



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

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Optimización de las propiedades
electrocromáticas de películas delgadas de WO_3
depositadas por la técnica de erosión catódica
reactiva dc**

Tesis que presenta

David Bravo Solano

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

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

Agradecimientos

- A mi madre, por el apoyo brindado para cumplir mi sueño de la infancia de ser físico.
- Al Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, que ha sido una fuente de apoyo y motivación no solo como asesor de tesis, sino también como profesor, tutor y coordinador académico. Sin su invaluable ayuda, esto no habría sido posible.
- A mi prometida, Beelia Sakay Sena Aguilar, por haber estado a mi lado durante la escritura de esta tesis y haber soportado mis erráticos cambios de humor durante dicho proceso. Eres la persona más linda del mundo.
- Al Centro de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional (Cinvestav), por ser una institución que se encuentra en la vanguardia científica y permitirme hacer uso de sus laboratorios para realizar este trabajo, de sus bibliotecas para realizar la investigación y de sus instalaciones deportivas para mantenerme sano y fuerte.
- Al Departamento de Física y a todos mis profesores, por haberme transmitido con tanta diligencia y pasión sus conocimientos.
- 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. Gracias por romper el prejuicio de que en México no existe apoyo para la ciencia.
- A Mariana del Castillo Sánchez, por su invaluable ayuda para llevar a cabo todos los trámites burocráticos necesarios no solo para este trabajo de tesis, sino a lo largo de toda la maestría. Gracias por ser una gran amiga y hacer más llevaderos todos estos años con tus amenas conversaciones.

- A mi amigo el Dr. Oscar Martínez Fuentes, por la asesoría y el apoyo personal que me brindó cuando estaba haciendo los propedéuticos de la maestría, además de la asesoría brindada en Latex para el desarrollo de esta tesis. ¡Halcones una vez, halcones por siempre!
- A mi gran amigo, el M. en C. Cesar Ramos Almada, por la asesoría brindada en los primeros semestres de mi maestría.
- A la M. en C. Ariadna Vianey Urizar Torres, por la capacitación que me brindó en las técnicas experimentales necesarias para este trabajo.
- Al M. en C. Horacio Crotte Ledesma, por la asesoría brindada en Python para realizar los análisis de datos necesarios para este trabajo.
- A mis sinodales, el Dr. Alfredo Cruz Orea y el Dr. Mario Perez González, por las pertinentes correcciones realizadas, que ayudaron a hacer de esta tesis un mucho mejor trabajo.
- Al Ing. Miguel Ángel Avendaño, la Ing. Marcela Guerrero, el Dr. Angel Guillén, el Dr. Enrique Campos, el Lic. Rafael Basurto y la Ing. Esther Ayala, por el apoyo brindado para realizar las caracterizaciones necesarias para este trabajo.

Resumen

En esta tesis se estudiaron las propiedades electrocrómicas de películas de trióxido de tungsteno, WO_3 , depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos de ITO a través de la técnica de erosión catódica de asistida con magnetrón en atmósfera reactiva. Se realizaron estudios tanto en función de las condiciones de depósito, como de diferentes parámetros electrocrómicos. Además, se realizó una caracterización integral de las muestras, incluyendo sus propiedades estructurales, morfológicas y de química superficial.

Los depósitos de películas delgadas de WO_3 , a una concentración de gases de Ar/O_2 de 82%/18%, se realizaron a i) presión de trabajo constante de 9 mTorr y potencias de depósito de 40, 60 y 80 W, y ii) potencia de depósito constante de 60 W y presiones de trabajo de 7, 9 y 11 mTorr. Se realizaron múltiples depósitos de películas delgadas de WO_3 a 11 mTorr y 60 W variando el espesor de las muestras, de tal manera que se pudiera investigar la influencia de este parámetro sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas. También se realizaron estudios en función del tiempo de envejecimiento del electrolito (Li-PC), que varió desde cero hasta cuatro semanas; la ventana de potencial, cuyo valor máximo se mantuvo constante en 1.1 V vs Ag/AgCl, y cuyo valor mínimo varió desde -0.2 hasta -0.8 V vs Ag/AgCl; y la temperatura de post-recocido, que varió desde los 20 (temperatura ambiente) hasta los 400 °C. Entre las condiciones estudiadas, la película con mejor eficiencia de coloración corresponde a 9 mTorr, 40 W y 165 nm, que recibió un tratamiento térmico a 200 °C y fue estudiada en una ventana de potencial de -0.2 a 1.1 V vs Ag/AgCl. La eficiencia de coloración para dicha muestra fue de 102.61 cm^2/C . Sin embargo, entre las condiciones estudiadas, la película con mayor modulación óptica corresponde a 9 mTorr, 60 W y 300 nm de espesor, que no recibió ningún tratamiento térmico y fue estudiada con una ventana de potencial de -0.8 a 1.1 V vs Ag/AgCl.

La caracterización por XRD mostró que a temperatura ambiente las muestras presentan estructura amorfa, pero conforme aumenta la temperatura de

tratamiento térmico, comienzan a cristalizar. La caracterización por EDS mostró la presencia tanto de tungsteno como de oxígeno en las muestras, tal como se esperaba; esto, a su vez, fue nuevamente corroborado a través de XPS. La caracterización por SEM sugiere que existe una relación entre la rugosidad de las muestras y las condiciones de depósito.

Índice

1. Marco Teórico	15
1.1. Trióxido de tungsteno (WO_3)	15
1.2. Fenómeno electrocrómico	16
1.2.1. Intercalación y desintercalación iónica	16
1.2.2. Ventanas electrocrómicas	17
1.2.3. Eficiencia de coloración	20
1.3. Modelos teóricos	21
1.3.1. Transferencia de carga intervalencia	22
1.3.2. Absorción de polarones pequeños	23
2. Técnicas experimentales	26
2.1. Erosión catódica dc (sputtering)	26
2.2. Espectroscopía UV-Vis	27
2.3. Voltametría cíclica	29
2.3.1. Celda electroquímica	29
2.3.2. Configuración de tres electrodos	31
2.3.3. El experimento típico de voltametría cíclica	32
2.4. Difracción de Rayos X (XRD)	33
2.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	35
2.6. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	36
2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	37
3. Procedimiento Experimental	39
3.1. Limpieza de sustratos	39
3.2. Depósito de películas	39
3.3. Elección de parámetros de depósito	40
3.4. Mediciones electrocrómicas	40
3.5. Elección de parámetros electrocrómicos	41
3.6. Post-recocido	42

3.7. Caracterización de las muestras	42
3.7.1. Difracción de rayos X (XRD)	42
3.7.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	42
3.7.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	43
3.8. Evaluación de la eficiencia de coloración	43
3.8.1. Caracterización eléctrica: Voltametría cíclica	43
3.8.2. Caracterización óptica: espectroscopía UV-Vis	46
3.8.3. Eficiencia de coloración	48
4. Resultados	49
4.1. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	49
4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	50
4.3. Difracción de Rayos X (XRD)	51
4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
4.5. Influencia del envejecimiento del Li-PC	55
4.6. Influencia de la potencia de depósito	59
4.7. Influencia de la presión de trabajo	63
4.8. Influencia del espesor	68
4.9. Influencia de la ventana de potencial	71
4.10. Influencia de la temperatura de post-recocido	80
5. Conclusiones	90
6. Perspectivas	91
7. Referencias	92

Índice de figuras

1. Diseño básico de un dispositivo electrocrómico [36].	13
2. Estructura cristalina del óxido de tungsteno (VI), datos de: BO Loopstra, HMRietveld: Refinamiento adicional de la es- trutura de WO_3 . En: Acta Cryst., 1969, B25, S. 1420-21. . . .	15
3. Tabla periódica donde se muestran los metales de transición cuyos óxidos poseen coloración electrocrómica catódica o anódi- ca. Adaptado de [23].	17
4. Principales componentes de una ventana electrocrómica. Adap- tado de [23].	18
5. Diagrama de energía en función de las coordenadas de configu- ración para la transferencia de carga intervalencia. Adaptado de [23].	22
6. Formación de un polarón en la red. Adaptado de [23].	24
7. Energía en función de la coordenada de configuración Q que conecta los sitios i y j. Adaptado de [23].	25
8. Sistema de depósito de erosión catódica (sputtering). Adapta- do de [23].	27
9. Esquema típico de un espectrofotómetro. Adaptado de [23]. . .	28
10. Ejemplo típico de una celda electroquímica, que muestra las dos medias celdas que lo componen. Adaptado de [22].	30
11. Configuración de una celda electroquímica de tres electrodos (1), (2) contraelectrodo y (3) electrodo de referencia. electrodo de trabajo, . Adaptado de [22].	32
12. Voltagrama típico. Adaptado de [23].	33
13. Una ilustración de la difracción de Bragg; dos haces interfe- rirán constructivamente si están en fase, o si su diferencia en la distancia recorrida es un múltiplo entero de su longitud de onda.	34

14. Generación de electrones detectados en Microscopía Electrónica de Barrido. PE, SE y BSE representan electrones primarios, secundarios y retrodispersados, respectivamente.	35
15. Esquema simplificado del principio de operación de un equipo XPS.	37
16. Potencial aplicado.	44
17. Voltagrama para el primer ciclo (izquierda) y para los 19 ciclos (derecha).	45
18. Corriente en función del tiempo para el primer ciclo (izquierda) y para los 19 ciclos (derecha).	46
19. Densidad de carga insertada y extraída en función del número de ciclos.	46
20. Transmitancia en función del tiempo para los 19 ciclos.	47
21. Máximos y mínimos de transmitancia en función del número de ciclo.	47
22. Eficiencia de coloración para los 19 ciclos.	49
23. Espectro EDS para la muestra WO3-09-80-152-20-6.	50
24. Espectro EDS para la muestra WO3-09-40-165-20-6.	50
25. Espectros XRD para muestras a temperatura ambiente.	52
26. Espectros XRD para muestras a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	53
27. Imágenes SEM de muestras depositadas a presión constante de 9 mTorr, y potencias de 40, 60 y 80 W, respectivamente.	54
28. Imágenes SEM de muestras depositadas a potencia de depósito constante de 60 W, y presiones de trabajo de 7, 9 y 11 mTorr, respectivamente.	55
29. Densidades de carga insertada y extraída.	56
30. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	56
31. Modulación óptica media en función del tiempo de envejecimiento de Li-PC.	57

32. Eficiencia de coloración en función del número de ciclos.	58
33. Eficiencia de coloración media en función del tiempo de enve-	
jecimiento del Li-PC.	59
34. Densidades de carga extraída e insertada en función del núme-	
ro de ciclos.	60
35. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	61
36. Modulación óptica media en función de la potencia de depósito.	62
37. Eficiencia de coloración en función del número de ciclos.	63
38. Eficiencia de coloración en función de la potencia de depósito.	63
39. Densidades de carga insertada y extraída.	64
40. Modulación óptica a 550 nm en función del tiempo.	65
41. Modulación óptica media en función de la presión de trabajo.	66
42. Eficiencia de coloración en función de los ciclos.	67
43. Eficiencia de coloración media en función de la presión de tra-	
bajo.	67
44. Densidades de carga insertada y extraída.	68
45. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	69
46. Modulación óptica media en función del espesor.	70
47. Eficiencia de coloración en función de los ciclos.	70
48. Eficiencia de coloración media en función del espesor.	71
49. Voltagrama de la muestra WO ₃ -11-60-151-20-6, que fue some-	
tida a un vertex mínimo de -0.2 V vs Ag/AgCl.	72
50. Voltagrama de la muestra WO ₃ -11-60-151-20-7, que fue some-	
tida a un vertex mínimo de -0.5 V vs Ag/AgCl.	72
51. Voltagrama de la muestra WO ₃ -11-60-151-20-3, que fue some-	
tida a un vertex mínimo de -0.8 V vs Ag/AgCl.	73
52. Densidades de carga insertada y extraída.	73
53. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	74
54. Modulación óptica media en función de la ventana de potencial.	75
55. Eficiencia de coloración en función de los ciclos.	75

56. Eficiencia de coloración media en función de la ventana de potencial.	76
57. Voltagrama para la muestra WO ₃ -09-40-165-20-6, que fue sometida a un vertex mínimo de -0.2 V vs Ag/AgCl.	77
58. Voltagrama para las muestras WO ₃ -09-40-165-20-1 (izquierda) y WO ₃ -09-40-165-20-8 (derecha) que fueron sometidas a vertex mínimos de -0.5 y -0.8 V vs Ag/AgCl, respectivamente.	77
59. Densidades de carga insertada y extraída.	78
60. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	78
61. Modulación óptica media en función de la ventana de potencial.	79
62. Eficiencia de coloración en función de los ciclos.	80
63. Eficiencia de coloración media en función de la ventana de potencial.	80
64. Densidades de carga insertada y extraída.	81
65. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	82
66. Modulación óptica media en función de la temperatura de tratamiento térmico.	83
67. Eficiencia de coloración en función de los ciclos.	83
68. Eficiencia de coloración media en función de la temperatura.	84
69. Densidades de carga insertada y extraída.	84
70. Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.	85
71. Primeros 140 segundos de la gráfica de transmitancia para la muestra tratada a 400 °C.	85
72. Primeros 140 segundos de la gráfica de transmitancia para la muestra que no recibió tratamiento térmico.	86
73. Modulación óptica media en función de la temperatura de tratamiento térmico.	87
74. Eficiencia de coloración en función de los ciclos.	88
75. Eficiencia de coloración media en función de la temperatura de tratamiento térmico.	88

Introducción

Una de las ramas de la física que más se ha desarrollado a lo largo del último siglo es la Física del Estado Sólido, que ha tenido importantes aportaciones tecnológicas como el diseño y la fabricación de transistores y materiales semiconductores. La Física del Estado Solido también ha propiciado el desarrollo de disciplinas como la Ciencia de Materiales, que tiene como objetivo investigar y desarrollar distintos tipos de materiales, como los materiales cromogénicos, con base en las propiedades deseadas para determinadas aplicaciones.

La principal característica de los materiales cromogénicos es que pueden cambiar sus propiedades ópticas al ser expuestos a diversos procesos físicos [24]. Dependiendo del agente externo que provoca el cambio en las propiedades ópticas, los materiales cromogénicos pueden clasificarse en gasocrómicos [25], fotocromicos [26], termocrómicos [27] y electrocrómicos [28], tal como se resume en la Tabla 1. En esta tesis, nuestro particular interés es el estudio de los materiales electrocrómicos.

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

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

El electrocromismo es el fenómeno 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. Este efecto fue descubierto en 1969 en el material que es objeto de estudio en la presente tesis: el trióxido de wolframio, WO_3 . Concretamente, este fenómeno permite la modulación de la transmitancia, reflectancia, absorbancia y emitancia del WO_3 y otros materiales

relacionados, lo que permite su implementación en paneles de información, espejos de reflectancia variable, superficies de emitancia variable y ventanas inteligentes [29].

La preocupación a nivel mundial por reducir el creciente consumo de energía ha impulsado el desarrollo de dispositivos ahorradores de energía como las ya mencionadas ventanas inteligentes, que pueden cambiar reversiblemente sus propiedades ópticas (transmitancia y absorbancia) cuando se les aplica calor, luz o voltaje. Varios estudios han reportado que la implementación de este tipo de ventanas puede conducir a una reducción drástica en el consumo de energía en los edificios al reducir el uso de sistemas de calefacción/refrigeración, así como la demanda de iluminación eléctrica [30, 31, 32]. Aunque las ventanas inteligentes pueden ser fabricadas a partir de tecnologías como cristales líquidos [33] o partículas suspendidas [34], las basadas en materiales electrocrómicos presentan diversas ventajas que conducen a la reducción de energía anual en los edificios de entre 20 a 60 % [27, 35]. Por ejemplo, aunque la coloración de las ventanas inteligentes electrocrómicas se logra en algunos cuantos segundos o minutos, no se requiere que el voltaje aplicado permanezca constante para conservar dicha coloración; es decir, presentan un efecto de memoria. Además, el voltaje aplicado es comúnmente del orden de unos cuantos volts. También vale la pena mencionar que es posible ajustar el grado de coloración en estados intermedios de las ventanas electrocrómicas.

