico para las muestras Mo-08-40-06 Y Mo-10-40-06 adquiere valores de densidad de corriente menores al de Mo-06-40-06 y obtiene un corrimiento a potenciales menores conforme aumenta el ciclaje. De manera general, observamos que el intercambio de carga disminuye totalmente conforme los ciclos avanzan y la presión de trabajo aumenta.

En general, la inserción de iones se puede entender como un proceso reductor que transforma los estados de oxidación del Mo, particularmente $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$. Por otro lado, la extracción de iones se entiende como un proceso oxidativo que transforma los estados de oxidación del Mo, en este caso $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$. En consecuencia, para un material electrocrómico catódico, la inserción (extracción) de iones permite que las películas delgadas se vuelvan oscuras (transparentes).

Los valores de la densidad de carga insertada y extraída, determinados a partir de los respectivos voltagramas, se ilustran en la Fig. 4.27. Se aprecia que la densidad de carga extraída e insertada de la muestra Mo-06-40-06 tiene una mayor estabilidad

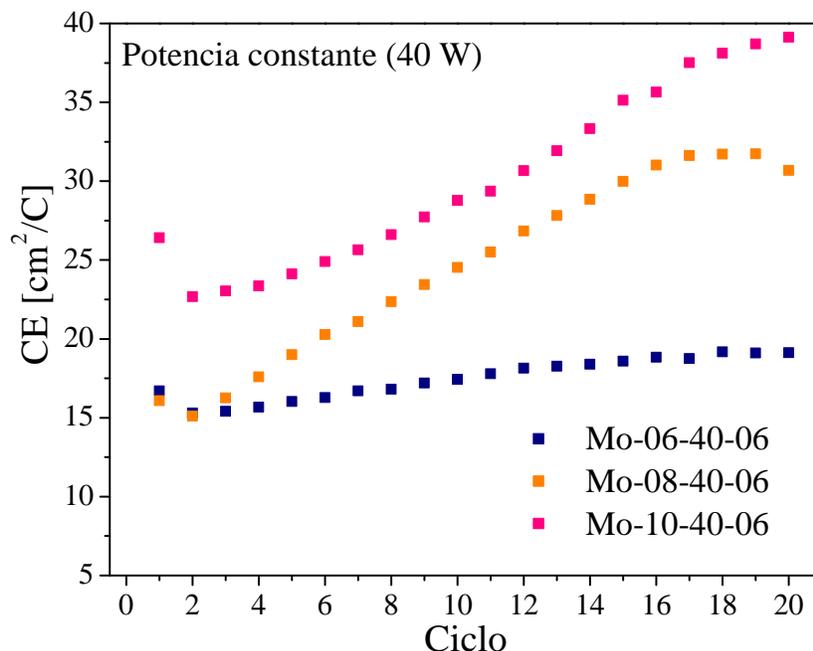


Figura 4.28: Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a 40 W y presión de trabajo de 6, 8 y 10 mTorr. La relación de gases de Ar/O₂ fue de 94%/6%.

que la de las otras muestras, con valores aproximados de 20 y -20 mC/cm², respectivamente. Para las muestras Mo-08-40-06 y Mo-10-40-06 se nota una disminución en la magnitud de las densidades de carga extraída e insertada.

A partir de los resultados obtenidos para las propiedades ópticas y eléctricas, calculamos la eficiencia de coloración, la cual se muestra en la Fig. 4.28. En el caso de la muestra Mo-08-40-06, la eficiencia de coloración inicial fue de 16.07 cm²/C. Posteriormente, la CE aumentó en el transcurso de los ciclos hasta llegar a 31.72 cm²/C en el ciclo 19, presentando una pequeña disminución a 30.68 cm²/C en el ciclo 20. En relación a la muestra Mo-10-40-06, la CE inicial fue de 22.67 cm²/C, teniendo un aumento hasta 39.12 cm²/C para el ciclo 20. La película Mo-06-40-06 fue analizada con detalle en la sección 4.2.1 (ver Fig. 4.18).

En general, la CE de todas las muestras no produjo valores altos; sin embargo, de acuerdo a lo analizado anteriormente, Mo-10-40-06 fue la película que presentó mejor respuesta electrocrómica entre las películas de óxido de Mo depositadas a la concentración de Ar/O₂ igual a 94%/6%.

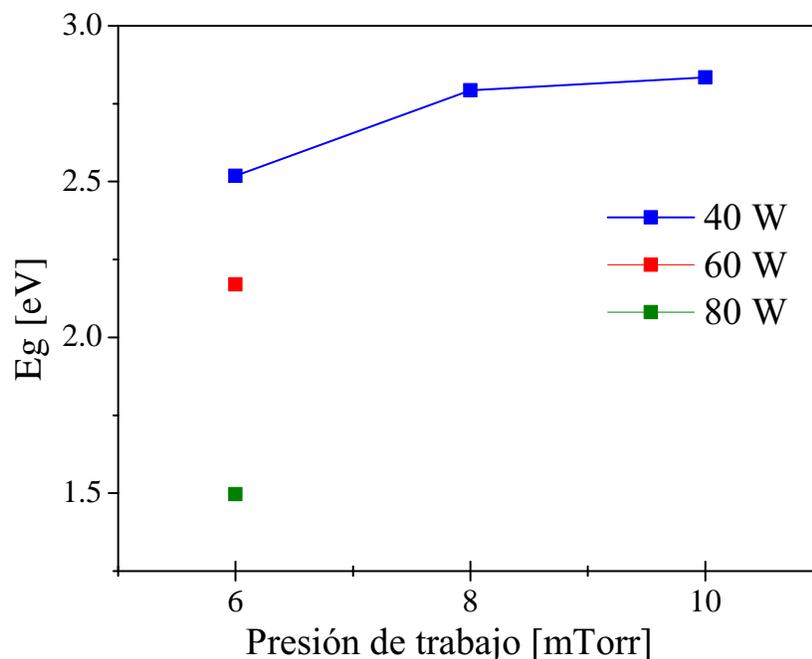


Figura 4.29: Energía de la banda prohibida en función de la presión de trabajo para películas delgadas depositadas a 40, 60 y 80 W.

4.2.2.3. Energía de la banda prohibida

La energía de la banda prohibida se calculó utilizando el modelo de Tauc, descrito anteriormente. Como se observa en la Fig. 4.29, la banda prohibida tuvo un aumento de 2.51 eV hasta aproximadamente 2.83 eV a medida que la presión de trabajo aumentó en el intervalo de 6 a 10 mTorr. El resultado más interesante se obtuvo para las muestras depositadas a 6 mTorr, donde E_g tomó los valores 2.51, 2.16 y 1.49 eV para las películas depositadas a 40, 60 y 80 W, respectivamente. Así, podemos asociar el estrechamiento de la banda prohibida con la existencia de compuestos subestequiométricos MoO_{3-x} , con $x < 1$ [46].

4.2.3. Óxido de Mo-Zn depositado bajo Ar/O₂ : 94%/6%

En esta sección se presentan los resultados para las películas delgadas de óxido de Mo-Zn depositadas con una concentración de Ar/O₂ de 94%/6% y espesor aproximado de 200 nm. Las películas fueron preparadas siguiendo las mismas condiciones de depósito de las películas delgadas de óxidos de Mo, con el fin de hacer una compa-

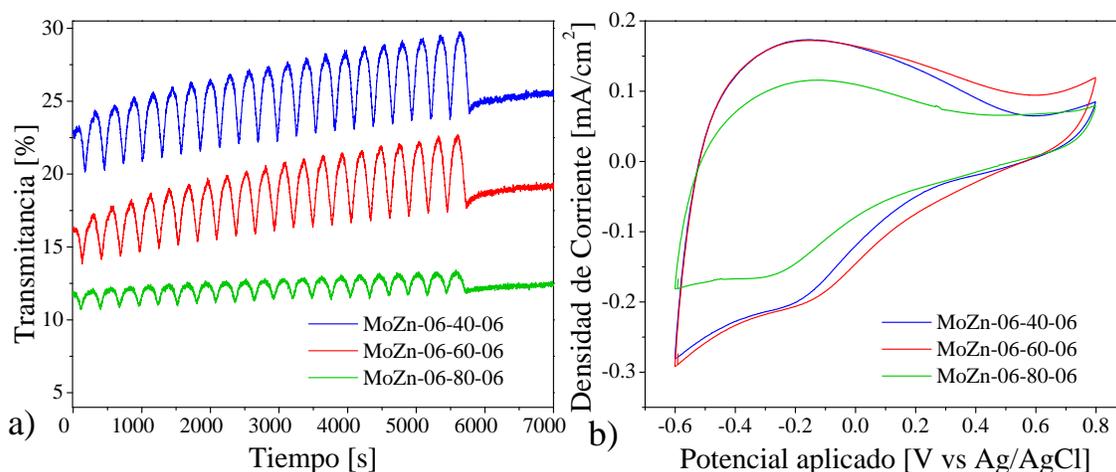


Figura 4.30: Influencia de la potencia. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-06-60-06 (rojo) y MoZn-06-80-06 (verde).

ración entre sus propiedades ópticas y eléctricas. Los experimentos electrocrómicos se realizaron dentro de una solución electrolítica de Li-PC y una ventana de potencial de -0.6 a 0.8 V *vs* Ag/AgCl. Primero se estudia la influencia de la potencia a presión constante y después la influencia de la presión a potencia constante.