En la Fig. [1](#) se muestra un esquema de la configuración básica de los dispositivos basados en materiales electrocrómicos, como las ventanas inteligentes. Dichos dispositivos funcionan como celdas electroquímicas recargables que contienen al menos dos electrodos separados por un proveedor de iones (electrolito) en forma de gel, sólida o líquida. Las especies electrocrómicas pueden encontrarse en uno o ambos electrodos, e incluso diluirse en el electrolito [36]; sin embargo, en esta tesis serán consideradas como películas, tal como se muestra en la figura mencionada. Se establece un contraflujo de

electrones de equilibrio de carga cuando se introducen iones en la película electrocrómica. Estos electrones son proporcionados por el conductor de electrones transparente y permanecerán unidos a la película delgada mientras los iones estén intercalados. Generalmente se acepta que la presencia de estos electrones es la responsable de los cambios ópticos del dispositivo. Si se produce un oscurecimiento durante la intercalación de iones, se dice que la especie electrocrómica tiene coloración catódica, mientras que el oscurecimiento bajo la desintercalación de iones se denomina coloración anódica. Si los dos electrodos de una ventana inteligente presentan una respuesta electrocrómica, se requerirá que presenten coloración opuesta, es decir, si uno es anódico, el otro debe ser catódico.

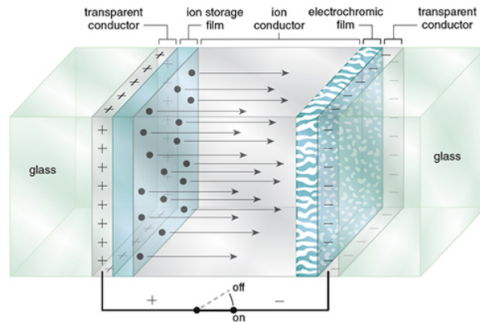


Figura 1: Diseño básico de un dispositivo electrocrómico [36].

Entre las especies electrocrómicas utilizadas en la fabricación de ventanas inteligentes, los óxidos de metales de transición (TMO) forman una categoría importante. En particular, el trióxido de tungsteno (WO_3), que muestra coloración catódica, es el TMO más estudiado [37].

En el presente trabajo, se utiliza la erosión catódica dc en atmósfera reactiva asistida por magnetrón (sputtering) para estudiar la respuesta electrocrómica de películas delgadas cultivadas a partir de un blanco de W sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO utilizando un electrolito de Li-PC (perclorato de litio en carbonato de propileno). Se investiga el efecto de los

parámetros de deposición, el envejecimiento del electrolito, el espesor, la ventana de potencial y la temperatura de recocido.

La estructura de la tesis es la siguiente: El Capítulo 1 se refiere a los modelos teóricos que explican la coloración en un material electrocrómico, así como una breve descripción de los materiales que se utilizan. En el Capítulo 2, se discuten las técnicas experimentales con especial atención a la técnica de depósito por erosión catódica y la voltametría cíclica, mientras que el procedimiento experimental se describe en el Capítulo 3. En el Capítulo 4, se muestran los resultados de los experimentos electrocrómicos y se discuten estos resultados. Finalmente, se describen las conclusiones y perspectivas.

1. Marco Teórico

1.1. Trióxido de tungsteno (WO_3)

El trióxido de tungsteno es un compuesto químico de oxígeno y el metal de transición tungsteno, con fórmula WO_3 . En su estado de sólido cristalino, es de color amarillo claro [38]. Recientemente, los intereses en su investigación se han visto renovados por el descubrimiento de su efecto electrocrómico [39].

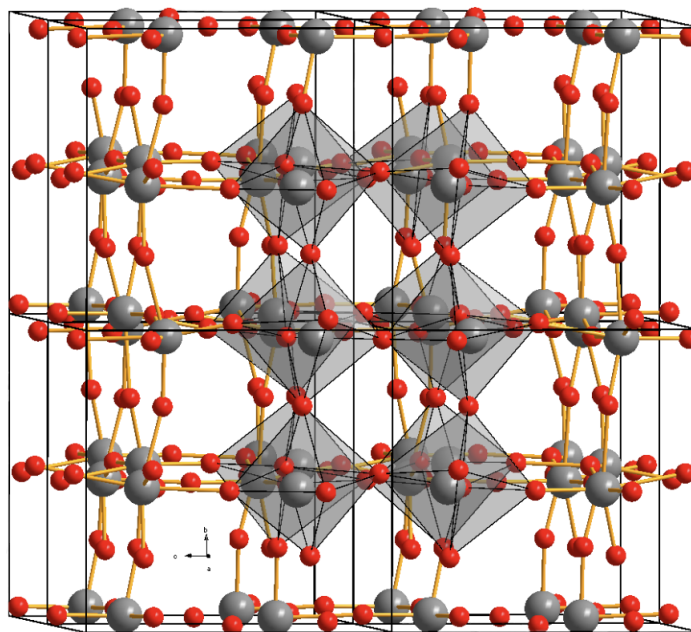


Figura 2: Estructura cristalina del óxido de tungsteno (VI), datos de: BO Loopstra, HMRietveld: Refinamiento adicional de la estructura de WO_3 . En: Acta Cryst., 1969, B25, S. 1420-21.

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno depende de la temperatura. A temperaturas superiores a $740\text{ }^\circ\text{C}$, es tetragonal; de 330 a $740\text{ }^\circ\text{C}$, ortorrómbica; de 17 a $330\text{ }^\circ\text{C}$, monoclinica; de -50 a $17\text{ }^\circ\text{C}$, triclínica; y a temperaturas inferiores a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, de nuevo monoclinica [39].

1.2. Fenómeno electrocrómico

El electrocromismo en los óxidos de metales de transición es un fenómeno en el que surge una coloración reversible como resultado de la intercalación de iones y la inyección de electrones para equilibrar la carga. En las siguientes secciones, se presentan por separado los modelos de intercalación y coloración.

1.2.1. Intercalación y desintercalación iónica

El fenómeno electrocrómico, que se observa en algunos óxidos de metales de transición, puede explicarse mediante reacciones redox, debido a la doble inyección de iones y electrones que ocurre en el material. Si la película electrocrómica se oscurece durante la intercalación de iones, se dice que el material presenta coloración catódica; en cambio, si la película electrocrómica se oscurece durante la desintercalación de iones, se dice que el material presenta coloración anódica. Los elementos cuyos óxidos presentan coloración catódica son el Ti, Nb, Mo, Ta y W, que se denotan en azul en la tabla periódica de la Fig. 3. Los elementos cuyos óxidos presentan coloración anódica son Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh e Ir, que se denotan en rosa en la tabla periódica. El vanadio es un caso especial e interesante ya que, dependiendo de la región espectral, el V_2O_5 presenta coloración catódica o anódica. En particular, WO_3 exhibe coloración catódica. En el caso de la coloración catódica, la intercalación (inserción) de iones se consigue aplicando un voltaje eléctrico de modo que, como consecuencia, se observa la coloración (oscurecimiento) del material electrocrómico. Si se invierte el voltaje aplicado, los iones se desintercalan (extraen), lo que provoca que el material electrocrómico se haga transparente. La carga es equilibrada por el flujo de electrones que atraviesa el circuito; esto confiere una modulación de las propiedades ópticas del material electrocrómico. La reacción que resulta cuando se aplica una diferencia de potencial es representada por la siguiente ecuación [1]:



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															

Figura 3: Tabla periódica donde se muestran los metales de transición cuyos óxidos poseen coloración electrocrómica catódica o anódica. Adaptado de [23].

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

La técnica típica para intercalar iones se basa en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos, con un conductor iónico en el medio; si se invierte la polaridad, se producirá la desintercalación. Los iones intercalados traerán, debido al equilibrio de carga, electrones desde el circuito externo al electrodo intercalado; la presencia de estos electrones es la causa de los cambios ópticos electrocrómicos. Cuando se desintercalan, los electrones también se extraerán.

1.2.2. Ventanas electrocrómicas

Entre otras partes, las ventanas electrocrómicas consisten en una película delgada de un material electrocrómico, que se colorea al aplicársele una corriente iónica y se vuelve transparente al invertir la polaridad. Debido a esto, las ventanas electrocrómicas son capaces de modular la cantidad de luz transmitida y, con ello, regular la temperatura que llega al interior de un edi-

ficio. Tal como se mencionó anteriormente, este proceso se manifiesta debido a la doble inserción de iones y electrones sobre las películas electrocrómicas al aplicárseles un voltaje eléctrico. Sin embargo, para que se manifieste dicho proceso, se requiere de un conjunto de componentes, que deberán ser compatibles entre ellos, para asegurar el funcionamiento y la vida útil de la ventana. En la Fig. 4, se presenta una descripción de los principales componentes para el funcionamiento de una ventana electrocrómica.

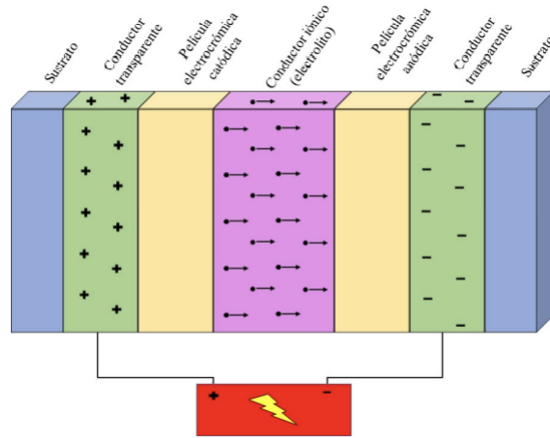


Figura 4: Principales componentes de una ventana electrocrómica. Adaptado de [23].

En los extremos, la ventana electrocrómica requiere de un par de soportes sobre los que son depositados los materiales que hacen funcionar el dispositivo. Estos sustratos transparentes pueden ser de vidrio, o plástico flexible, y son los responsables de proporcionar las características de aislamiento térmico, acústico y resistivo. Cada sustrato está cubierto por una película delgada de algún óxido conductor transparente (TCO), entre los cuales se puede aplicar un voltaje eléctrico. Los TCO's se caracterizan por ser buenos conductores eléctricos y por presentar una baja absorción óptica en la región del espectro visible. Los TCO's más utilizados son el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de zinc (ZnO). Particularmente, en nuestro estudio

se utiliza una combinación de los primeros dos 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 que, debido a la gran densidad de portadores libres que posee, tiene una alta transmitancia en la región visible. La siguiente capa es la principal componente del dispositivo y consiste en una película electrocrómica de un óxido metálico, que tiene la capacidad de cambiar su coloración reversiblemente, ya sea oscureciéndose o aclarándose. Entre los óxidos más estudiados se encuentran el MO_3 y el WO_3 . Es importante que la película electrocrómica muestre una alta modulación óptica y una alta velocidad de conmutación. Posteriormente, se coloca un conductor iónico, que es el material que provee los iones insertados y extraídos. Dicho conductor iónico puede ser un sólido, un líquido o un gel. En particular, en esta tesis se utilizó como conductor iónico un electrolito de perclorato de litio disuelto en carbonato de propileno (Li-PC). Junto al conductor iónico se coloca una segunda capa de material electrocrómico, pero de naturaleza opuesta al principal; es decir, si uno es catódico, entonces el otro será anódico. Por último, se tiene otro electrodo de ITO y el sustrato transparente.

Para tener un eficiente funcionamiento, se requiere que todas las componentes presenten ciertas características ópticas y eléctricas. En el caso de las propiedades ópticas, se necesita que la película electrocrómica principal tenga una alta transmitancia en su estado inicial y una baja transmitancia en su estado coloreado; es decir, que tenga una alta modulación óptica. También se necesita que la capa electrocrómica secundaria presente una alta modulación óptica, pero con un comportamiento inverso. Finalmente, la película delgada de TCO y el conductor iónico deben ser transparentes en la región espectral de interés.

En el caso de las propiedades eléctricas, se desea que la película delgada tenga una alta capacidad de carga iónica. El conductor iónico debe ser eléctricamente resistivo, de modo que, al aplicársele un campo eléctrico, solamente los iones se transporten a través de él. Los TCO's deben presentar

una alta conductividad eléctrica.

1.2.3. Eficiencia de coloración

La eficiencia de coloración, CE, es un parámetro que permite cuantificar la relación entre la inserción/extracción de carga y la modulación óptica para los dispositivos electrocrómicos. Se considera positiva (negativa) si la absorción aumenta (disminuye) con la intercalación de iones para materiales electrocrómicos catódicos (anódicos). Por lo tanto, 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 [2].

$$CE = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} \quad (2)$$

donde ΔQ es la densidad de carga media y ΔOD 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:

$$\Delta Q = \frac{|Q_{ext} - Q_{ins}|}{2A} \quad (3)$$

donde A representa el área de la película delgada. A su vez, 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:

$$OD = \ln \frac{I_0}{I_t} = -\ln T \quad (4)$$

Según 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 :

$$OD = \alpha t \quad (5)$$

Además, se sabe que las propiedades ópticas de un material pueden cambiar debido a la inserción/extracción de carga. Por lo tanto, el cambio máximo en la transmitancia a una determinada longitud de onda se conoce como modulación óptica y es una de las principales características de los materiales electrocromicos. Cuanto mayor sea la modulación óptica, más podrá el material cambiar entre el estado coloreado y el transparente. De manera que la eficiencia de coloración en un material electrocromico puede ser expresada de la siguiente manera:

$$CE = \frac{\ln \left| \frac{T_{max}}{T_{min}} \right|}{\frac{|Q_{ext} - Q_{ins}|}{2A}} \quad (6)$$

Por lo tanto, los materiales con buena respuesta electrocromica presentan una modulación óptica alta con relación a una determinada carga insertada y extraída [3].

1.3. Modelos teóricos

Se han propuesto varios modelos teóricos para explicar el mecanismo responsable de la coloración electrocromica en las películas de óxidos de metales de transición amorfos. El primer intento fue realizado en 1973, por Deb, que propuso que la coloración surge debido a la formación de centros de color F [4]. En resumen, en este modelo se considera que los electrones inyectados en la banda de conducción son captados por defectos estructurales cargados positivamente, conocidos como vacancias anionicas. Sin embargo, más tarde Faughnan señaló que la densidad de los centros de color es demasiado alta para ser atribuida a las vacancias de oxígeno y propuso un modelo basado en la transferencia de carga intervalencia [5]. Por otro lado, Schirmer [6] propuso un modelo relacionado: la absorción del polarón pequeño. Estos dos últimos modelos predicen una mejor respuesta electrocromica a medida que aumenta el desorden y requieren la presencia de electrones en estados localizados proporcionados por los iones intercalados. A continuación, se discutirán bre-

vemente estos dos modelos y se presentará un intento de incorporar el efecto del ion intercalado propuesto por Green.

1.3.1. Transferencia de carga intervalencia

El modelo de transferencia de carga intervalencia, propuesto por Faughnan, Crandall y Heyman, fue desarrollado para explicar el fenómeno electrocrómico en WO_3 . Se basa, principalmente, en la formación de bronce de tungsteno, M_xWO_3 (comúnmente, $\text{M} = \text{H}$ o Li) [7]. 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 los 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.

En la Fig. 5, se presenta un esquema de dos estados electrónicos que se localizan en los sitios vecinos A y B.