4.2.3.1. Influencia de la potencia

Empezamos estudiando el efecto que tiene la potencia de depósito, SP, sobre las películas delgadas MoZn-06-40-06, MoZn-06-60-06 y MoZn-06-80-06, depositadas a 6 mTorr, con espesores de 200.94 nm, 194.72 nm y 200 nm, respectivamente. Los resultados se presentan a continuación.

• Propiedades electrocrómicas

La evolución temporal de la transmitancia a 550 nm para estas películas se muestran en la Fig. 4.30.a. En el 1er. ciclo, la muestra MoZn-06-40-06 alcanzó el mínimo y máximo de transmitancia en $T_{min} = 20.13\%$ y $T_{max} = 24.06\%$, respectivamente, mismos que crecieron monótonamente hasta llegar a $T_{min} = 23.74\%$ y $T_{max} = 29.55\%$ en el 20o. ciclo, obteniendo la mayor transmitancia respecto a las demás muestras. Por su parte, la muestra Mo-06-60-06 obtuvo el mínimo de transmitancia en $T_{min} = 13.83\%$

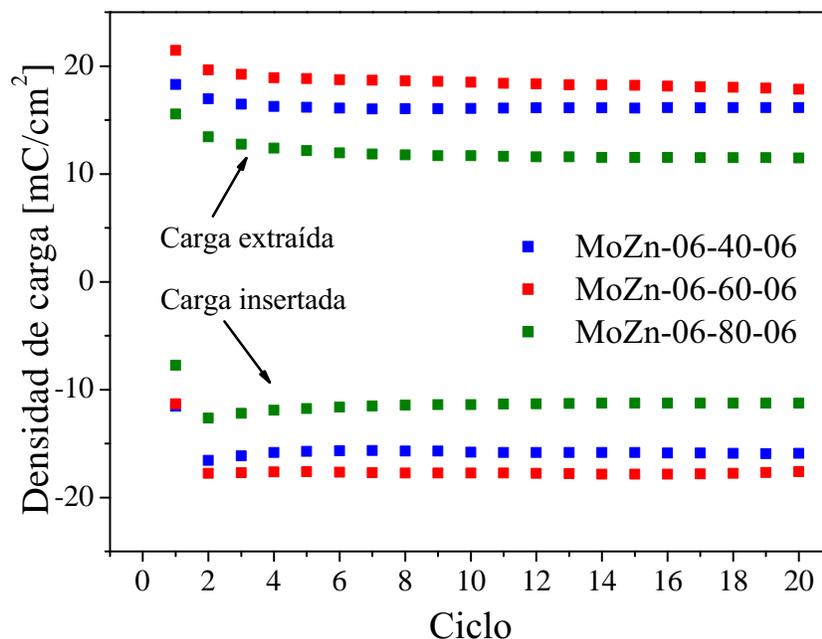


Figura 4.31: Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-06-60-06 (rojo) y MoZn-06-80-06 (verde).

y el máximo de transmitancia en $T_{max} = 17.14\%$ para el 1er. ciclo, creciendo también monótonamente hasta llegar a $T_{min} = 17.39\%$ y $T_{max} = 22.54\%$ en el 20o. ciclo. Por último, la transmitancia a 550 nm de la muestra Mo-06-80-06 evolucionó de manera constante en los estados blanqueados y coloreados, es decir, la modulación óptica fue básicamente la misma. Aquí, los valores promedio del máximo y mínimo de transmitancia fueron de $T_{max} = 12.63\%$ y $T_{min} = 11.25\%$, respectivamente. La modulación registró un valor promedio de $\Delta O = 1.33\%$, notando que es muy pequeña y puede estar relacionada con una cantidad pequeña de carga insertada y extraída, como se discutirá más adelante. En general, tanto la transmitancia como la modulación óptica disminuyeron a medida que la potencia de depósito aumentó.

En la Fig. [4.30](#)b se muestran los voltagramas correspondientes al 20o. ciclo de las muestras depositadas a 6 mTorr. Se seleccionó este ciclo ya que presenta una mayor estabilidad. Se observa que el intercambio de carga (área encerrada por los voltagramas) para las muestras MoZn-06-40-06 y MoZn-06-60-06 se mantienen ligeramente diferentes, pero éste disminuye claramente en el caso de la muestra MoZn-06-80-06.

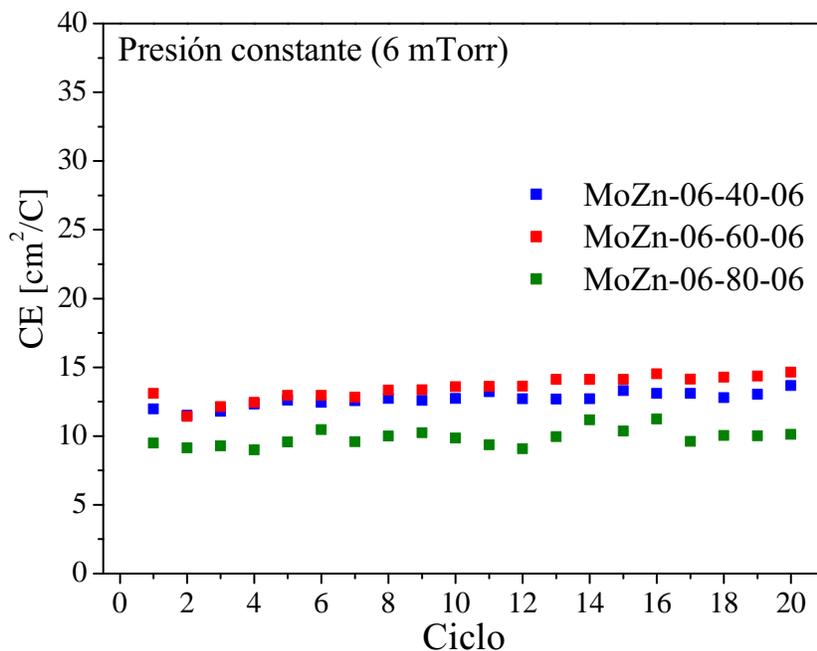


Figura 4.32: Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a una presión constante de 6 mTorr: MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-06-60-06 (rojo) y MoZn-06-80-06 (verde).

En particular, la máxima densidad de corriente insertada (pico catódico) se obtuvo en el vértice de potencial negativo (-0.6 V *vs* Ag/AgCl). Los valores obtenidos fueron -0.281 , -0.291 y -0.181 mA/cm² para 40, 60 y 80 W, respectivamente. Con relación a la densidad de corriente extraída, las muestras MoZn-06-40-06 (azul) y MoZn-06-60-06 (rojo) alcanzaron su máximo (pico anódico) en el potencial -0.15 V *vs* Ag/AgCl, con valores de 0.173 y 0.172 mA/cm². Por otro lado, la muestra MoZn-06-80-06 (verde) obtuvo el pico anódico de 0.115 mA/cm² en el potencial -0.12 V *vs* Ag/AgCl, siendo éste menor que el de las otras muestras.