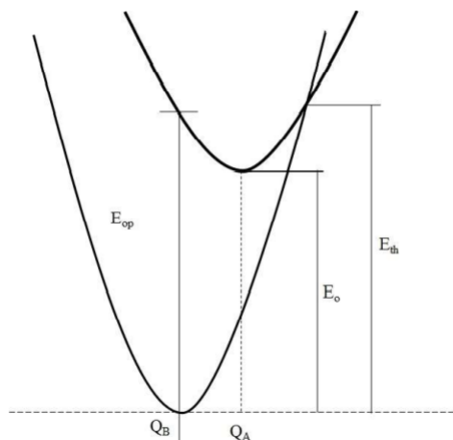


Figura 5: Diagrama de energía en función de las coordenadas de configuración para la transferencia de carga intervalencia. Adaptado de [23].

E_0 denota la diferencia de energía entre estos estados, que 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. Además, se puede demostrar la siguiente relación [8]:

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - E_0)} \quad (7)$$

Si los sitios son idénticos, la expresión anterior se transforma en:

$$E_{th} = \frac{1}{4}E_{op} \quad (8)$$

Podemos analizar más detalladamente la formación de bronce de tungsteno, que conduce a la existencia de los estados de valencia W^{5+} . La transferencia de carga 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 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 es liberada en forma de calor:



1.3.2. Absorción de polarones pequeños

Supóngase que en algún punto de la red cristalina, formada por iones positivos y negativos, se encuentra un electrón localizado. Dicho electrón producirá una distorsión en la red, ya que los iones positivos serán atraídos por él y los negativos repelidos, tal como se ilustra en la Fig. [6](#).

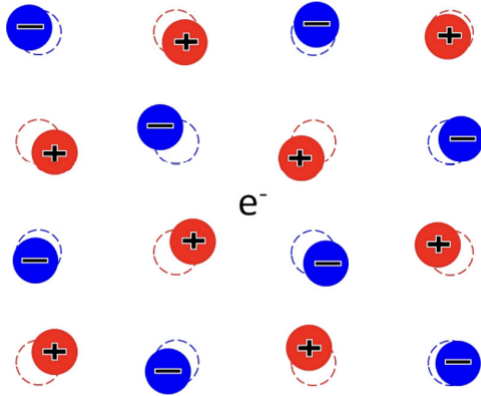


Figura 6: Formación de un polarón en la red. Adaptado de [23].

El campo eléctrico inducido genera una polarización que sigue la dirección del electrón. A dicho acoplamiento entre el electrón y el campo se le conoce como polarón [9]. Se denomina polarón grande a una cuasipartícula en la que el electrón se mueve libremente dentro de la red y en la que el campo electrostático sigue el movimiento del electrón, que tiene una masa efectiva ligeramente más grande que la masa del electrón libre. Por otra parte, un polarón pequeño es aquel que se encuentra altamente localizado. A altas temperaturas, 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 aun así se moverá lentamente por saltos.

La absorción óptica por polarones puede ser explicada, en coordenadas de configuración unidimensionales, en términos de la energía potencial de un sistema formado por el electrón y la red cristalina, tal como se ilustra en la Fig. 7. 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:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \hbar\omega g^{1/2} \exp(-g(\hbar\omega - \epsilon - 4U)^2), \quad (10)$$

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

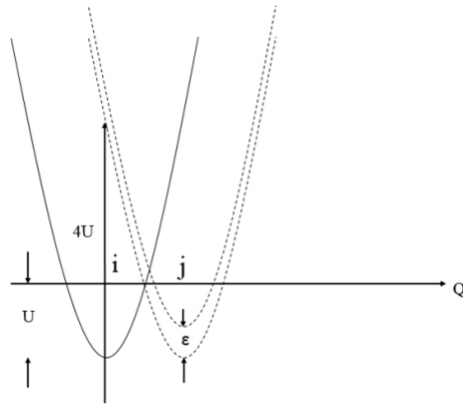


Figura 7: Energía en función de la coordenada de configuración Q que conecta los sitios i y j . Adaptado de [23].

2. Técnicas experimentales

En este capítulo se presenta una breve descripción de las técnicas experimentales utilizadas en esta tesis. Primero se describe la técnica de depósito conocida como erosión catódica. Más adelante, se revisan las técnicas de caracterización; específicamente, la espectroscopía UV-Vis, la voltametría cíclica, la difracción de rayos X (XRD), la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) y la Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2.1. Erosión catódica dc (sputtering)

Existen múltiples técnicas para la fabricación de películas delgadas. Estas técnicas se basan tanto en principios físicos como químicos. Entre las técnicas físicas más comunes se encuentra la erosión catódica (sputtering), que fue utilizada en este trabajo para la síntesis de películas delgadas de WO_3 .

La erosión catódica es una técnica que se realiza en condiciones de vacío [10]. La configuración de un sistema de depósito de películas por erosión catódica consiste en una cámara de vacío, dentro de la cual se encuentra un blanco colocado sobre un magnetrón, tal como se ilustra en la Fig. 8.

El magnetrón sirve para crear un campo magnético, cuyas líneas de fuerza hacen que los iones colisionen con el blanco con mayor eficiencia, lo cual permite obtener tasas de depósito más altas. Si la fuente de poder es de corriente directa, al nombre de la técnica se le añade el término dc. La cámara de vacío se evacúa 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 erosión catódica). Las presiones de trabajo típicas se encuentran en el intervalo 10^{-2} - 10^{-3} Torr [11]. 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

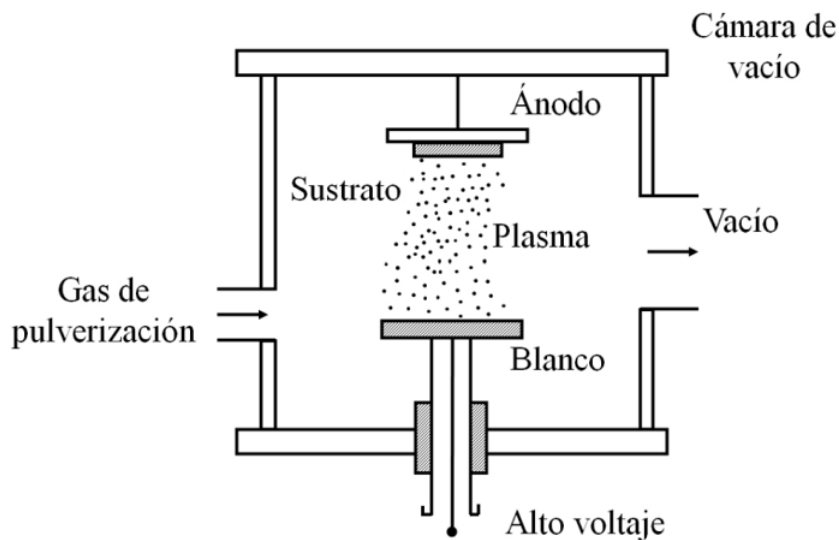


Figura 8: Sistema de depósito de erosión catódica (sputtering). Adaptado de [23].

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 así 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 .

2.2. Espectroscopía UV-Vis

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

La absorción óptica está gobernada por la ley de Beer-Lambert [12,13]. 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 [14]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (11)$$

donde $\alpha(\lambda)$ se denomina coeficiente de absorción óptica. La cantidad de radiación que traspa 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:

$$A = -\log(T) \quad (12)$$

El equipo que permite realizar estas mediciones se conoce como espectrofotómetro y se esquematiza en la Fig. 9.

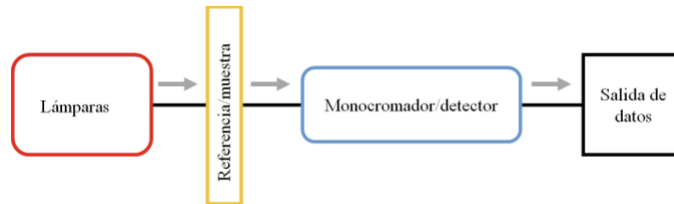


Figura 9: Esquema típico de un espectrofotómetro. Adaptado de [23].

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 de la muestra de refe-

rencia. Por último, la luz transmitida es detectada y convertida en una señal eléctrica, que es registrada en función de la longitud de onda para obtener el espectro de transmitancia o, en su caso, de absorbancia.

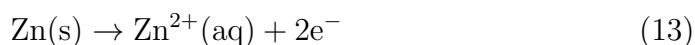
2.3. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica que 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 aplicado cambia. Un experimento de CV 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 generar electricidad a partir de reacciones químicas, o para facilitar reacciones químicas con ayuda de la energía eléctrica [15]. 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. Un ejemplo típico de libro de texto de una celda electroquímica es el que se ilustra en la Fig. 10.

Imagínese que tenemos dos soluciones separadas que contienen iones Zn^{2+} y Cu^{2+} , que son los electrolitos de cada media celda. En cada recipiente (cada media celda) se colocan una varilla de zinc y una de cobre, que sirven como electrodos. Los electrodos están conectados por un cable conductor; luego, los electrones fluyen desde la semicelda de Zn a la semicelda de Cu. En la semicelda de cobre tiene lugar la siguiente semi-reacción:



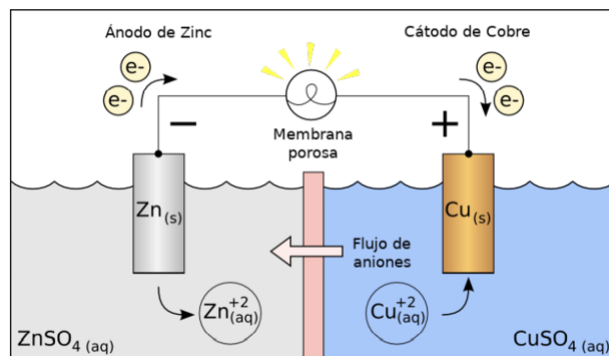
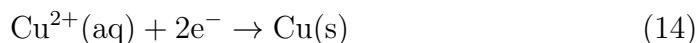


Figura 10: Ejemplo típico de una celda electroquímica, que muestra las dos medias celdas que lo componen. Adaptado de [22].

es decir, los átomos que forman la barra sólida de zinc dan dos electrones y se disuelven en la solución acuosa como iones Zn^{2+} . Estos dos electrones viajan a través del cable conductor y llegan a la semicelda de cobre, donde ocurre la siguiente semi-reacción:



Eventualmente, habrá suficientes electrones en la barra de Cu para que el estado energético más favorable para los iones de Cu^{2+} en el electrolito sea como átomos en la barra, es decir, los iones de Cu^{2+} en la solución se agregan a la barra adquiriendo dos electrones.

En cada media celda se puede encontrar una pareja redox. Dos especies químicas se denominan pareja redox cuando se produce la siguiente reacción redox, por ganancia de electrones:



donde O denota el estado oxidado, n es el número de electrones transferidos involucrados en la reacción y Re es la especie reducida. El reverso de la Ec. 15 corresponde a la pérdida de electrones. El potencial $E_{O,R}$ para un par redox dado está dado por la ecuación de Nernst, y está relacionado con la relación de sus respectivas concentraciones [16]:

$$E_{O,R} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (16)$$

donde las concentraciones se indican entre corchetes, R es la constante de los gases ideales, F la constante de Faraday, T es la temperatura termodinámica y E_0 es el potencial de electrodo estándar, que se define como el potencial del electrodo en condiciones estándar [16].

Dado que una corriente eléctrica pasa a través del cable, se puede medir un voltaje. Este voltaje está directamente relacionado con las medias celdas; de hecho, es la diferencia de los potenciales entre ellas.

2.3.2. Configuración de tres electrodos

El estudio de una celda electroquímica se realiza investigando sus medias celdas por separado. Para hacer esto, se utiliza un sistema de tres electrodos. Este sistema consta de un electrodo de trabajo (la muestra en estudio), un electrodo de referencia y un contraelectrodo. En voltametría cíclica, el sistema de tres electrodos se emplea para estudiar semirreacciones. El contraelectrodo se utiliza para proporcionar los electrones necesarios para permitir la reacción redox. En todos nuestros experimentos, el contraelectrodo fue un electrodo de Pt. El electrodo de referencia debe ser lo suficientemente inerte y estable para producir un potencial de referencia reproducible a largo plazo [17]. La referencia primaria aceptada internacionalmente es el electrodo de hidrógeno estándar (SHE), o electrodo de hidrógeno normal (NHE), al que se le da el valor de 0 V a cada temperatura [16]. Sin embargo, en la práctica, muchas veces los potenciales se miden con respecto a electrodos de referencia distintos

al SHE, por ejemplo, el utilizado en el presente trabajo fue Ag/AgCl, con un potencial alrededor de 207.0 mV vs SHE a 25 °C [18].

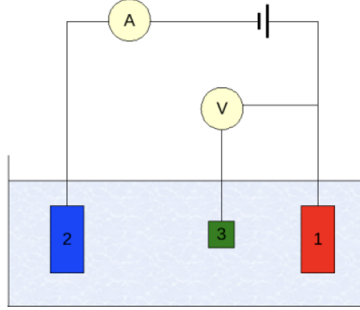


Figura 11: Configuración de una celda electroquímica de tres electrodos (1), (2) contraelectrodo y (3) electrodo de referencia, electrodo de trabajo, . Adaptado de [22].

2.3.3. El experimento típico de voltametría cíclica

En la voltametría cíclica, el potencial aplicado entre los electrodos de trabajo y de referencia es una función de onda triangular de período 2τ , con valores máximos y mínimos indicados por V_2 y V_1 , respectivamente. El voltaje en función del tiempo, en el rango $(0, 2\tau)$, viene dado por:

$$V(t) = \begin{cases} V_1 + \nu t, & 0 \leq t \leq \tau \\ V_2 - \nu(t - \tau), & \tau \leq t \leq 2\tau \end{cases} \quad (17)$$

Con

$$\nu = \frac{(V_2 - V_1)}{\tau} \quad (18)$$

donde V_i es el i -ésimo vértice (vertex) y ν se denomina velocidad de exploración (scan rate). Cuando se explora el potencial durante un experimento de CV, la concentración de la especie en solución cerca del electrodo cambia con el tiempo de acuerdo con la ecuación de Nernst [19].

Para describir un voltamograma típico, consideremos un par redox A/A^+ . Por ejemplo, el electrodo de trabajo puede ser una varilla hecha de un material A, sumergida en una solución acuosa de A^+ . Cuando el potencial aplicado disminuye de V_2 a V_1 , puede ocurrir una reducción de las especies A^+ en la solución acuosa de acuerdo con la ecuación de Nernst. El exceso de electrones necesarios fluirá del contador al electrodo de trabajo aumentando el valor absoluto de la corriente medida; sin embargo, el volumen de la solución en la superficie del electrodo, que contiene la especie A reducida, crece mientras se escanea el potencial. Este volumen, llamado capa de difusión, ralentiza el transporte de las especies A^+ a la superficie del electrodo de trabajo, disminuyendo en consecuencia la corriente medida. Una vez que se alcanza el vértice V_1 , la exploración se invierte y, a un potencial dado, ocurrirá la oxidación de la especie A, aumentando la corriente. Este proceso se ilustra en la Fig. 12.

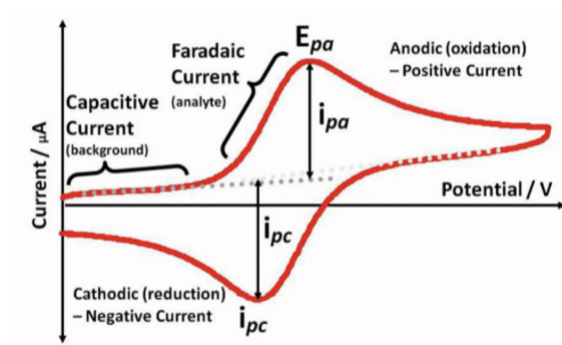


Figura 12: Voltamograma típico. Adaptado de [23].

2.4. Difracción de Rayos X (XRD)

XRD da información sobre la estructura cristalina de la muestra bajo estudio. Se basa en la interferencia constructiva de rayos X dispersados por una familia de planos cristalinos. Esto ocurre cuando la diferencia del vector

de onda incidente (rayos X) y el vector de onda dispersada es igual a un vector del espacio recíproco del cristal:

$$\Delta\vec{K} = \vec{G} \quad (19)$$

Es posible obtener la ley de Bragg a partir de esta relación:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (20)$$

donde n es un número entero positivo que indica el orden de difracción (generalmente se toma como 1, ya que los órdenes más altos son mucho menos intensos), λ es la longitud de onda incidente, d es el espaciamiento de los planos de la familia y θ es el ángulo de incidencia medido paralelo a la superficie, como se ilustra en la Fig. 13.

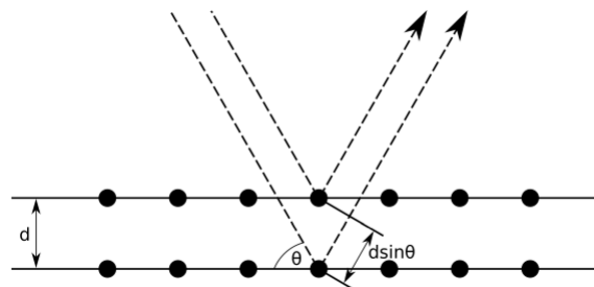


Figura 13: Una ilustración de la difracción de Bragg; dos haces interferirán constructivamente si están en fase, o si su diferencia en la distancia recorrida es un múltiplo entero de su longitud de onda.

Un patrón típico de XRD muestra una intensidad frente a 2θ y, siempre que la Ec. 20 sea satisfecha, se muestra un pico. La longitud de onda y el ángulo son cantidades conocidas, y uno debería poder calcular la distancia entre planos a través de la Ec. 20. En el presente trabajo, los patrones de

difracción se utilizan principalmente como evidencia de la naturaleza amorfa de las películas delgadas. En dichas muestras, no se producen picos de difracción y el gráfico de intensidad frente a 2θ muestra un perfil amplio.

2.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido utiliza la naturaleza ondulatoria de los electrones en lugar de las ondas electromagnéticas en el rango visible. Una de las principales ventajas de utilizar electrones es que se puede modular su longitud de onda, lo que implica que se supera la resolución limitada por la longitud de onda en los microscopios ópticos; sin embargo, la resolución en un SEM está, en gran medida, limitada por el tamaño del punto del haz de electrones.

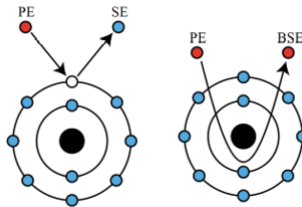


Figura 14: Generación de electrones detectados en Microscopía Electrónica de Barrido. PE, SE y BSE representan electrones primarios, secundarios y retrodispersados, respectivamente.

En un SEM, un haz de electrones enfocado (tamaño de punto de alrededor de 10 nm) se barre sobre una superficie. Se obtienen dos tipos de electrones cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, a saber, electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE). Los BSE dan información sobre la composición elemental del material en estudio. Esto se debe a la dependencia del número de electrones retrodispersados del número atómico del elemento sobre el que incide. Por otro lado, los SE se utilizan para obtener la topografía de la superficie; estos tienen energías más bajas que los BSE y se generan

debido a colisiones inelásticas con la superficie de la muestra. En FE-SEM, los electrones incidentes son generados por el efecto de emisión de campo. Este efecto define la emisión de electrones inducida por un intenso campo electrostático. Este fenómeno se explicó a fines de la década de 1920 en términos de tunelamiento cuántico.

2.6. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) es una técnica que permite la caracterización química y el análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de una capa interna. Un electrón de la capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

Como se ha indicado anteriormente, un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de las capas interiores y causar la emisión de rayos X. La información de composición, hasta un nivel atómico, se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónico. A medida que se explora la sonda de electrones en la muestra, se emiten y miden rayos X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra. La calidad de los resultados depende de la intensidad de la señal y de la limpieza del espectro. La intensidad de la señal depende en gran medida de una buena relación señal-ruido, especialmente para la detección de elementos traza.

2.7. 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. 15.

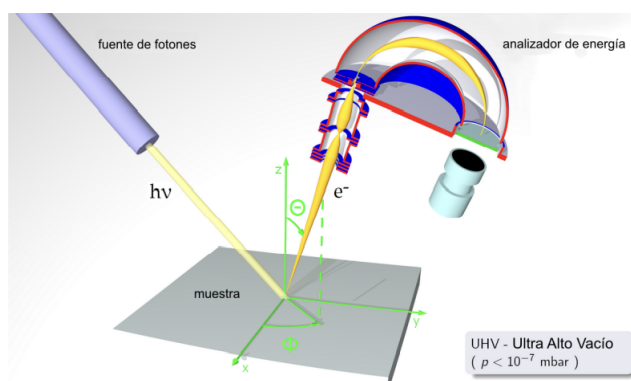


Figura 15: Esquema simplificado del principio de operación de un equipo XPS.

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:

$$BE = h\nu - KE + \Phi \quad (21)$$

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 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.

3. Procedimiento Experimental

3.1. Limpieza de sustratos

Los sustratos se cortaron a partir de una lámina de vidrio, recubierta con ITO y de 14 in x 14 in, en rectángulos de alrededor de 0.9 cm x 3.0 cm. Posteriormente, las piezas fueron limpiadas mediante baños ultrasónicos consecutivos en etanol y alcohol isopropílico, cada uno por 30 minutos. Después de los baños ultrasónicos, los sustratos se secaron con una pistola de aire y se almacenaron para su posterior uso. El espesor del recubrimiento ITO es de alrededor de 50 nm con una resistividad de hoja de $35 \Omega/\square$.

3.2. Depósito de películas

Para cada depósito, se colocaron ocho sustratos en el portasustratos de la cámara. Con los sustratos colocados correctamente, la cámara de vacío del sistema de erosión catódica se llevó hasta una presión base de alrededor de 2.5×10^{-2} mTorr. Esto se logró en dos pasos, primero mediante el uso de una bomba seca que redujo la presión a $\sim 10^2$ mTorr, luego una bomba turbomolecular llevó la cámara a la presión deseada. Una vez que se alcanzó la presión base, la bomba turbomolecular se puso en modo de espera para reducir la velocidad de 60,000 a 12,000 rpm. Al mismo tiempo, los gases Ar (99.99%) y O₂ (99.99%) se mezclaron en una proporción fija de 41 (Ar) a 9 (O₂) en una precámara regulada por dos controladores de flujo másico. Se usó una válvula para permitir que el gas mezclado llenara la cámara a una presión de alrededor de 20 mTorr; a esta presión, la fuente de alimentación del magnetrón se fijó en el valor deseado. Esta es la llamada potencia de depósito (Sputtering Power).

Antes del depósito, los gases mezclados se dejaron entrar a la cámara, normalmente durante unos 10 minutos para obtener una distribución homogénea del gas. Luego, cerrando la válvula, se fijó la presión en el valor deseado. Este

parámetro se denomina presión de trabajo (Working Pressure). En estas condiciones, el depósito podía iniciarse abriendo un obturador que, inicialmente, obstruía el blanco. Los depósitos se realizaron a partir de un blanco metálico de W (99.98 %) de 2 pulgadas de diámetro y 1/4 de pulgada de espesor. El depósito se monitoreó con un oscilador de cuarzo y posteriormente se midió el espesor de las películas delgadas con un perfilómetro de aguja TENCOR.

3.3. Elección de parámetros de depósito

La selección del rango investigado del espacio de parámetros, a saber, WP y SP, estuvo determinada, en gran medida, por la capacidad del sistema de depósito por erosión catódica para mantener un plasma estable y obtener tasas de depósito considerables. Según los resultados presentados por Crotte Ledesma [22], la tasa de depósito aumenta a mayor potencia de erosión. Este resultado está directamente relacionado con la tasa de intercambio de energía entre el blanco y los iones. Sin embargo, las tasas de depósito más altas generalmente se logran con una presión de trabajo más baja, lo que puede entenderse en términos de la relación del camino libre medio y la presión; por lo tanto, el camino libre medio aumenta a presiones más bajas, lo que aumenta la posibilidad de que un ion erosionado viaje al portasustratos.

Sea (x, y) un punto en el espacio de parámetros de depósito, siendo x la potencia de erosión e y la presión de trabajo. Por ejemplo $(60, 6)$ se refiere a un depósito a 60 Watts y 6 mTorr. Usando esta notación y considerando la investigación exploratoria realizada por Crotte Ledesma [22], se realizaron depósitos en $(60, y)$ y $(x, 9)$, con $y = 7, 9, 11$ y $x = 40, 60, 80$.

3.4. Mediciones electrocrómicas

En el presente trabajo se llevaron a cabo experimentos electrocrómicos con mediciones de voltametría cíclica y UV-Vis realizadas simultáneamente; esto dio como resultado varios espectros de transmitancia, así como varios

voltamogramas. Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron utilizando un potenciostato VersaStat, un electrodo de referencia Ag/AgCl, un contraelectrodo de Pt y la película delgada, objeto de estudio, como electrodo de trabajo. Al mismo tiempo, se vertieron 100 ml del electrolito, Li-PC, en una celda de cuarzo de 5 cm x 5 cm x 5 cm. Luego, el sistema de tres electrodos se sumergió en el electrolito y se registró el voltaje de circuito abierto durante 5 minutos.

Las fibras ópticas del espectrofotómetro se colocaron en caras opuestas de la celda de cuarzo y perpendiculares a la película delgada. El haz de luz pasó a través de la celda de cuarzo, el electrolito y la película delgada, y luego fue recogido por la segunda fibra óptica que, a su vez, envió la luz transmitida al detector.

Cada experimento de CV comenzó en el potencial de circuito abierto y terminó en -0.1 V vs Ag/AgCl para concluir en un estado coloreado de la muestra. Además, los espectros de transmitancia se registraron cada 2 segundos desde 250 nm hasta 900 nm.

3.5. Elección de parámetros electrocrómicos

Existen dos parámetros principales en el experimento de voltametría cíclica: la velocidad de barrido y la ventana de potencial. La tasa de barrido se fijó en 10mV/s, tal como se consideró en las tesis de Hernández Rubio [20], García Tinoco [21] y Crotte Ledesma [22]. Basados en el trabajo de tesis de Urizar Torres [23], el vertex máximo de la ventana de potencial se mantuvo fijo en 1.1 V para todos los experimentos, ya que como señala Crotte Ledesma [22] en su trabajo de tesis, existe cierto valor máximo, que en su caso fue de 0.7 V vs Ag/AgCl, a partir del cual este parámetro deja de ser relevante. A partir de los voltagramas obtenidos en los experimentos de este trabajo de tesis se corroboró que, en efecto, a partir de 1.1 V, el incremento en el vertex máximo deja de ser relevante. Por otro lado, el vertex mínimo fue estudiado en valores que fueron de -0.8 hasta -0.2 V vs Ag/AgCl. De este estudio se

concluyó que este parámetro tiene una importante influencia sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas. En particular, se concluyó que entre más negativo sea el vertex mínimo, más grande es la modulación óptica exhibida por la muestra. Con base en lo señalado por Crotte Ledesma [22] y Urizar Torres [23] en sus respectivos trabajos de tesis, se esperaba que con un vertex mínimo de -0.8 V vs Ag/AgCl, la película comenzara a dañarse; sin embargo, esto jamás sucedió, de manera que, presuntamente, las muestras utilizadas en este trabajo de tesis bien podrían haber sido estudiadas con una ventana de potencial más amplia, lo que habría tenido como resultado directo una modulación óptica más grande.

3.6. Post-recocido

Se investigó el efecto del post-recocido en aire sobre depósitos seleccionados utilizando un horno durante 2 horas, iniciando la cuenta regresiva una vez que el horno hubo alcanzado la temperatura deseada.

3.7. Caracterización de las muestras

3.7.1. Difracción de rayos X (XRD)

La cristalinidad de las muestras se determinó con un difractómetro de rayos X Rigaku SmartLab, el cual está equipado con un ánodo de Cu y una longitud de onda monocromática de 0.154 nm. Las mediciones se realizaron a una velocidad de $0.02^\circ/\text{s}$ en el rango de 20° a 70° . El voltaje y la corriente de aceleración fueron de 45 kV y 200 mA, respectivamente.

3.7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Microscopía electrónica de barrido: Las micrografías electrónicas de barrido se obtuvieron utilizando un sistema de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F operado con un voltaje de aceleración

de 1,5 kV y una corriente de 10 μ A.

3.7.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La química superficial se midió utilizando un sistema Thermo Scientific K-Alpha XPS, con ánodo de Al y una energía fotónica de 1486,6 eV.

3.8. Evaluación de la eficiencia de coloración

En esta sección se realiza la descripción de un experimento electrocrómico típico. Se analizan los resultados que fueron obtenidos por voltametría cíclica y espectroscopía UV-Vis de una muestra de WO_3 depositada a 11 mTorr, 60 W y en una atmósfera reactiva con relación de gases Ar/ O_2 de 82%/18%, que tiene 187 nm de espesor. La nomenclatura para esta muestra es WO3-11-60-187-25-3. A lo largo de este trabajo, se utilizará una nomenclatura análoga para todas las muestras. El primer número indica la presión de trabajo, el segundo la potencia de depósito, el tercero el espesor del conjunto, el cuarto la temperatura de tratamiento térmico y el quinto el número asignado a la muestra dentro de su correspondiente conjunto. En este ejemplo ilustrativo, la evaluación de la eficiencia de coloración (CE) se realizará durante diecinueve ciclos. Particularmente, las propiedades ópticas serán analizadas con base en el valor de la transmitancia a una longitud de onda $\lambda = 550$ nm.

3.8.1. Caracterización eléctrica: Voltametría cíclica

En este experimento, la ventana de potencial fue desde -0.2 hasta 1.1 V vs Ag/AgCl, con una tasa de barrido de 10 mV/s. En la Fig. 16 se muestra una gráfica del potencial aplicado en función del tiempo.

Para un experimento de voltametría cíclica, como el descrito en esta sección, es necesario medir primero el potencial a circuito abierto, OCV, que es el valor del potencial para el cual la corriente es cero. En este caso específico, para la muestra WO3-11-60-187-25-3, se midió un valor de 503 mV

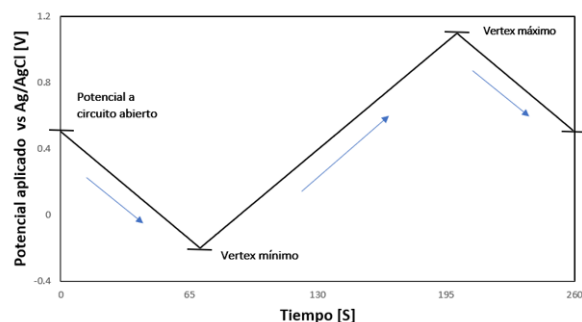


Figura 16: Potencial aplicado.

vs Ag/AgC para el OCV. A partir de ahí, el potencial aplicado disminuyó hasta alcanzar el valor del vertex mínimo, -0.2 V vs Ag/AgC. Una vez alcanzando el valor de vertex mínimo, el potencial fue invertido, aumentando hasta alcanzar el valor del vertex máximo, 1.1 V vs Ag/AgC. En este punto, el potencial aplicado fue nuevamente invertido, disminuyendo hasta alcanzar el valor del potencial OCV, donde el ciclo comenzó de nuevo.

A continuación, se analizó el comportamiento de la corriente eléctrica en función del potencial aplicado. Esto se ilustra en la Fig. 17 para el primer ciclo (izquierda) y también para los 19 ciclos, derecha.