La densidad de carga inserta y extraída para estas películas se muestran en la Fig. 4.31. Desafortunadamente, los valores de la densidad de carga para estas películas no definen un patrón relacionado con la potencia de depósito. La densidad de carga insertada para la muestra MoZn-06-40-06 fue aproximadamente de -15.8 mC/cm² y la densidad de carga extraída fue de 16.1 mC/cm², manteniéndose ambas esencialmente estables a lo largo de los ciclos analizados (excepto para el primer ciclo, que suele ser inestable). Las muestras MoZn-06-60-06 y MoZn-06-80-06 presentaron compor-

tamientos similares. Los valores de la densidad de carga insertada para la muestra MoZn-06-60-06 y MoZn-06-80-06 fueron alrededor de -17.7 y -11.3 mC/cm^2 , respectivamente, mientras que las densidades de carga extraída fueron cercanas a -18.4 y -11.6 mC/cm^2 , respectivamente. En general, se puede decir que el comportamiento de la densidad de carga demuestra que la carga insertada se extrae casi por completo.

La eficiencia de coloración, CE, de las muestras analizadas a presión constante se expone en la Fig. 4.32. La película depositada a 40 W presentó una CE estable obteniendo un valor promedio de 12.68 cm^2/C . En cuanto a la película depositada a 60 W, la CE también fue estable con un valor promedio de 13.48 cm^2/C . Finalmente, la película delgada depositada a 80 W obtuvo valores menos estables, los cuales fluctuaron entre 9.00 y 11.23 cm^2/C , con un valor promedio de 9.87 cm^2/C . De acuerdo a lo analizado anteriormente, la muestra MoZn-06-60-06 alcanzó la CE más alta, con una diferencia pequeña respecto a la CE de la muestra MoZn-06-40-06.

4.2.3.2. Influencia de la presión

Ahora analizamos el efecto que tiene la presión de trabajo, WP, sobre las películas delgadas MoZn-06-40-06, MoZn-08-40-06 y MoZn-10-40-06, depositadas a 40 W y con espesores de 200.94 nm, 196.28 nm y 200.00 nm, respectivamente.

• Propiedades electrocrómicas

La evolución temporal de la transmitancia a 550 nm, para las películas delgadas depositadas a potencia constante, se muestran en la Fig. 4.33a. El análisis para la muestra MoZn-06-40-06 se realizó en la sección anterior. La muestra MoZn-08-40-06 obtuvo la mayor transmitancia respecto a las demás muestras. El mínimo y máximo de transmitancia se alcanzaron en $T_{min} = 38.69\%$ y $T_{max} = 48.61\%$ para el 1er. ciclo, cambiando a $T_{min} = 45.4\%$ y $T_{max} = 60.76\%$ para el 20o. ciclo. La muestra MoZn-10-40-06 obtuvo $T_{min} = 30.81\%$ y $T_{max} = 38.63\%$ para el 1er. ciclo, cambiando a $T_{min} = 36.06\%$ y $T_{max} = 47.23\%$ para el 20o. ciclo. Los máximos y mínimos de transmitancia crecieron monótonamente conforme avanzó el ciclaje, para todas las muestras. En general, tanto la transmitancia como la modulación óptica fueron

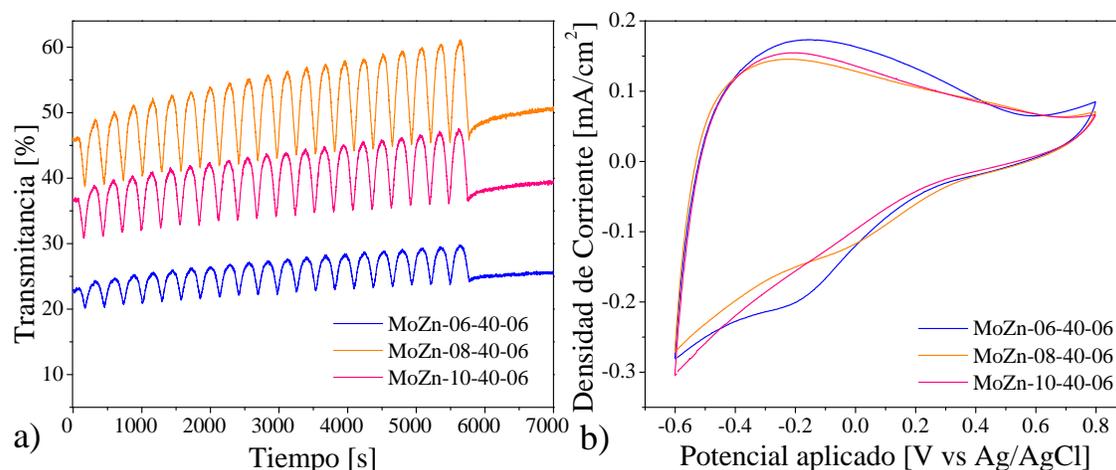


Figura 4.33: Influencia de la presión. a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltogramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa).

mayores para las películas delgadas depositadas a 8 mTorr y 40 W.

En la Fig. 4.33b se muestran los voltogramas seleccionados para el 20o. ciclo de las muestras depositadas a 40 W. El análisis de los voltogramas de la muestra MoZn-06-40-06 se analizó en la sección anterior. Se puede apreciar que el área encerrada por los voltogramas de las muestras MoZn-08-40-06 y MoZn-10-40-06 son ligeramente diferentes y, además, son menores que el área encerrada de la muestra MoZn-06-40-06. En particular, el pico catódico se obtuvo en el vértice de potencial negativo (-0.6 V *vs* Ag/AgCl), cuyos valores fueron -0.281, -0.271 y -0.304 mA/cm² para 40, 60 y 80 W, respectivamente. En el caso de la densidad de corriente extraída, las muestras MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa) obtuvieron el pico anódico en el potencial -0.22 V y -0.21 V *vs* Ag/AgCl, con valores de 0.145 y 0.154 mA/cm², respectivamente. En general, el pico anódico se produce en un potencial aplicado mayor para la película depositada a 6 mTorr que para las películas depositadas a 8 y 10 mTorr.

Los correspondientes valores de la densidad de carga insertada y extraída se ilustran en la Fig. 4.34. Al igual que lo ocurrido con la muestra Mo-06-40-06, depositada a partir del blanco metálico de Mo, la carga extraída e insertada de la película MoZn-06-40-06 presenta mayor estabilidad que las otras muestras desde el 2o. ciclo. Los valores encontrados para la densidad de carga extraída fueron de 16 mC/cm² y para

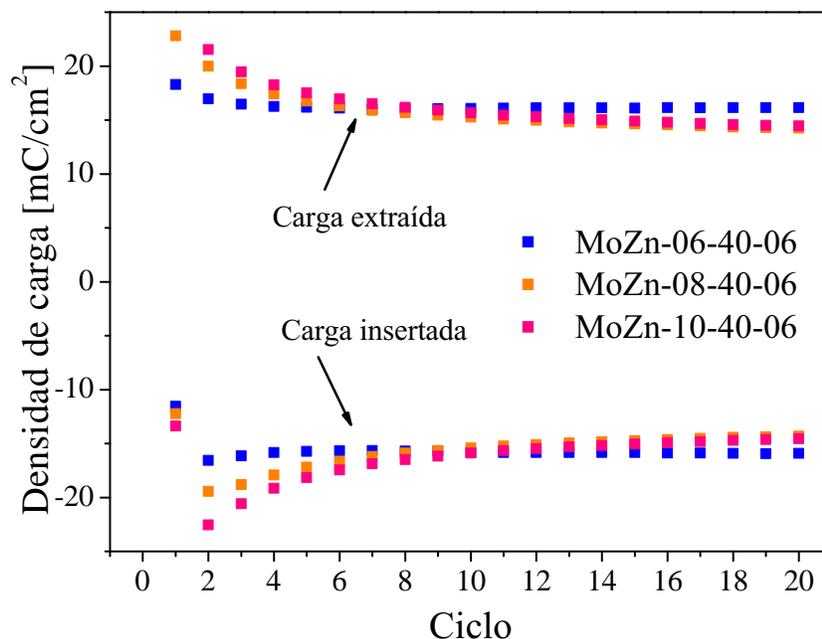


Figura 4.34: Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa).

la densidad de carga insertada alrededor de -15 mC/cm^2 . Las densidades de carga para las muestras MoZn-08-40-06 y MoZn-10-40-06 arrojaron valores muy similares entre sí, mismos que decrecieron con el ciclaje.

La eficiencia de coloración de los depósitos a diferente presión de trabajo se muestra en la Fig. 4.35. El valor de CE para la muestra MoZn-08-40-06 creció monótonamente desde 13.02 hasta $20.41 \text{ cm}^2/\text{C}$, a partir del 2o ciclo. Por su parte, la eficiencia de coloración de la muestra MoZn-10-40-06 aumentó desde 10.88 a $18.61 \text{ cm}^2/\text{C}$, difiriendo muy poco de la CE para la muestra a 8 mTorr. En sí, la muestra que presentó la mejor respuesta electrocrómica, de este conjunto de películas, fue la depositada a 8 mTorr y 40W. Lamentablemente, no es posible ver una tendencia clara para la CE de las películas delgadas de óxidos de Mo-Zn, como resultado de la influencia de la presión de trabajo y la potencia de depósito. Por ejemplo, las películas con mejor respuesta electrocrómica fueron MoZn-06-60-06 y MoZn-08-40-06. Asimismo, estos resultados no coinciden con los resultados de las películas delgadas de óxidos de Mo.

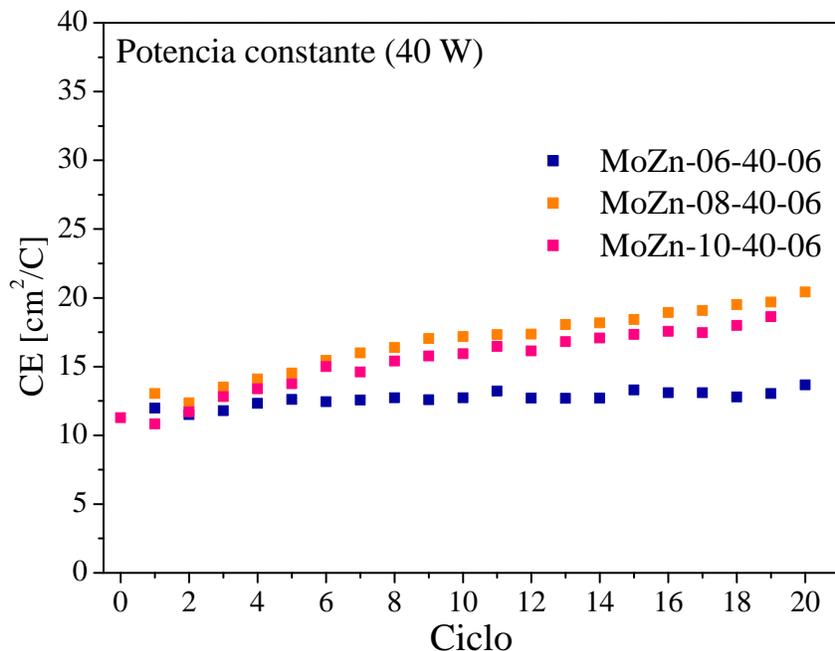


Figura 4.35: Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a potencia constante, MoZn-06-40-06 (azul), MoZn-08-40-06 (naranja) y MoZn-10-40-06 (rosa).

4.2.4. Óxido de Mo-Zn depositado bajo Ar/O₂ : 82%/18%

En esta sección se presentan los resultados para películas delgadas de óxido de Mo-Zn, depositadas a partir de un blanco metálico de Mo-Zn, y en una atmósfera de Ar/O₂ igual a 82%/18%. Es importante remarcar que las condiciones de depósito seleccionadas en este caso fueron distintas a las condiciones de los experimentos anteriores; esto debido a que el tiempo de crecimiento de las películas delgadas de óxidos de Mo-Zn se prolongaba por tiempos muy largos cuando las potencias eran bajas. Además, por razones similares, se decidió disminuir el espesor de las películas a 100 nm.

Los experimentos electrocrómicos se realizaron con una solución electrolítica de Li-PC. Cabe mencionar que se tuvo que realizar un análisis preliminar sobre la ventana de potencial aplicado debido a que, en los experimentos previos, los voltagramas no mostraban buenos resultados. Así, la ventana de potencial seleccionada fue de -0.2 V a 1.1 V *vs* Ag/AgCl. Con estas bases, nuevamente se estudió la influencia de la potencia a presión constante y, después, la influencia de la presión a potencia constante.

4.2.4.1. Influencia de la potencia

Empezamos con el estudio del efecto de la potencia de depósito sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de óxido de Mo-Zn a 10 mTorr. Los experimentos se realizaron a las muestras Mo-10-60-18, Mo-10-80-18 y Mo-10-100-18, con espesores de 103.49 nm, 100.1 nm y 100 nm, respectivamente.

• Propiedades electrocrómicas

La evolución temporal de la transmitancia a 550 nm para las películas depositadas a 10 mTorr se ilustra en la Fig. 4.36a, donde se pueden apreciar los valores máximos y mínimos de la transmitancia, obtenidos para 20 ciclos. En particular, la transmitancia en el estado blanqueado de la muestra MoZn-10-60-18 alcanzó valores cercanos a $T_{max} = 90\%$. Esto prueba que las películas depositadas a 10 mTorr y 60 W presentan alta transparencia en el estado blanqueado. Respecto al estado coloreado, los mínimos de transmitancia desplegaron menor estabilidad, obteniendo valores de $T_{min} = 60.43\%$ para el 1er. ciclo, y creciendo monótonamente hasta alcanzar $T_{min} = 68.95\%$ para el 20o. ciclo.

Por otro lado, la muestra MoZn-10-80-18 obtuvo valores máximos de transmitancia cercanos a $T_{max} = 89\%$, mostrando también una buena transparencia, similar a MoZn-10-60-18. Los mínimos de transmitancia fueron inestables, con valores de $T_{min} = 56.39\%$ en el primer ciclo, creciendo monótonamente hasta alcanzar $T_{min} = 65.16\%$ en el 20o. ciclo. Por tanto, la modulación óptica disminuyó al aumentar la potencia de depósito. Este resultado se confirmó con la muestra MoZn-10-100-18, donde inclusive los máximos y mínimos de transmitancia fueron muy inestables con el ciclaje. En este último caso, la modulación óptica en el 1er. ciclo fue de $\Delta O_1 = 24.81\%$, luego disminuyó a $\Delta O_7 = 16.88\%$ en el 7o. ciclo y, posteriormente, aumentó otra vez su valor hasta llegar a $\Delta O_{20} = 21.43\%$ en el último ciclo.

Los voltagramas de las películas delgadas depositadas a 10 mTorr se ilustran en la Fig. 4.36b. Por claridad, sólo se incluyen voltagramas seleccionados, correspondientes al 20o. ciclo. Durante el proceso de inserción de carga (iones H^+) en la muestra MoZn-

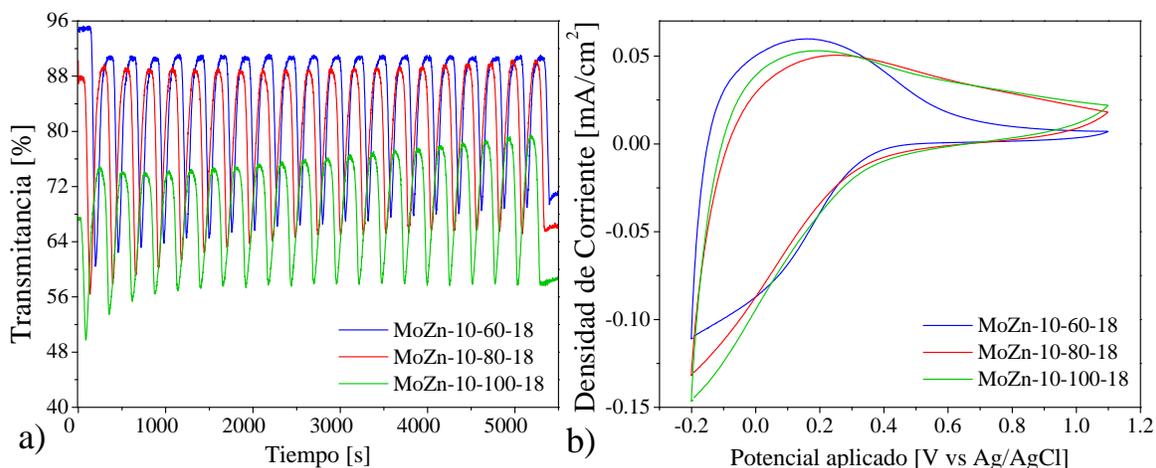


Figura 4.36: a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde).