En este caso, para el primer ciclo, la corriente eléctrica, que fluye desde el contra electrodo (electrodo de Pt) al electrodo de trabajo (película de WO_3), aumentó negativamente conforme el potencial aplicado disminuyó desde el potencial inicial, OCV. En el vertex mínimo (-0.2 V vs Ag/AgCl), la corriente tiene un valor de -0.373 mA. Enseguida, el potencial aplicado fue invertido y la corriente disminuyó su magnitud, alcanzando el cero aproximadamente en 0.723 V vs Ag/AgCl. En este voltaje, la corriente adquirió valores positivos, alcanzando su valor máximo de 0.209 mA (pico anódico) en el potencial aplicado de -0.017 V vs Ag/AgCl. Posteriormente, la corriente eléctrica disminuyó hasta que el potencial de vertex máximo fue alcanzado (en 1.1 V vs Ag/AgCl). Por último, el potencial aplicado fue nuevamente invertido y la corriente disminuyó hasta llegar al potencial OCV. Es impor-

tante 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.

Posteriormente, se analiza el comportamiento de la corriente en función del tiempo. Esto se ilustra en la Fig. 18. En la primera imagen (izquierda) se muestra la corriente en función del tiempo para el primer ciclo, mientras que en la segunda imagen (derecha) se muestra la corriente en función del tiempo para los 19 ciclos.

Con base en los datos presentados en la Fig 18, se puede calcular la carga insertada y extraída realizando la integral numérica de la corriente con respecto al tiempo. Particularmente, para el primer ciclo tenemos una carga insertada de -0.0088 mC y una carga extraída de 0.0093 mC, lo que indica que se inserta menos carga de la que se extrae.

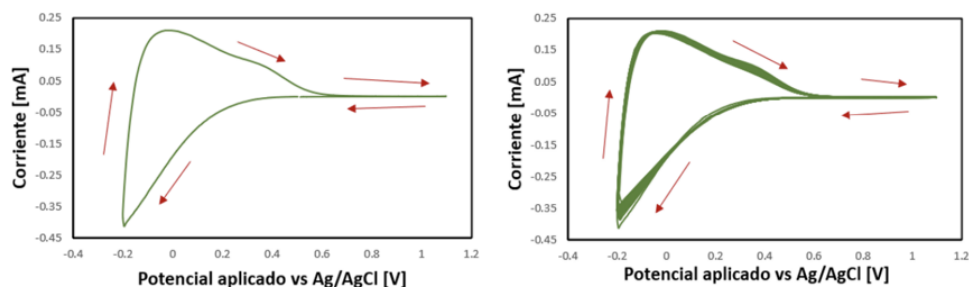


Figura 17: Voltagrama para el primer ciclo (izquierda) y para los 19 ciclos (derecha).

Por otro lado, la densidad de carga insertada (extraída), se obtiene dividiendo la carga insertada (extraída) total entre el área de la muestra, A , que fue sumergida en el electrolito. En este caso tenemos $A = 3.23$ cm²

En la Fig. 19 se muestran las densidades de carga insertada y extraída en función de número de ciclos.

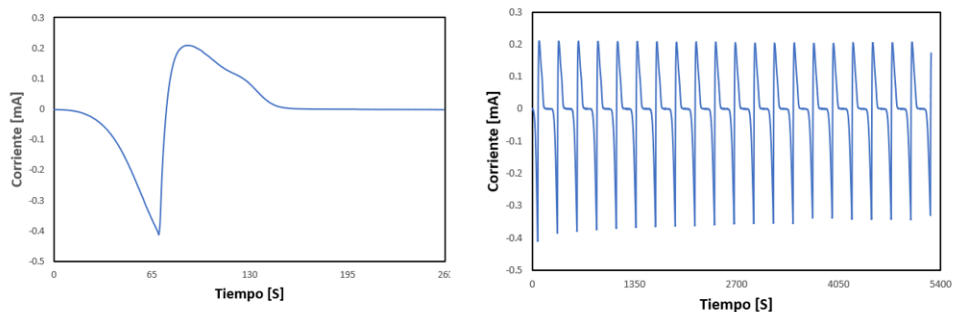


Figura 18: Corriente en función del tiempo para el primer ciclo (izquierda) y para los 19 ciclos (derecha).

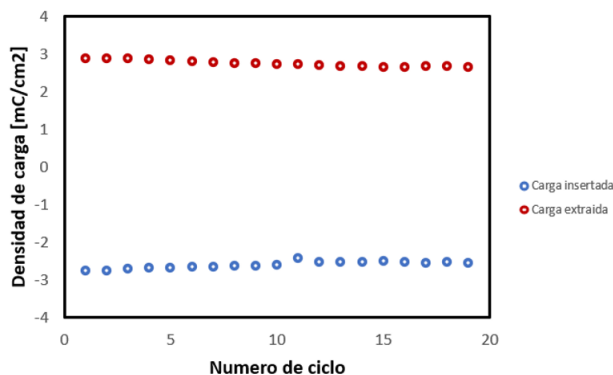


Figura 19: Densidad de carga insertada y extraída en función del número de ciclos.

3.8.2. Caracterización óptica: espectroscopía UV-Vis

Ya que el enfoque de este trabajo es el estudio de las propiedades electrocrómicas de WO_3 para su uso en ventanas inteligentes, nos interesa el comportamiento de la transmitancia en la región del espectro visible de la radiación electromagnética. Concretamente, en esta tesis centramos nuestros análisis en la transmitancia a una longitud de onda de 550 nm.

A partir del experimento de espectroscopía UV-Vis, analizó el comportamiento de la transmitancia en función del tiempo. Para el caso particular de la muestra $\text{WO}_3\text{-11-60-187-25-3}$, con los datos recabados se realizó la gráfica

de la transmitancia en función del tiempo que se muestra en la Fig. 20.

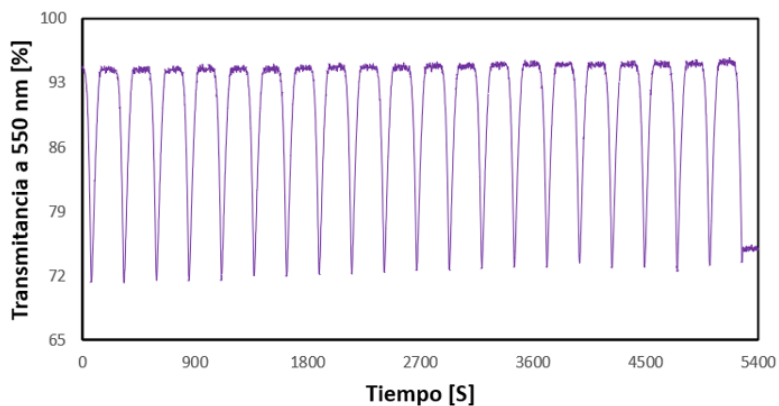


Figura 20: Transmitancia en función del tiempo para los 19 ciclos.

Se observa que tanto los máximos y mínimos como la modulación óptica se mantuvieron estables conforme el ciclaje avanza. En la Fig. 21 se presentan los máximos y mínimos para cada uno de los ciclos.

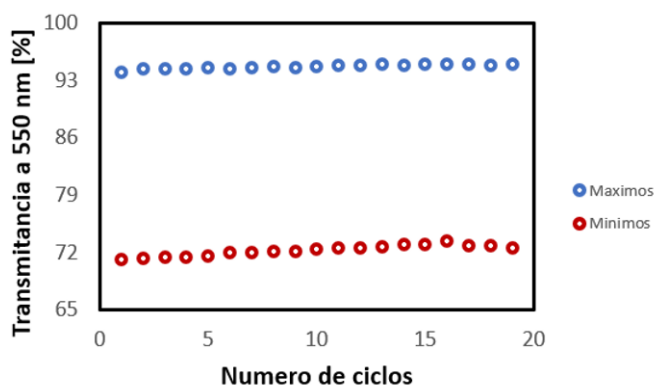


Figura 21: Máximos y mínimos de transmitancia en función del número de ciclo.

Para el primer ciclo tenemos una transmitancia máxima, T_{max} , de 93.99%, y una transmitancia mínima, T_{min} , de 71.2%, con una modulación óptica, MO, de 22.79%. Por otro lado, para el último ciclo tenemos una $T_{max} =$

95.032 % y una $T_{min} = 72.52 \%$, con $MO = 22.5 \%$.

3.8.3. Eficiencia de coloración

Tal como se mencionó anteriormente, la respuesta electrocrómica se evalúa mediante la eficiencia de coloración. Con los resultados presentados a lo largo de esta sección, se puede calcular la eficiencia de coloración para la muestra WO3-11-60-187-25-3. Calculamos la densidad de carga media, ΔQ , considerando la diferencia de las densidades de carga insertada y extraída para cada ciclo y dividiendo entre 2. Por ejemplo, para el primer ciclo, la densidad de carga media es: $\Delta Q = |Q_{ext} - Q_{ins}|/2 = 2,82 \text{ mC/cm}^2$. Ahora, utilizando $T_{max} = 93.99 \%$ y $T_{min} = 71.2 \%$, se puede calcular $CE = 98.416 \text{ cm}^2/\text{C}$.

La eficiencia de coloración para los demás ciclos se calcula similarmente. Los resultados se presentan en la Fig. [22](#).

La eficiencia de coloración para las muestras estudiadas en posteriores secciones se calcula de manera análoga. A partir de este punto, por el lado de la voltametría cíclica, solo se presentarán las gráficas de las cargas insertada y extraída para cada ciclo, ya que, en última instancia, es lo que se necesita para el cálculo de la eficiencia de coloración. Solo en el estudio de las propiedades electrocrómicas en función de la ventana de potencial se presentarán los voltagramas. Por otro lado, para la espectroscopía UV-Vis solo se presentarán las gráficas de la transmitancia en función del tiempo, ya que resultan ser lo más ilustrativo; además, los máximos y mínimos para cada ciclo se pueden inferir a partir de ellas.

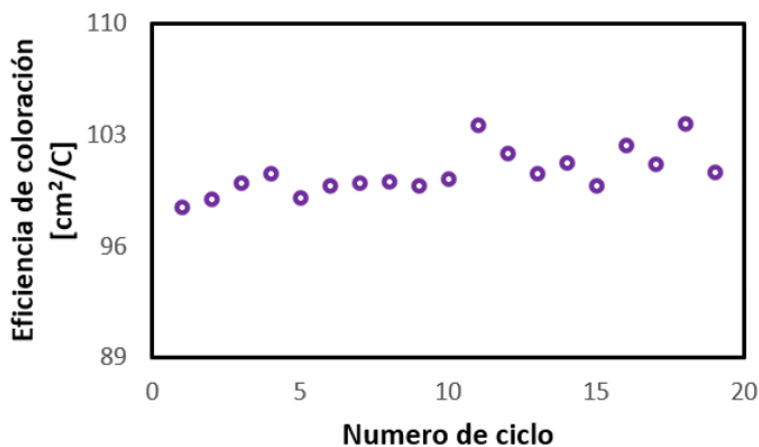


Figura 22: Eficiencia de coloración para los 19 ciclos.

4. Resultados

4.1. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Se realizó una caracterización de Espectroscopía de Energía Dispersiva para determinar la composición de dos muestras selectas. Para la muestra WO3-09-80-152-20-6 el software utilizado calculó una concentración atómica de 81.2 % de oxígeno y 18.8 % de wolframio, mientras que para la WO3-09-40-165-20-6 tenemos 80.07 % de oxígeno y 19.93 % de wolframio. Las imágenes EDS de las muestras WO3-09-80-152-20-6 y WO3-09-40-165-20-6, se presentan, respectivamente, en las figuras [23](#) y [24](#). La posible razón por la que se registra una concentración tan alta de oxígeno es que EDS atraviesa la película delgada y mide contribuciones del ITO y del sustrato. Sin embargo, tal como se verá a continuación, por XPS también se obtienen altas concentraciones de oxígeno.

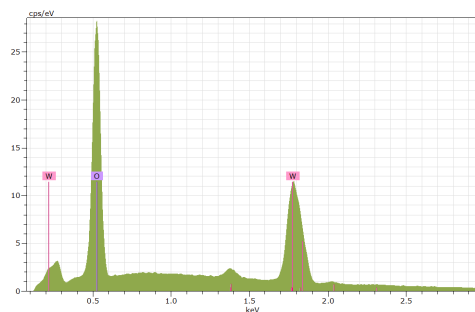


Figura 23: Espectro EDS para la muestra WO3-09-80-152-20-6.

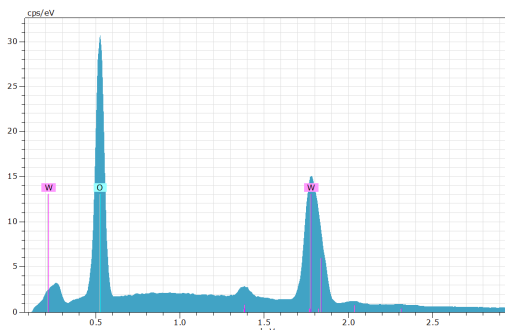


Figura 24: Espectro EDS para la muestra WO3-09-40-165-20-6.

4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se realizó una caracterización XPS para un conjunto de muestras selectas. Este estudio confirmó lo observado por EDS: las muestras presentan la existencia tanto de tungsteno como de oxígeno en las concentraciones que se anexan en las siguientes tablas.

Adviértase que parece haber cierta discrepancia con los resultados obtenidos por EDS. Esto se debe a que los espesores sensados son muy diferentes: 10 nm (XPS) vs micras (EDS). Además, XPS es mucho más sensible.

Nombre	Concentración [%]
C1s	0
O1s	76.94
Wf4	23.06

Tabla 2: Concentraciones elementales obtenidas por XPS para la muestra WO3-09-80-152-20-3.

Nombre	Concentración [%]
C1s	0
O1s	81.42
Wf4	18.58

Tabla 3: Concentraciones elementales obtenidas por XPS para la muestra WO3-09-40-165-20-3.

4.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Se realizaron caracterizaciones de difracción de rayos X (XRD) para dos conjuntos de muestras. El primer conjunto estuvo compuesto por muestras que fueron sintetizadas con diferentes condiciones de depósito, pero que tienen la característica común de que no fueron sometidas a ningún tratamiento térmico. Estas muestras son: WO3-07-60-156-20-6, WO3-09-60-165-20-6, WO3-09-80-152-20-6, WO3-09-40-165-20-6 y WO3-11-60-151-20-6.

En la Fig. 25 se muestran los patrones de difracción de las cinco muestras mencionadas en el párrafo anterior. Se advierte que dichos patrones son prácticamente idénticos para las cinco muestras, a pesar de que fueron depositadas en distintas condiciones. Se observan un par de picos que podrían ser considerados evidencia de una estructura cristalina; sin embargo, ya que sabemos que a temperatura ambiente nuestras muestras son amorfas, dichos picos son atribuibles a la capa de ITO que existe bajo la película delgada.

El segundo estudio XRD se realizó para un conjunto de muestras que fueron depositadas en idénticas condiciones, pero que recibieron tratamientos

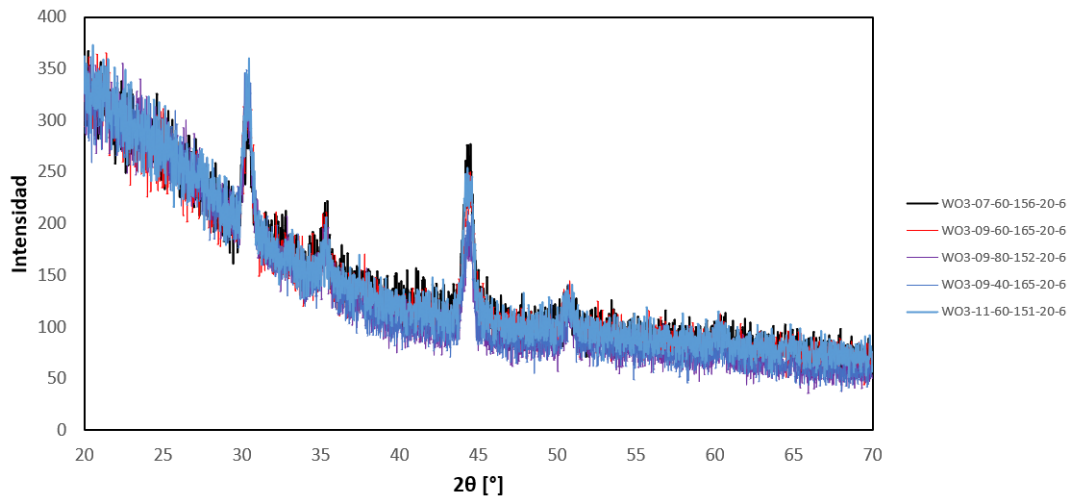


Figura 25: Espectros XRD para muestras a temperatura ambiente.

térmicos a diferentes temperaturas. Estas muestras son: WO3-09-60-300-200-4 (200 °C), WO3-09-60-300-300-5 (300 °C) y WO3-09-60-300-400-7 (400 °C).