10-60-18, la densidad de corriente alcanzó su mínimo (-0.111 mA/cm^2) en el potencial de vértice negativo ($-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$). Por otro lado, el proceso de extracción de iones ocurrió al invertir la polaridad; el pico anódico alcanzó el valor 0.060 mA/cm^2 en el potencial $0.16 \text{ V vs Ag/AgCl}$. El comportamiento de los voltagramas de las muestras MoZn-10-80-18 y MoZn-10-100-18 fue similar entre sí, con la diferencia de que los picos catódico y anódico alcanzaron distintos valores para cada muestra. En particular, el pico catódico se obtuvo en el vértice de potencial negativo, con valores de -0.132 y -0.145 mA/cm^2 para 80 y 100 W, respectivamente. En el caso de los picos anódicos, las muestras MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde) obtuvieron el mismo valor de 0.050 mA/cm^2 en 0.26 y $0.19 \text{ V vs Ag/AgCl}$, respectivamente.

La densidad de carga insertada y extraída en función del número de ciclo, calculada a partir de los respectivos voltagramas, se ilustran en la Fig. 4.37. En general, estas densidades de carga presentaron diferentes comportamientos para cada potencia de depósito. Por un lado, la densidad de carga insertada en la muestra MoZn-10-60-18 varió monótonamente de -6.69 a -3.92 mC/cm^2 , mientras la densidad de carga extraída disminuyó de 5.30 a 3.88 mC/cm^2 . Para la muestra MoZn-10-80-18, con un comportamiento más estable, las densidades de carga insertada y extraída tuvieron promedios respectivos de -4.41 y 4.41 mC/cm^2 a partir del 10o. ciclo. Esta simetría

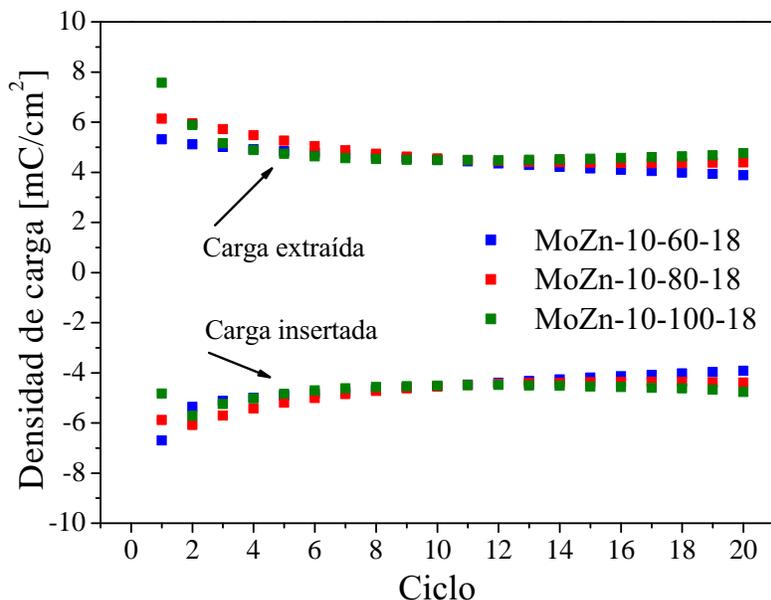


Figura 4.37: Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 10 mTorr y diferente potencia: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde).

prueba que la cantidad de carga insertada se extrae completamente. En el caso de MoZn-10-100-18, la magnitud de las densidades de carga disminuyeron hasta el 12o. ciclo, pero después volvieron a aumentar ligeramente.

La eficiencia de coloración en función del ciclo se revela en la Fig. [4.38](#). En general, la CE presenta una alta inestabilidad en el 1er. ciclo. La CE de las películas MoZn-10-60-18 osciló entre 68.43 y 71.23 cm^2/C desde el 2o. hasta el 13o. ciclo, y luego se estabilizó con un valor aproximado de 69.62 cm^2/C . La CE de la muestra MoZn-10-80-18 fue aún más inestable en el intervalo de ciclos medidos, fluctuando entre 69.18 y 73.53 cm^2/C . Por su parte, la CE de la muestra MoZn-10-100-18 desplegó 55.86 cm^2/C en el 2o. ciclo, aumentando su valor hasta 66.38 cm^2/C en el 20o. ciclo. Por tanto, la respuesta electrocrómica de las películas depositadas a 60 y 80 W es prácticamente la misma, y mejor que la de la película preparada a 100 W.

4.2.4.2. Influencia de la presión

Con base en los resultados anteriores, se continuó con el estudio del efecto de la presión de trabajo sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas

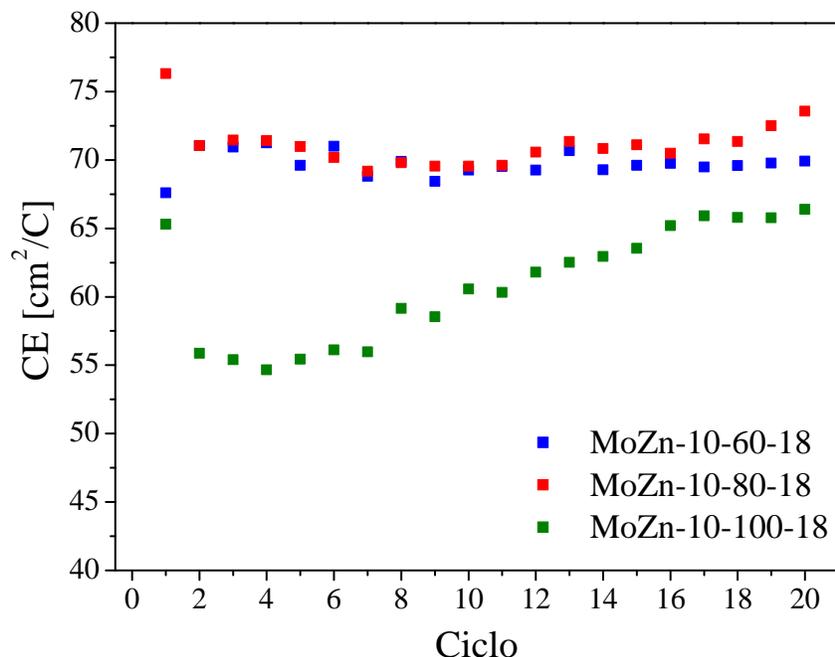


Figura 4.38: Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a 10 mTorr: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-10-80-18 (rojo) y MoZn-10-100-18 (verde).

depositadas a 60 W. Los experimentos se realizaron a las muestras Mo-10-60-18, Mo-08-60-18 y Mo-06-60-18, con espesores de 103.49, 100.10 y 123.00 nm, respectivamente.

• Propiedades electrocrómicas

Los valores máximos y mínimos de la transmitancia a 550 nm para las películas delgadas depositadas a 60 W se ilustran en la Fig. 4.39 a. Para la muestra MoZn-08-60-18, estos valores extremos cambiaron monótonamente de $T_{max} = 91.95\%$ y $T_{min} = 56.63\%$, para el 1er. ciclo, a $T_{max} = 87.67\%$ y $T_{min} = 63.1\%$, para el 20o. ciclo. Así, la modulación óptica disminuyó conforme el ciclaje avanzó. Aún con la disminución de la transmitancia en el estado blanqueado, las películas delgadas depositadas a 8 mTorr presentaron alta transparencia. Respecto a la muestra MoZn-06-60-18, los máximos y mínimos de transmitancia cambiaron monótonamente hasta el 5o. ciclo y después se mantuvieron estables alrededor de $T_{max} = 84.68\%$ y $T_{min} = 53.52\%$. En particular, la muestra depositada a 6 mTorr presentó la modulación óptica más alta, con $\Delta O_{20} = 31.16\%$.

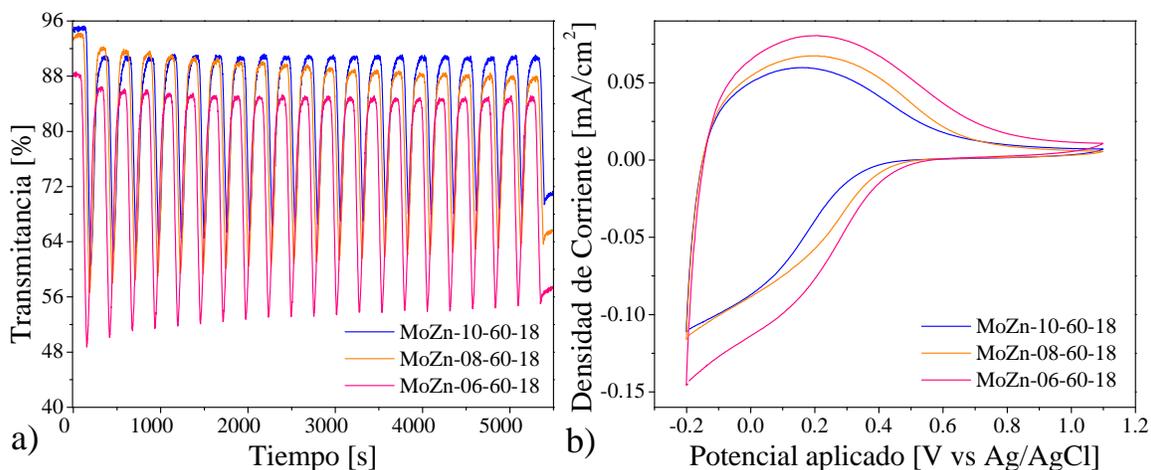


Figura 4.39: a) Evolución temporal de la transmitancia a 550 nm y b) voltagramas seleccionados (20o. ciclo) para las películas delgadas MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa).

Los voltagramas de las películas delgadas depositadas a 60 W se ilustran en la Fig. 4.39.b. Nuevamente, sólo se incluyen los voltagramas del 20o. ciclo. En general, el área encerrada por los voltagramas creció conforme la presión de trabajo disminuyó. El pico catódico se obtuvo en el vértice de potencial negativo ($-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$), con valores de -0.116 y -0.145 mA/cm_2 para 8 y 6 mTorr, respectivamente. Los picos anódicos de las muestras MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa) ocurrieron en 0.20 V y $0.21 \text{ V vs Ag/AgCl}$, con valores de 0.067 y 0.080 mA/cm_2 , respectivamente. En general, el pico anódico disminuyó a medida que la presión de trabajo creció. Cabe recordar que el análisis de las propiedades ópticas y eléctricas de la muestra MoZn-10-60-18 se realizó en la sección anterior.

En general, las densidades de carga insertada y extraída de las películas depositadas a 60 W cambiaron monótonamente durante el ciclaje, como se ilustra en la Fig. 4.40. Podemos notar que las cantidades obtenidas no presentan simetría, implicando que se inserta más carga de la que se extrae, para este conjunto de películas.

En la Fig. 4.41 se representa la eficiencia de coloración para los experimentos a 60W. Se observa que la CE tiende a aumentar cuando la presión de depósito disminuye. El análisis anterior indica que las películas delgadas depositadas a 6 mTorr presentan mayor CE después del 8o. ciclo, oscilando entre $70.56 \text{ cm}^2/\text{C}$ y $75.32 \text{ cm}^2/\text{C}$.

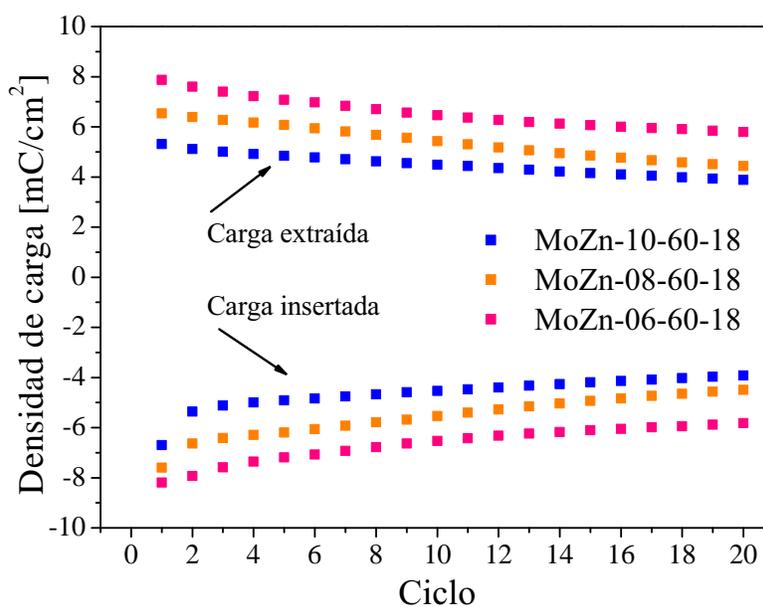


Figura 4.40: Densidad de carga insertada y extraída para películas delgadas depositadas a 40 W y diferente presión de trabajo: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa).

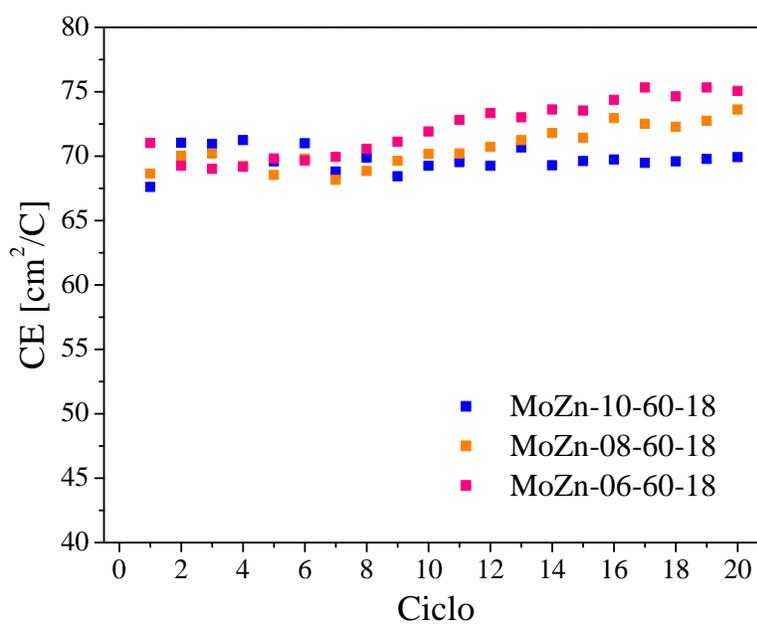


Figura 4.41: Eficiencia de coloración para las muestras depositadas a potencia constante: MoZn-10-60-18 (azul), MoZn-08-60-18 (naranja) y MoZn-06-60-18 (rosa).

4.2.5. Óxido de Mo vs óxido de Mo-Zn

En esta sección se realiza una comparación general entre los resultados obtenidos para las películas delgadas de óxidos de Mo y de Mo-Zn.

• XPS

De acuerdo a lo obtenido por XPS, las muestras de óxido de Mo-Zn con una concentración de Ar/O₂ : 82%/18% y presión de trabajo constante presentaron la coexistencia de las fases MoO₃ y MoO_{3-x}, esta última en menor medida, misma que aumentó con la potencia. Por otro lado, a potencia constante, la presencia de las dos fases fueron similares, aunque la fase MoO₃ siguió siendo más abundante.

Por otra parte, las muestras depositadas a una concentración de Ar/O₂ : 94%/6% presentaron la coexistencia de las fases MoO₃, MoO_{3-x} (Magnéli) y MoO₂. En particular, la fase MoO₂ se volvió más abundante a medida que la potencia de erosión catódica se incrementó, manteniendo la presión constante. Asimismo, cuando la potencia se mantuvo constante, esta fase disminuyó su presencia al aumentar la presión de trabajo.

• Respuesta electrocrómica

En primer lugar, se mostró que los experimentos electrocrómicos al que se sometieron las películas delgadas de óxidos de Mo, con una relación de Ar/O₂ : 94%/6%, no resultaron favorables al utilizar una solución de ácido propiónico en solución acuosa, debido a que las películas se desprendieron de los sustratos. A partir de esto, se consideró el uso de una solución electrolítica de Li-PC.