En la Fig. 26 se muestran los patrones de difracción de Rayos X para las muestras mencionadas en el párrafo anterior. Se advierte que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, emerge un patrón de difracción que es atribuible a la cristalización de las muestras. Más adelante se mostrará que cuando la muestra exhibe alta cristalinidad, la Eficiencia de Coloración decae hasta casi cero. Sin embargo, para temperaturas intermedias entre los 20 y los 400 °C, la eficiencia de coloración mejora un poco. Para la muestra tratada a 400 °, tenemos una estructura monoclinica [40].

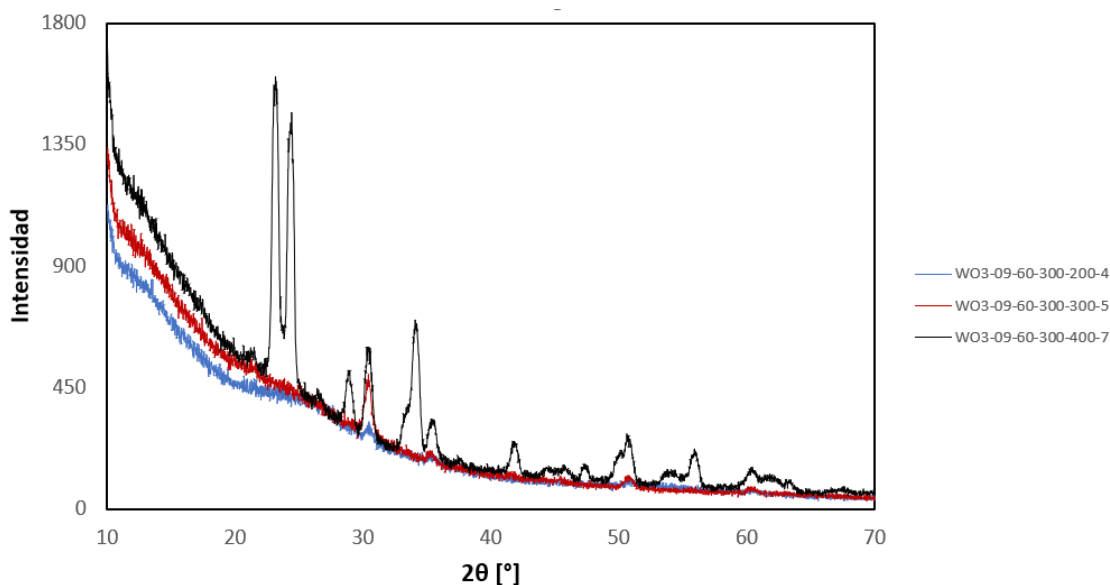


Figura 26: Espectros XRD para muestras a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para obtener la topográfica de muestras selectas. En la Fig. 27 se muestran las imágenes correspondientes a tres muestras que fueron depositadas a presión de trabajo constante de 9 mTorr, pero a diferentes potencias de depósito. La primera corresponde a una potencia de depósito de 40 W, la segunda a 60 W y la tercera a 80 W. Realizando un análisis cualitativo de estas imágenes, se advierte que la mayor rugosidad corresponde con una potencia de depósito de 60 W; a partir de ese punto, la rugosidad aumenta tanto si se disminuye la potencia de depósito, como si se aumenta.

En la Fig. 28 se muestran las imágenes correspondientes a tres muestras que fueron depositadas a potencia de depósito constante de 60 W, pero diferentes presiones de trabajo. La primer corresponde a una presión de trabajo de 7 mTorr, la segunda a 9 mTorr y la tercera a 11 mTorr. Realizando

un análisis cualitativo de estas imágenes, se advierte que entre mayos es la presión de trabajo, mayor es la rugosidad de las muestras.

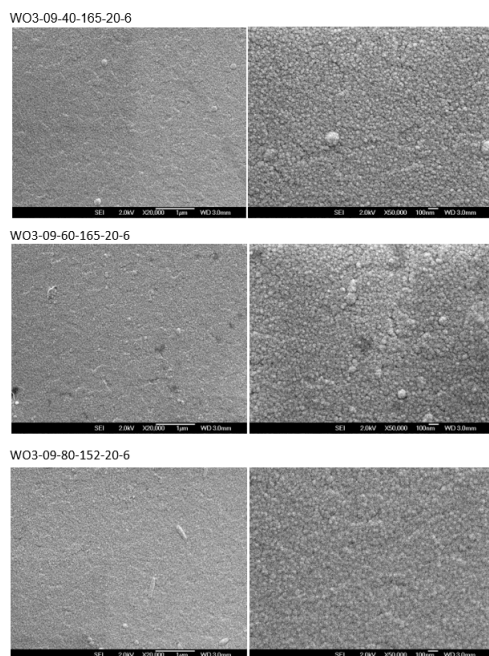


Figura 27: Imágenes SEM de muestras depositadas a presión constante de 9 mTorr, y potencias de 40, 60 y 80 W, respectivamente.

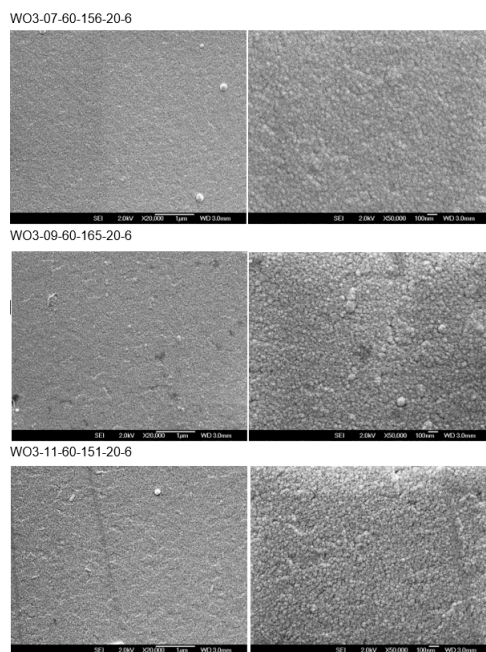


Figura 28: Imágenes SEM de muestras depositadas a potencia de depósito constante de 60 W, y presiones de trabajo de 7, 9 y 11 mTorr, respectivamente.

4.5. Influencia del envejecimiento del Li-PC

Se realizó un estudio para determinar el efecto del envejecimiento del Li-PC sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO_3 , que se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a 60 W, 11 mTorr y 160 nm de espesor. La ventana de potencial utilizada fue de -0.2 a 1.1 V vs Ag/AgCl. Se realizaron mediciones cada dos semanas, de modo que tenemos datos para las semanas cero, dos y cuatro. Las muestras utilizadas para este cometido fueron WO3-11-60-160-20-6 (Semana 0), WO3-11-60-160-20-4 (Semana 2) y WO3-11-60-160-20-2 (Semana 4).

En la Fig. 29 se muestra una gráfica de las densidades de carga insertada y extraída para las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que conforme aumenta el tiempo de envejecimiento del Li-PC, disminuye la

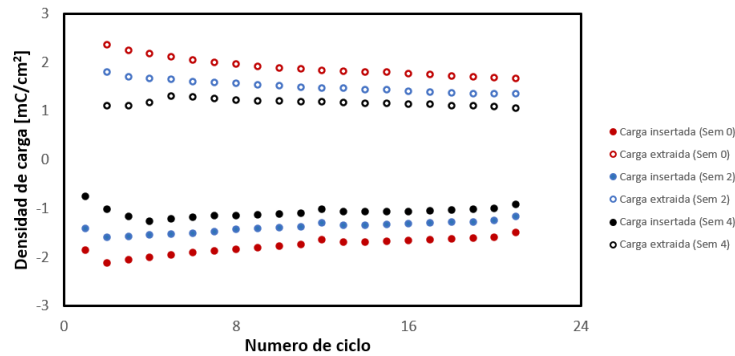


Figura 29: Densidades de carga insertada y extraída.

capacidad de inserción de densidad de carga.

En la Fig 30 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, para las películas delgadas de WO_3 mencionadas en el párrafo anterior.

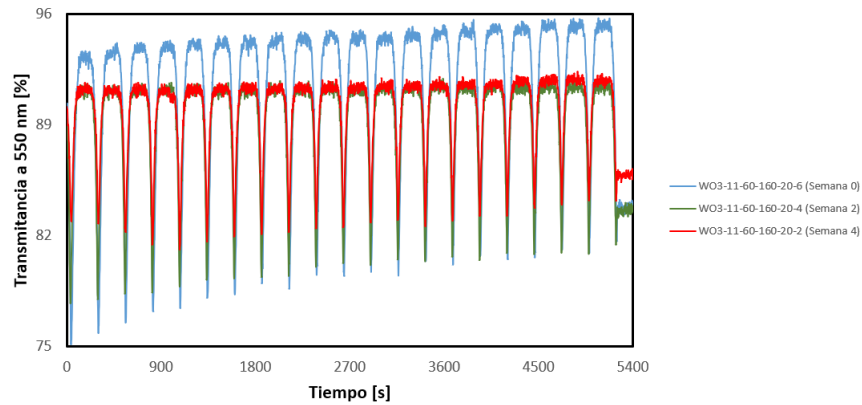


Figura 30: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

Para la muestra $\text{WO}_3\text{-11-60-160-20-6}$, cuyo experimento fue realizado en la semana cero, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.25\%$ y un $T_{MIN} = 75.14\%$, con una modulación óptica $MO = 18.110\%$, mientras que para el último ciclo tene-

mos un $T_{MAX} = 95.205\%$ y un $T_{MIN} = 81.11\%$, con una modulación óptica $MO = 14.095\%$. Para la muestra WO3-11-60-160-20-4, cuyo experimento fue realizado en la semana 2, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 91.11\%$ y un $T_{MIN} = 77.7\%$, con una modulación óptica $MO = 13.41\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 91.39\%$ y un $T_{MIN} = 80.92\%$, con una modulación óptica $MO = 10.47\%$. Para la muestra WO3-11-60-160-20-2, cuyo experimento fue realizado en la semana 4, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 91.24\%$ y un $T_{MIN} = 82.89\%$, con una modulación óptica $MO = 8.35\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 91.80\%$ y un $T_{MIN} = 83.94\%$, con una modulación óptica $MO = 7.86\%$.

Se advierte que la muestra WO3-11-60-160-20-6, cuyo experimento de electrocromismo fue realizado en la semana cero, es la que exhibe la mayor transparencia y coloración. La modulación óptica decae conforme pasa el tiempo de envejecimiento, tal como se ilustra en la Fig. 31.

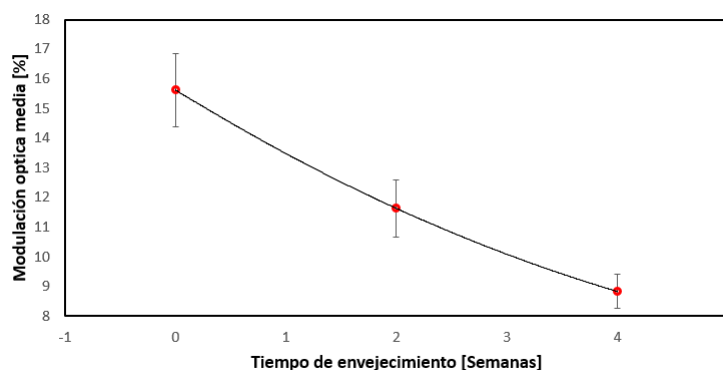


Figura 31: Modulación óptica media en función del tiempo de envejecimiento de Li-PC.

Sea M la modulación óptica media y t el tiempo de envejecimiento del

electrolito, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos experimentales recabados es: $m = 0.1495t_2 - 2.2952t + 15.628$

En la Fig. 32, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración para cada una de las muestras estudiadas a lo largo de veinte ciclos.

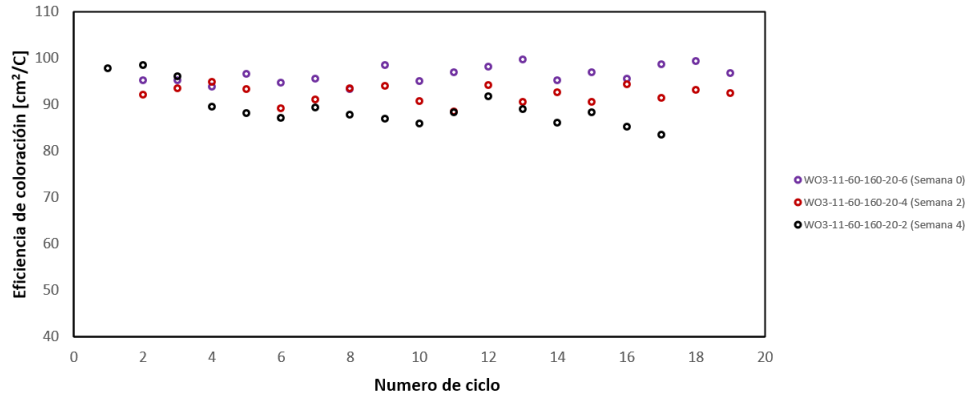


Figura 32: Eficiencia de coloración en función del número de ciclos.

Las eficiencias de coloración medias para las muestras WO3-11-60-160-20-6 (Semana 0), WO3-11-60-160-20-4 (Semana 2) y WO3-11-60-160-20-2 (Semana 4) son de $96.33 \text{ cm}^2/\text{C}$, $92.1482 \text{ cm}^2/\text{C}$ y $89.31 \text{ cm}^2/\text{C}$, respectivamente.

En la Fig. 33, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración media contra el tiempo de envejecimiento del Li-PC.

Se advierte que entre más viejo sea el electrolito, menor será la eficiencia de coloración. En este caso en particular, después de cuatro semanas la eficiencia de coloración disminuyó un 7.28% de su valor original. Sea CE la eficiencia de coloración y t el tiempo de envejecimiento del electrolito, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es: $CE = 0.1689t^2 - 2.4309t + 96.33$

Con base en los resultados presentados a lo largo de esta sección, a partir de aquí todos los experimentos serán realizados con un Li-PC recién hecho, de modo que se pueda obtener la máxima eficiencia de coloración y la máxima

modulación óptica.

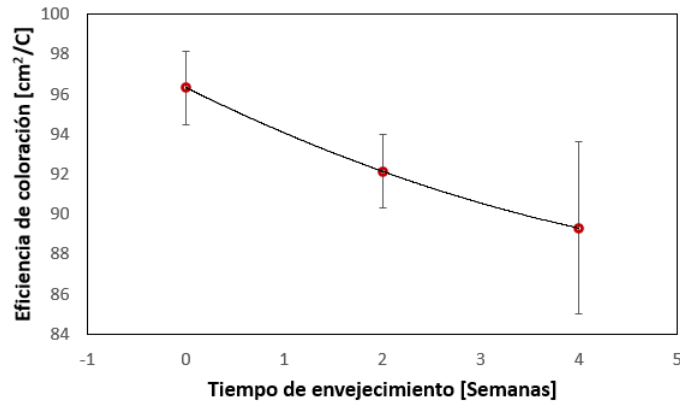


Figura 33: Eficiencia de coloración media en función del tiempo de envejecimiento del Li-PC.