Las películas delgadas de óxido de Mo, preparadas con Ar/O₂ : 94%/6% y presión constante, presentaron transmitancias por debajo del 50%. Los voltagramas respectivos exhibieron una buena estabilidad; en particular, la muestra Mo-06-40-06 presentó la eficiencia de coloración más alta, variando de 16.71 hasta 19.11 cm²/C. Por su parte, a potencia constante, la transmitancia de las películas aumentó hasta cerca del 70%, pero los voltagramas evidenciaron una mayor inestabilidad, con una dismi-

nución en la cantidad de carga insertada/extraída. Entre las películas preparadas a potencia constante, Mo-10-40-06 fue la de mayor eficiencia de coloración, alcanzando valores en el intervalo 22.67 - 39.12 cm²/C. Del conjunto de películas delgadas de óxido de Mo-Zn a presión constante, éstas revelaron transmitancias por debajo del 30 % y, además, las modulaciones ópticas fueron menores al 6 %. Asimismo, el intercambio de carga disminuyó a altas potencias. Para este conjunto, la CE más alta, 13.48 cm²/C, correspondió a la muestra MoZn-06-60-06. Las películas delgadas de óxidos de Mo-Zn, a potencia constante, aumentaron su transmitancia y modulación óptica y mostraron, aproximadamente, la misma cantidad de carga insertada y extraída. Como resultado, la CE más alta creció de 13.02 hasta 20.41 cm²/C, correspondiendo a la muestra MoZn-08-40-06.

Acorde con lo anterior, las películas delgadas de óxido de Mo-Zn se depositaron a las mismas condiciones de las películas de óxido de Mo, con el fin de comparar ambos sistemas; sin embargo, las muestras con mejor respuesta electrocrómica en cada conjunto correspondieron a diferentes condiciones de depósito. Particularmente, no se pudo obtener una tendencia clara de la influencia de la potencia de depósito y la presión de trabajo en las películas delgadas de óxido de Mo-Zn.

Por último, se depositaron películas delgadas de óxidos de Mo-Zn, a una relación de Ar/O₂ : 82 %/18 %, explorando una nueva ventana de potencial de -.2 a 1.1 V. En general, se obtuvieron transmitancias altas para todas las películas, la mayoría de ellas cercanas al 95 %. De la misma manera, la modulación óptica para todas las muestras se encontró entre el 20 y 30 %, siendo más alta en comparación con las películas fabricadas con Ar/O₂ : 94 %/6 %. Además, la CE obtenida para este conjunto de películas también fue más alta. La CE más alta a presión constante correspondió a la muestra MoZn-10-80-18, con un valor de 71.11 cm²/C. La CE más alta a potencia constante se encontró para la muestra MoZn-06-60-18, con un valor promedio de 72.12 cm²/C.

Los estudios realizados en esta tesis han sido promisorios. No obstante, es imprescindible realizar más investigaciones para entender el papel jugado por el Zn en estos sistemas.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis se depositaron películas delgadas de óxidos de Mo y Mo-Zn mediante la técnica de erosión catódica de asistida con magnetrón en atmósfera reactiva empleando dos tipos de blancos, uno metálico de Mo y otro de una aleación de Mo₉₀-Zn₁₀, respectivamente.

La caracterización de la química superficial de las películas, realizada mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, reveló la influencia de la potencia de depósito, la presión de trabajo y la relación de gases en sus propiedades superficiales. En particular, se encontró que, entre las dos atmósferas investigadas, existe una tendencia a obtener MoO₃ al aumentar el porcentaje de oxígeno. Además, para la relación Ar/O₂ : 82%/18%, los estados Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺ no presentan grandes cambios al aumentar la presión de trabajo, manteniendo la potencia constante. Estos resultados contrastan marcadamente cuando la relación de Ar/O₂ es igual a 94%/6%, pues en algunos casos llegan a formarse inclusive los estados Mo⁴⁺.

En general, la eficiencia de coloración de las películas de óxido de Mo fue baja; sin embargo, de acuerdo a lo analizado anteriormente, la muestra Mo-10-40-06 fue la película que presentó mejor respuesta electrocrómica de este conjunto. Adicionalmente, se observó una disminución de las cargas insertada y extraída cuando se seleccionaron bajas potencias y altas presiones de trabajo, lo que aumentó la CE. Más aún, se encontró que este parámetro aumentó como resultado del incremento en la modulación óptica. Las muestras depositadas a mayor potencia de depósito fueron opacas,

mientras que las muestras depositadas a menor potencia de depósito resultaron más transparentes. No obstante, este conjunto de películas delgadas no presentó la mejor respuesta electrocrómica y no son apropiadas para el desarrollo de dispositivos electrocrómicos.

Por otro lado, para el conjunto de películas de óxidos de Mo-Zn, fabricadas en una atmósfera de Ar/O₂ igual a 94%/6%, no se encontró una tendencia clara para la CE en función de la presión de trabajo y la potencia de depósito. En este caso, a presión constante y potencia variable, las películas con mejor respuesta electrocrómica fueron las depositadas a 60 W y 6 mTorr. Por otro lado, a potencia constante y presión variable, las mejores muestras fueron las depositadas a 40 W y 8 mTorr. En general, la eficiencia de coloración de ambas muestras fue muy baja. Desafortunadamente, estos resultados no coinciden con los resultados de las películas delgadas de óxido de Mo, por lo que es complicado compararlas.

Finalmente, las películas delgadas de óxido de Mo-Zn depositadas bajo Ar/O₂ : 82%/ 18% dieron la eficiencia de coloración más alta, de manera que éstas puedan considerarse como las candidatas más promisorias para ser empleadas en el desarrollo de dispositivos electrocrómicos; específicamente, las mejores condiciones se dieron al seleccionar 60 W y 6 mTorr, con una ventana de potencial aplicado de -0.2 a 1.1 V *vs* Ag/AgCl y una tasa de barrido de 10 mV/s.

Perspectivas

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis, se propone realizar algunas actividades para complementar y fortalecer este trabajo de investigación:

- Realizar un análisis detallado de los espectros XPS de las películas delgadas de óxido de Mo-Zn con el fin de conocer el rol específico del Zn. La caracterización de estas películas mediante otras técnicas también sería de gran relevancia.
- Puesto que las películas delgadas de óxido de Mo depositadas en una atmósfera de Ar/O₂ : 94%/6% no desplegaron respuestas electrocrómicas favorables, se podría explorar la relación de gases de Ar/O₂ : 82%/18%, de acuerdo a la experiencia obtenida con las películas delgadas de óxidos de Mo-Zn.
- Sería conveniente investigar las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de óxidos de Mo u óxidos de Mo-Zn bajo otras condiciones experimentales de la voltametría cíclica, tales como las ventanas de potencial aplicado, las velocidades de barrido y las concentraciones del electrolito.
- Investigar las propiedades de durabilidad y rejuvenecimiento de las películas delgadas de óxidos de Mo-Zn.

Bibliografía

- [1] *Electrochromic Systems: Electrochemistry Kinetics and Mechanism*, chapter 2, pages 22–41. John Wiley and Sons, Ltd., 1995.
- [2] H. Adachi and K. Wasa. *Thin Films and Nanomaterials*, pages 3–39. 12 2012.
- [3] A.S. Alexandrov. *Polarons in advanced materials*, volume 103. Springer Science & Business Media, 2008.
- [4] M. A. Arvizu, M. Morales-Luna, M. Pérez-González, E. Campos-González, O. Zelaya-Angel, and S.A. Tomás. Influence of thermal annealings in argon on the structural and thermochromic properties of MoO₃ thin films. *International Journal of Thermophysics*, 38:51–60, 2017.
- [5] M. A. Arvizu, S. A. Tomás, M. Morales-Luna, J. Santoyo-Salazar, J. O. García-Torija, and O. Zelaya-Angel. Effect of a ZnSe layer on the thermochromic properties of MoO₃ thin films. *International Journal of Thermophysics*, 33:2035–2040, 2012.
- [6] M.A. Arvizu-Coyotzi. *Estudio de las propiedades fotocromicas y termocromicas de películas delgadas de MoO₃ dopadas con ZnSe*. Tesis de Maestría. CINVESTAV-IPN, Departamento de Física, 2009.
- [7] R. Baetens, B.P. Jelle, and A. Gustavsen. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94:87–105, 2010.