4.6. Influencia de la potencia de depósito

Se realizó un estudio para determinar el efecto de la potencia de depósito sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO_3 . Este estudio se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a presión de trabajo constante de 9 mTorr y potencias de depósito de 40, 60 y 80 W. Las muestras usadas para este cometido fueron WO3-09-40-165-20-6 (40 W), WO3-09-60-165-20-6 (60 W) y WO3-09-80-152-20-6 (80 W), que tienen, respectivamente, 165 nm, 165 y 152 nm de espesor.

En la Fig. 34 se muestra una gráfica de las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que conforme aumenta la potencia de depósito, aumenta también la capacidad de inserción y extracción de carga.

En la Fig. 35 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, para las muestras descritas en el párrafo anterior.

Para la muestra WO3-09-40-165-20-6, depositada a 9 mTorr y 40 W, los máximos y mínimos de transmitancia tienden a incrementarse conforme el

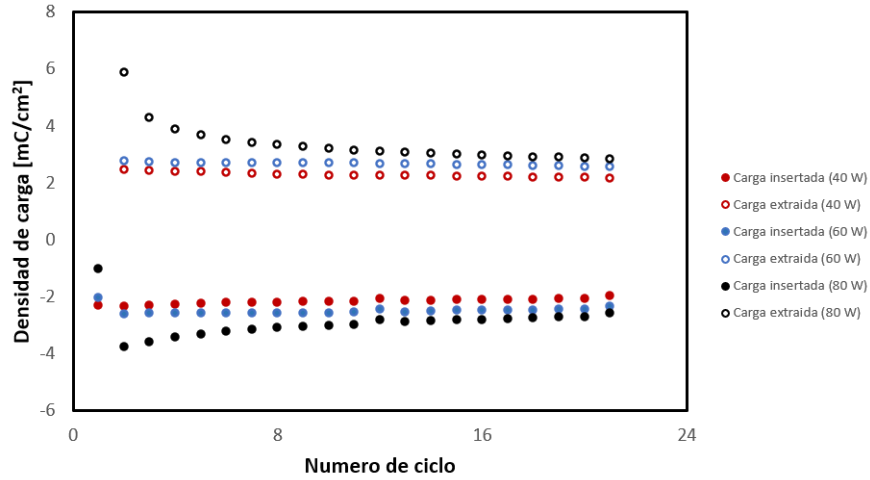


Figura 34: Densidades de carga extraída e insertada en función del número de ciclos.

ciclaje avanza. Sin embargo, la modulación óptica tiende a disminuir. Por ejemplo, en el primer ciclo de esta muestra tenemos un $T_{MAX} = 82.033\%$ y un $T_{MIN} = 68.49\%$, con una modulación óptica $MO = 13.54\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 85.672\%$ y un $T_{MIN} = 75.95\%$, con una modulación óptica $MO = 9.722\%$. Para la muestra WO3-09-60-165-20-6, depositada a 9 mTorr y 60 W, tanto los máximos y mínimos como la modulación óptica tienden a mantenerse estables. En el primer ciclo de esta muestra tenemos un $T_{MAX} = 93.34\%$ y un $T_{MIN} = 72.47\%$, con una modulación óptica $MO = 20.872\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.85\%$ y un $T_{MIN} = 74.24\%$, con una modulación óptica $MO = 19.612\%$. Para la muestra WO3-09-80-152-20-6, depositada a 9 mTorr y 80 W, tenemos algo similar a lo que pasa con la WO3-09-40-165-20-6: conforme el ciclaje avanza, los máximos y mínimos tienden a incrementarse, pero la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 82.75\%$ y un $T_{MIN} = 54.06\%$, con una modulación óptica $MO = 28.7\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 89.355\%$ y un $T_{MIN} = 70.9\%$, con una modulación óptica $MO = 18.45\%$.

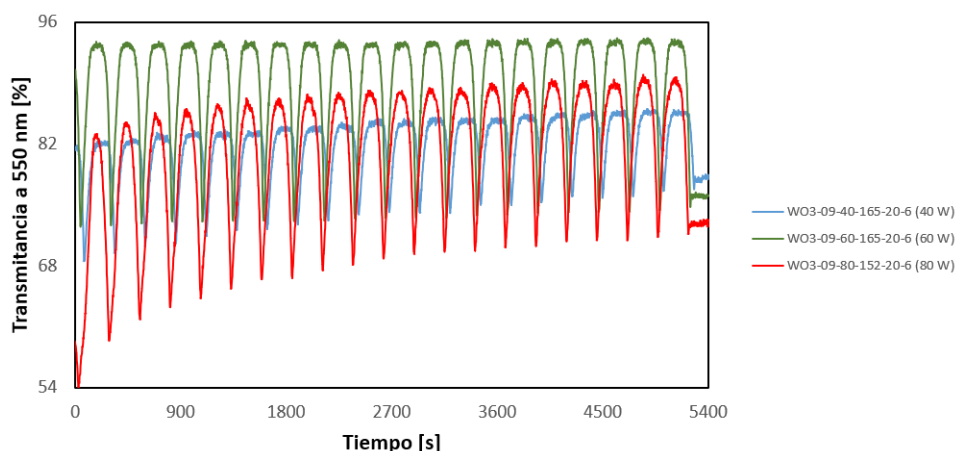


Figura 35: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

La muestra WO3-09-60-165-20-6, depositada a 9 mTorr y 60 W, es la que presentó la mayor transmitancia máxima, así como también la mayor estabilidad en su modulación óptica y en sus máximos y mínimos. De esto podemos inferir que la muestra WO3-09-60-165-20-6 puede mantener sus propiedades electrocrómicas durante muchos ciclos más. La muestra WO3-09-40-165-20-6 es la que presentó la menor transmitancia máxima y la modulación óptica más baja, pero tiene una mejor estabilidad que la WO3-09-80-152-20-6, aunque no tan buena como la WO3-09-60-165-20-6. La muestra WO3-09-80-152-20-6 es la que presentó el mejor oscurecimiento, pero no llega a aclararse tanto como la WO3-09-60-165-20-6, aunque sí un poco más que la WO3-09-40-165-20-6; sin embargo, es la que presenta una disminución más abrupta en su modulación óptica a lo largo de los ciclos, de lo cual podemos inferir que esta muestra pierde sus propiedades electrocrómicas más rápidamente que las otras dos.

En la Fig [36](#), se muestra una gráfica de la modulación óptica media en función de la potencia de depósito.

Cuando la potencia aumenta de 40 a 60 W, la modulación óptica tiene un incremento de aproximadamente 10 %; sin embargo, cuando la potencia

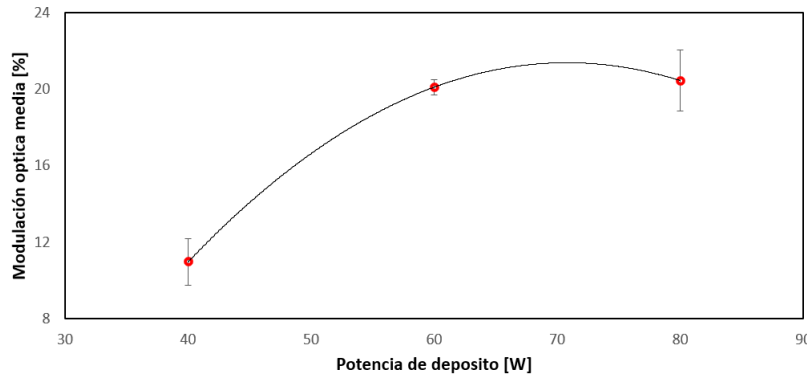


Figura 36: Modulación óptica media en función de la potencia de depósito.

aumenta de 60 a 80 W, la modulación óptica se mantiene prácticamente constante. Esto sugiere que, conforme aumenta la potencia de depósito, la modulación óptica aumenta hasta llegar a cierto punto de saturación, momento a partir del cual permanecerá constante sin importar cuánto aumente la potencia de depósito.

Sea m la modulación óptica media y p la presión de trabajo, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es: $m = -0.011p^2 + 1.5551p - 33.651$.

La eficiencia de coloración para los depósitos a 9 mTorr y potencia variable se muestra en la Fig. 37.

Las eficiencias de coloración medias para las muestras WO3-09-40-165-20-6 (40 W), WO3-09-60-165-20-6 (60 W) y WO3-09-80-152-20-6 (80 W) son de $61.61 \text{ cm}^2/\text{C}$, $92.7 \text{ cm}^2/\text{C}$ y $80.74 \text{ cm}^2/\text{C}$, respectivamente.

En la Fig. 38, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración media contra la potencia de depósito. Conforme aumenta la potencia de depósito, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo, para luego disminuir.

Sea CE la eficiencia de coloración media y p la potencia de depósito, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es: $CE = -0.0538p^2 + 6.9354p - 129.71$.

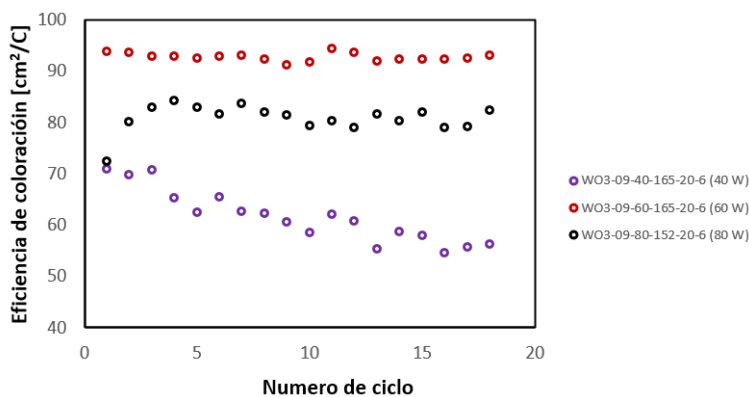


Figura 37: Eficiencia de coloración en función del número de ciclos.

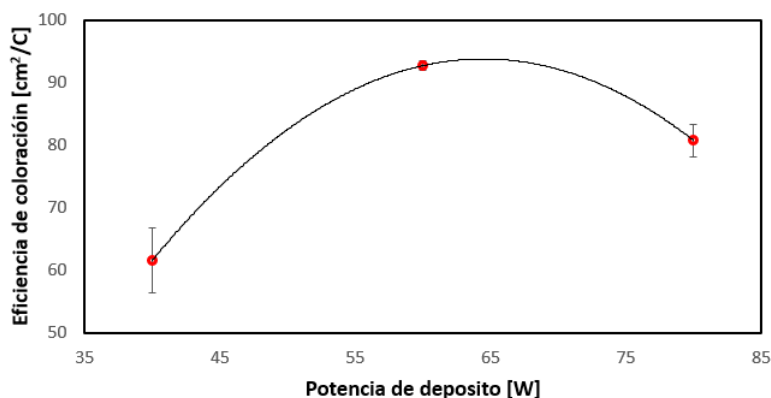


Figura 38: Eficiencia de coloración en función de la potencia de depósito.

4.7. Influencia de la presión de trabajo

Se realizó un estudio para determinar el efecto de la presión de trabajo sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de óxidos de WO₃. Este estudio se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a potencia de depósito constante de 60 W, y presiones de trabajo de 7, 9 y 11 mTorr. Las muestras utilizadas fueron WO3-07-60-156-20-6 (7 mTorr), WO3-09-60-165-20-6 (9 mTorr) y WO3-11-60-151-20-6 (11 mTorr), que tienen, respectivamente, 156, 165 y 151 nm de espesor. La ventana de potencial utilizada

para esta serie de experimentos fue de -0.2 a 1.1 V vs Ag/AgCl.

En la Fig. 39 se muestra una gráfica de las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que el punto óptimo para la inserción/extracción de carga se da a 9 mTorr; a partir de este punto, la densidad de carga insertada/extraída disminuye tanto si se aumenta, como si se disminuye la presión de trabajo.

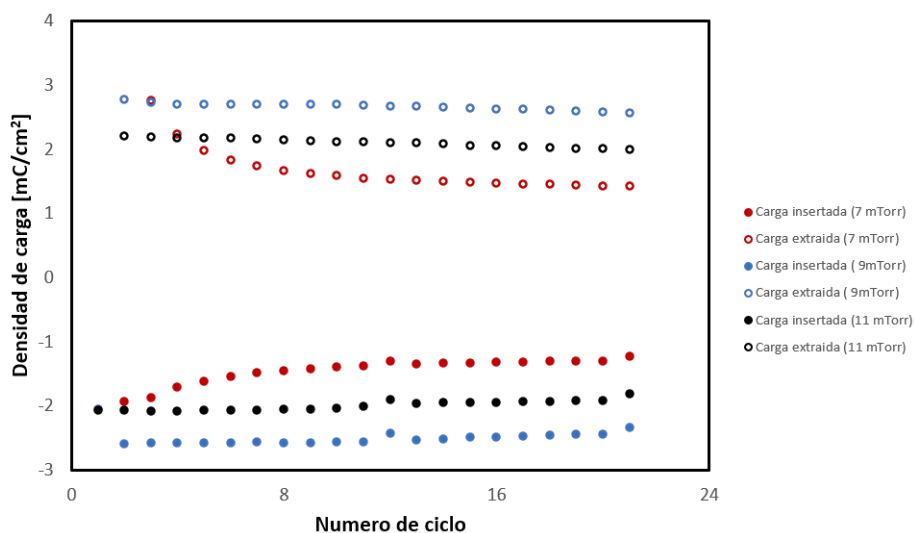


Figura 39: Densidades de carga insertada y extraída.

En la Fig. 40 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, de las muestras descritas en el párrafo anterior.

Para la muestra WO3-07-60-156-20-6, depositada a 60 W y 7 mTorr, los máximos y los mínimos de transmitancia tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, pero la modulación óptica tiende a disminuir. Por ejemplo, en el primer ciclo de esta muestra tenemos un $T_{MAX} = 41.057\%$ y un $T_{MIN} = 30.45\%$, con una modulación óptica $MO = 10.6\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 45.74\%$ y un $T_{MIN} = 41.34\%$, con una modulación óptica de $MO = 4.4\%$. Para la muestra WO3-09-60-165-20-6, depositada a 60 W y 9 mTorr, tanto los máximos y mínimos como la modulación óptica tienden a mantenerse estables. En el primer ciclo de esta

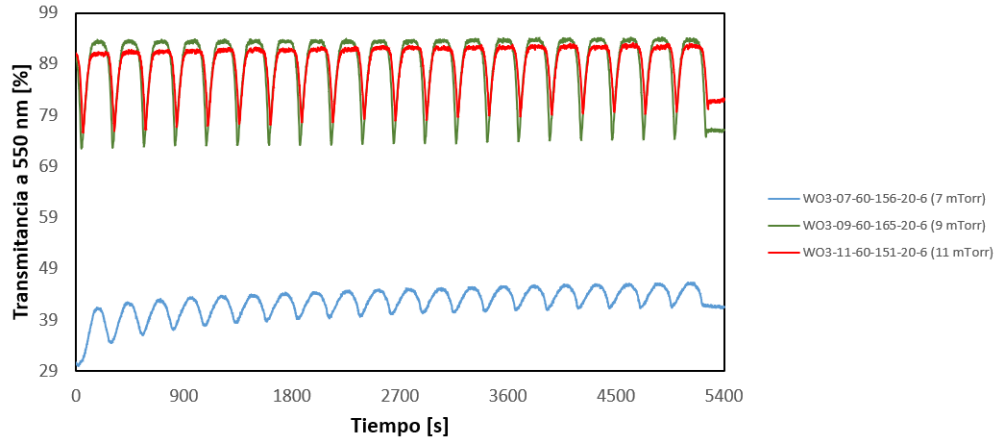


Figura 40: Modulación óptica a 550 nm en función del tiempo.

muestra tenemos un $T_{MAX} = 93.34\%$ y un $T_{MIN} = 72.47\%$, con una modulación óptica $MO = 20.872\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.85\%$ y un $T_{MIN} = 74.24\%$, con una modulación óptica $MO = 19.612\%$. Para la muestra WO3-11-60-151-20-6, depositada a 60 W y 11 mTorr, tenemos más estabilidad que para la WO3-07-60-156-20-6, aunque no tanta como en la WO3-09-60-165-20-6: los máximos y mínimos tienden a aumentar ligeramente conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 90.88\%$ y un $T_{MIN} = 75.69\%$, con una modulación óptica $MO = 15.19\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 92.327\%$ y un $T_{MIN} = 79.3\%$, con una modulación óptica $MO = 13.01\%$. La muestra WO3-09-60-165-20-6, depositada a 9 mTorr y 60 W, es la que presentó la mayor transmitancia máxima, así como también la mayor estabilidad en su modulación óptica y en sus máximos y mínimos. De esto podemos inferir que la muestra WO3-09-60-165-20-6 puede mantener sus propiedades electrocrómicas durante muchos ciclos más. La muestra WO3-07-60-156-20-6 es la que presentó el mejor oscurecimiento, pero también la que tiene la menor transmitancia máxima y la menor y más inestable modulación óptica. La muestra WO3-11-60-151-

20-6 tiene tanto una transmitancia máxima menor, como una transmitancia mínima mayor que la WO3-09-60-165-20-6; es decir, la primera no se aclara tanto, ni se oscurece tanto, como la segunda. Además, la modulación óptica de WO3-11-60-151-20-6 es más inestable que la de WO3-09-60-165-20-6.