- [8] K. Bange. Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58(1):1–131, 1999.
- [9] R. Cabrera-Aguilar. Obtención y caracterización de recubrimientos de sialon mediante RF sputtering. 2007.
- [10] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*. International series of monographs on chemistry. OUP Oxford, 2010.
- [11] I.A. de Castro and K. Kalantar-Zadeh. Molybdenum oxides – from fundamentals to functionality. *Advanced Materials*, 29, 2017.
- [12] S.K. Deb. Physical properties of a transition metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 304(1477):211–231, 1968.
- [13] S.K. Deb. A novel electrophotographic system. *Applied Optics Supplement*, 3:192–195, 1969.
- [14] S.K. Deb and J.A. Chopporian. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. *Journal of Applied Physics*, 37(13):4818–4825, 1966.
- [15] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, and J.L. Dempsey. A practical beginner’s guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*.
- [16] B.W. Faughnan, R.S. Crandall, and P.M. Heyman. Electrochromism in WO_3 amorphous films. *RCA Rev.*, 36(1):177–197, 1975.
- [17] W. Feng, L. Zou, G. Gao, G. Wu, J. Shen, and W. Li. Gasochromic smart window: Optical and thermal properties, energy simulation and feasibility analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144:316–323, 01 2016.

- [18] C.G. Granqvist. Electrochromic materials: microstructure, electronic bands, and optical properties. *Applied Physics A*, 57:3–12, 1993.
- [19] C.G. Granqvist. Electrochromic oxides: a bandstructure approach. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32(4):369–382, 1994.
- [20] C.G. Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.
- [21] C.G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G.A. Niklasson, D. Rönnow, M. Strømme Mattsson, M. Veszelei, and G. Vaivars. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. *Solar Energy*, 63(4):199–216, 1998.
- [22] S. Green. *Electrochromic nickel–tungsten oxides: optical, electrochemical and structural characterization of sputter-deposited thin films in the whole composition range*. PhD thesis, Acta Universitatis Upsaliensis, 2012.
- [23] S. Green, J. Backholm, P. Georén, C.G. Granqvist, and G.A. Niklasson. Electrochromism in nickel oxide and tungsten oxide thin films: Ion intercalation from different electrolytes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:2050–2055, 2009.
- [24] T. He and J. Yao. Photochromism of molybdenum oxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2):125–143, 2003.
- [25] T. He and J. Yao. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science*, 51:810–879, 2006.
- [26] P. Huovila. *Buildings and climate change: status, challenges, and opportunities*. UNEP/Earthprint, 2007.
- [27] N.S. Hush. Intervalence-transfer absorption. part 2. theoretical considerations and spectroscopic data. *Prog. Inorg. Chem*, 8(391):12, 1967.

- [28] H. Kim, A. Pique, and H. Murata. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 86:6451–6461, 1999.
- [29] P.T. Kissinger and W.R. Heineman. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9):702, 1983.
- [30] C.M. Lampert. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, 11(1):1–27, 1984.
- [31] C.M. Lampert. Chromogenic smart materials. *Materials Today*, 7(3):28–35, 2004.
- [32] H. Crotte Ledesma. *Electrochromic properties of titanium and zinc oxides*. Tesis de Maestría. CINVESTAV-IPN, Departamento de Física, 2009.
- [33] E.S. Lee, D.L. DiBartolomeo, and S.E. Selkowitz. Daylighting control performance of a thin-film ceramic electrochromic window: Field study results. *Energy and Buildings*, 38:30–44, 2006.
- [34] E.S. Lee, S.E. Selkowitz, R.D. Clear, D.L. DiBartolomeo, J.H. Klems, L.L. Fernandes, G.J. Ward, V. Inkarojrit, and M. Yazdanian. Advancement of electrochromic windows. Technical report, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA, 2006.
- [35] E.S. Lee and A. Tavit. Energy and visual comfort performance of electrochromic windows with overhangs. *Building and Environment*, 42:2439–2449, 2007.
- [36] R.C.G.M. Loonen, S. Singaravel, M. Trčka, D. Cóstola, and J.L.M. Hensen. Simulation-based support for product development of innovative building envelope components. *Automation in Construction*, 45:86–95, 2014.
- [37] M. Morales Luna. *Enhancement of thermochromic and electrochromic properties of MoO_3 and WO_3 thin films by RF and DC reactive magnetron sputtering*. Tesis de Doctorado. CINVESTAV-IPN, Departamento de Física, 2017.

- [38] S. Maekawa, T. Tohyama, S.E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshihara, and G. Khalilullin. *Physics of Transition Metal Oxides*, volume 144. Springer Science & Business Media, 2013.
- [39] A.A. Mane and A.V. Moholkar. Orthorhombic MoO₃ nanobelts based NO₂ gas sensor. *Applied Surface Science*, 405:427–440, 2017.
- [40] M. Morales-Luna, S.A. Tomás, M.A. Arvizu, M. Pérez-González, and E. Campos-González. The evolution of the Mo⁵⁺ oxidation state in the thermochromic effect of MoO₃ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 722:938–945, 2017.
- [41] A.J. Moulson. Transition metal oxides. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, pages 497–499. Pergamon, Oxford, 1991.
- [42] R. Budakoglu O. Tuna, A. Sezgin. Electrochromic properties of tungsten trioxide (WO₃) layers grown on ito/glass substrates by magnetron sputtering. 120, 2015.
- [43] J. Okumu, F. Koerfer, C. Salinga, T.P. Pedersen, and M. Wuttig. Gasochromic switching of reactively sputtered molybdenumoxide films: A correlation between film properties and deposition pressure. *Thin Solid Films*, 515(4):1327–1333, 2006.
- [44] A. Pandurang. *Transition Metal Oxide Thin Film Based Chromogenics and Devices*. Elsevier, 2017.
- [45] H.H. Perkampus. *UV-Vis Spectroscopy and its applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [46] M. Ponce-Mosso, M. Pérez-González, P.E. García-Tinoco, H. Crotte-Ledesma, M. Morales-Luna, and S.A. Tomás. Enhanced photocatalytic activity of amorphous MoO₃ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering. *Catalysis Today*, 349:150–158, 2020.

- [47] M. Pérez-González and S.A. Tomás. Surface chemistry of TiO₂-ZnO thin films doped with ag. its role on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, 360:129–137, 2021.
- [48] M. Pérez-González, S.A. Tomás, J. Santoyo-Salazar, and M. Morales-Luna. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-ZnO thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Ceramics International*, 43(12):8831–8838, 2017.
- [49] C.N.R. Rao. Transition metal oxides. In *Solid State Chemistry*. 1974.
- [50] J. Scarminio, A. Lourenço, and A. Gorenstein. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. *Thin Solid Films*, 302:66–70, 1997.
- [51] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [52] S.A. Tomás, M.A. Arvizu, O. Zelaya-Angel, and P. Rodríguez. Effect of ZnSe doping on the photochromic and thermochromic properties of MoO₃ thin films. *Thin Solid Films*, 518:1332–1336, 2009.
- [53] MR Tubbs. MoO₃ layers—optical properties, colour centres, and holographic recording. *Physica Status Solidi A*, 21(1):253–260, 1974.
- [54] I.V. Tudose, F. Comanescu, P. Pascariu, S. Bucur, L. Rusen, F. Iacomi, E. Koudoumas, and M.P. Sucheá. Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication. In V. Dinca and M.P. Sucheá, editors, *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, pages 15–26. Elsevier, 2019.
- [55] P. van Konynenburg, S. Marsland, and J. McCoy. Solar radiation control using ncap liquid crystal technology. *Solar Energy Materials*, 19:27–41, 1989.
- [56] N.L. Wang. An introduction to the optical spectroscopy of solids.

- [57] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera. *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS*. William Andrew, 2012.
- [58] A.F. Wells. *Structural inorganic chemistry*. Oxford university press, 2012.
- [59] J.N. Yao, Y.A. Yang, and B.H. Loo. Enhancement of photochromism and electrochromism in MoO₃/Au and MoO₃/Pt thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(11):1856–1860, 1998.
- [60] B.S. Yu, E.S. Kim, and Y.W. Lee. Developments in suspended particle devices (spd). In *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV*, volume 3138, pages 217–225. International Society for Optics and Photonics, 1997.
- [61] B.Y. Zhang, A. Zavabeti, A.F. Chrimes, F. Haque, L.A. O’Dell, H. Khan, N. Syed, R. Datta, Y. Wang, A.S.R. Chesman, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh, and J.Z. Ou. Degenerately hydrogen doped molybdenum oxide nanodisks for ultrasensitive plasmonic biosensing. *Advanced Functional Materials*, 28:1706006, 2018.
- [62] X. Zheng, D. Li, X. Li, J. Chen, C. Cao, J. Fang, J. Wang, Y. He, and Y. Zheng. Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169:408–415, 2015.