En la Fig. 41, se muestra una gráfica de la modulación óptica media en función de la presión de trabajo.

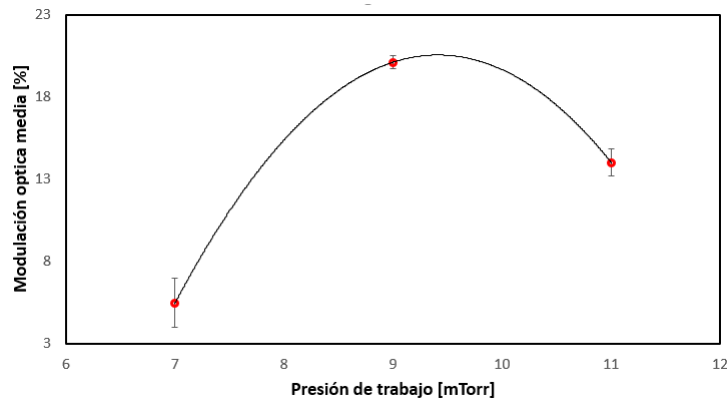


Figura 41: Modulación óptica media en función de la presión de trabajo.

Se observa que, conforme aumenta la presión de trabajo, la modulación óptica media aumenta hasta que alcanza cierto valor máximo, momento a partir del cual comienza a disminuir. En este caso particular, el punto óptimo de la modulación óptica media se alcanzó a una presión de trabajo de 9 mTorr.

Sea m la modulación óptica media y pt la presión de trabajo, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es:

$$m = -2.5944pt^2 + 48.837pt - 209.28$$

La eficiencia de coloración para los depósitos a 60 W y presión variable se muestra en la Fig. 42

Las eficiencias de coloración medias de las muestras WO3-07-60-156-20-6 (7 mTorr), WO3-09-60-165-20-6 (9 mTorr) y WO3-11-60-151-20-6 (11 mTorr) son de 75.65 cm₂/C, 92.7 cm₂/C y 79.71 cm₂/C, respectivamente.

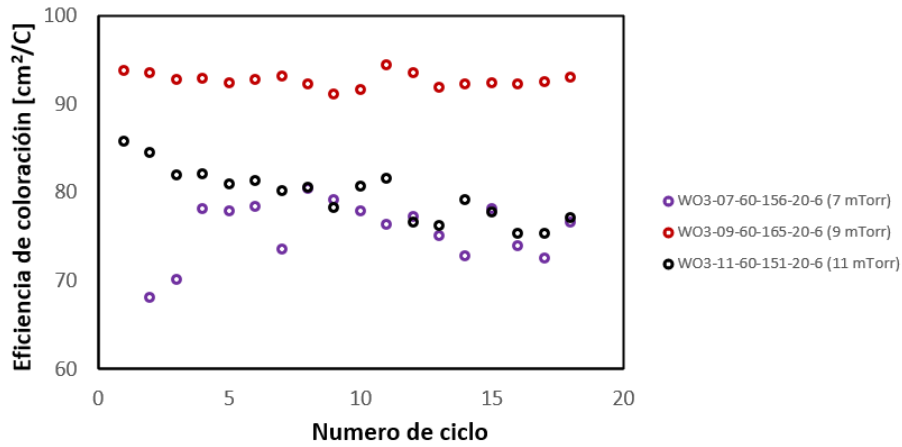


Figura 42: Eficiencia de coloración en función de los ciclos.

En la Fig. 43, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración contra la presión de trabajo.

Conforme aumenta la presión de trabajo, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo, para luego disminuir. En este caso, el comportamiento de la eficiencia de coloración emula el de la modulación óptica. Sea CE la eficiencia de coloración y p_t la presión de trabajo, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos experimentalmente es: $CE = -3.7539p_t^2 + 68.585p_t - 220.51$

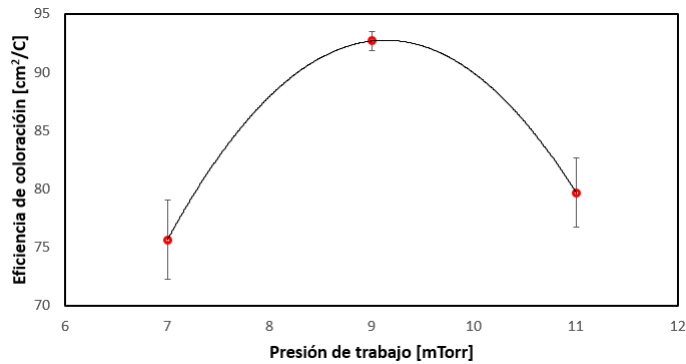


Figura 43: Eficiencia de coloración media en función de la presión de trabajo.

4.8. Influencia del espesor

Se realizó un estudio para determinar el efecto del espesor de las películas delgadas de WO_3 sobre sus propiedades electrocrómicas. Este estudio se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a potencia de depósito constante de 60 W, presión de trabajo constante de 9 mTorr y ventana de potencial de -0.8 a 1.1 V vs Ag/AgCl. Las muestras utilizadas para este cometido fueron WO3-09-60-80-20-6 (80 nm), WO3-09-60-187-20-7 (187nm) y WO3-09-60-300-20-6 (300 nm).

En la Fig. 44 se muestra una gráfica con las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que conforme aumenta el espesor, aumenta también la capacidad de insertar y extraer carga.

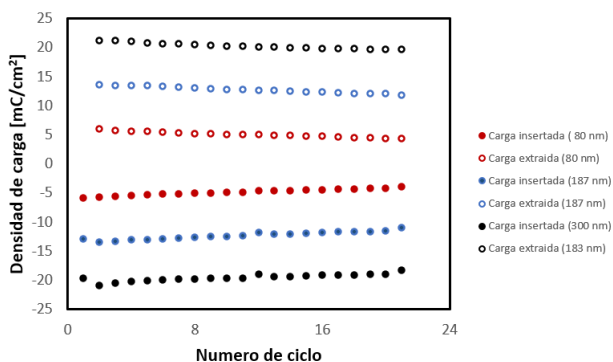


Figura 44: Densidades de carga insertada y extraída.

En la Fig. 45 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, para las muestras depositadas a 60 W, 9 mTorr y 80, 187 y 300 nm, respectivamente.

En general, todas las muestras de este conjunto presentaron buena estabilidad. Para la muestra WO3-09-60-80-20-6, los máximos y los mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 95.012\%$ y un $T_{MIN} = 61.74\%$, con una modulación óptica $MO = 33.272\%$,

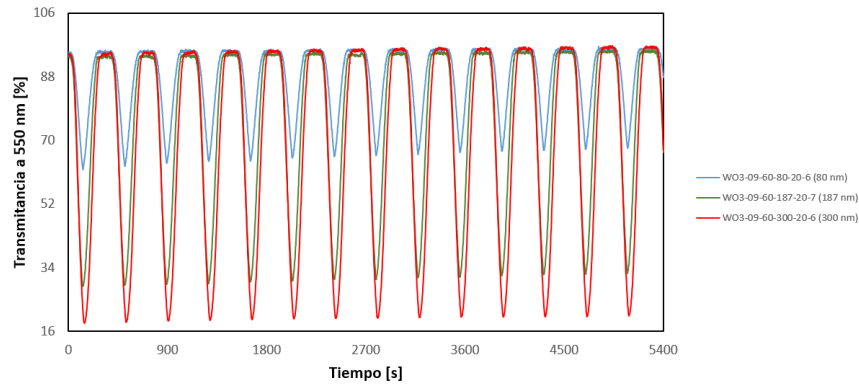


Figura 45: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 96.063\%$ y un $T_{MIN} = 69.589$, con una modulación óptica $MO = 26.47\%$. Para la muestra WO3-09-60-187-20-7, los máximos y mínimos tienden a incrementarse, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.66\%$ y un $T_{MIN} = 28.82\%$, con una modulación óptica $MO = 64.84\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 95.48\%$ y un $T_{MIN} = 33.75\%$, con una modulación óptica $MO = 61.73\%$. Para la muestra WO3-09-60-300-20-6, los máximos y los mínimos tienden a incrementar conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica se mantiene estable. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 94.23\%$ y un $T_{MIN} = 18.34\%$, con una modulación óptica $MO = 75.89\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 96.915\%$ y un $T_{MIN} = 20.94\%$, con una modulación óptica $MO = 75.97\%$.

Adviértase que la modulación óptica tiende a incrementarse conforme el espesor se incrementa. En la Fig. 46 se muestra una gráfica de la modulación óptica media en función del espesor de la película delgada.

Por lo tanto, desde el punto de vista óptico, lo más conveniente es hacer la película delgada tan gruesa como sea posible. Sin embargo, muy probablemente llegará el momento en el que se alcanzará un punto de saturación a partir del cual la modulación óptica no aumentará por mucho que se in-

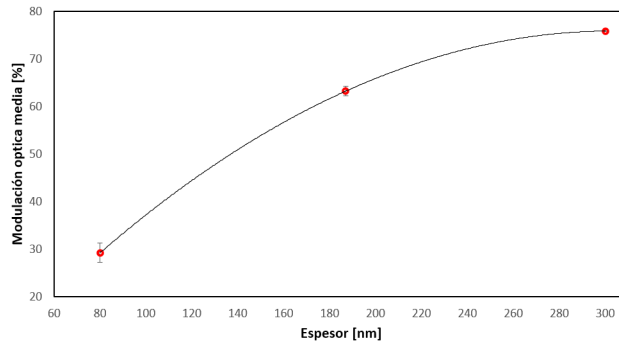


Figura 46: Modulación óptica media en función del espesor.

cremente el espesor. Sea m la modulación óptica media y Th el espesor de la película delgada, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es: $m = -0.0032Th^2 + 1.0499Th - 10.028$.

La eficiencia de coloración para los depósitos a 60 W, 11 mTorr y espesor variable se muestra en la Fig. 47

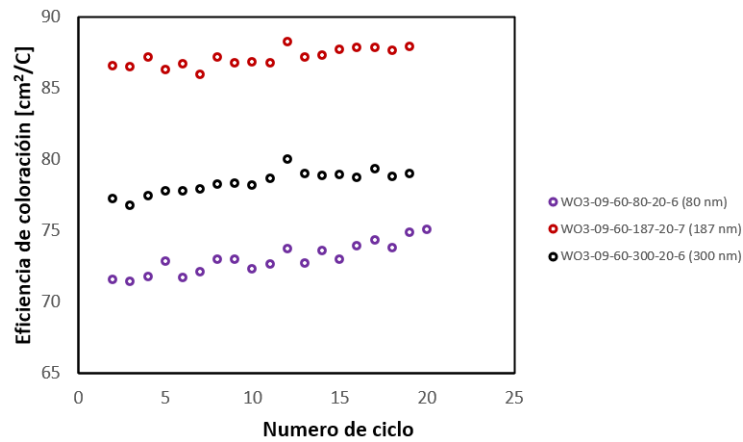


Figura 47: Eficiencia de coloración en función de los ciclos.

Las eficiencias de coloración medias de las muestras WO3-09-60-80-20-6 (80 nm), WO3-09-60-187-20-7 (187 nm) y WO3-09-60-300-20-6 (300 nm) es de $73 \text{ cm}^2/\text{C}$, $87.126 \text{ cm}^2/\text{C}$ y $78.37 \text{ cm}^2/\text{C}$, respectivamente.

En la Fig 48, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración media en función del espesor de la muestra.

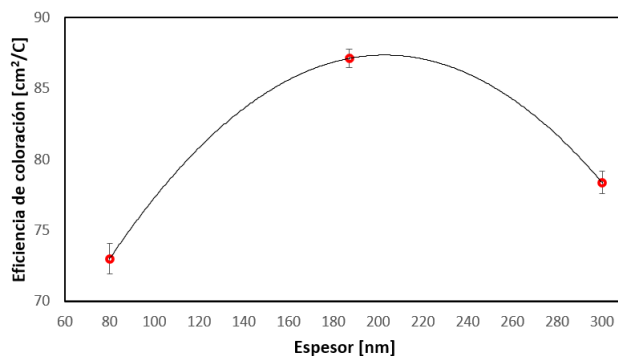


Figura 48: Eficiencia de coloración media en función del espesor.

Conforme aumenta el espesor de la muestra, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo, para luego disminuir. Esto es atribuible al hecho de que a 300 nm la muestra ya es demasiado gruesa.

Sea CE la eficiencia de coloración media y Th el espesor de la película delgada, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentales es: $CE = -0.0025Th^2 + 0.6084Th + 51.509$.

4.9. Influencia de la ventana de potencial

Se realizaron dos estudios para determinar el efecto de la ventana de potencial sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas WO_3 . El vertex máximo se mantuvo constante en 1.1 V vs Ag/AgCl, mientras que el vertex mínimo varió desde -0.2 hasta -0.8 V vs Ag/AgCl. El primer estudio se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a potencia constante de 60 W, presión de trabajo constante de 11 mTorr y espesor de 151 nm. Las muestras utilizadas para este cometido fueron WO3-11-60-151-20-6 (-0.2 V), WO3-11-60-151-20-7 (-0.5 V) y WO3-11-60-151-20-3 (-0.8 V).

En las figuras 49, 50 y 51 se muestran, respectivamente, los voltagramas obtenidos para las muestras WO₃-11-60-151-20-6, WO₃-11-60-151-20-7 y WO₃-11-60-151-20-3. Se advierte que, en efecto, la primera de estas muestras fue sometida a un vertex mínimo de de -0.2 V vs Ag/AgCl, la segunda a -0.5 V vs Ag/AgCl y la tercera a -0.8 V vs Ag/AgCl.

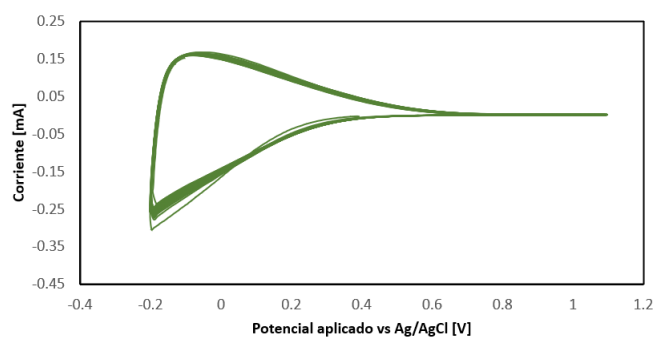


Figura 49: Voltagrama de la muestra WO₃-11-60-151-20-6, que fue sometida a un vertex mínimo de -0.2 V vs Ag/AgCl.

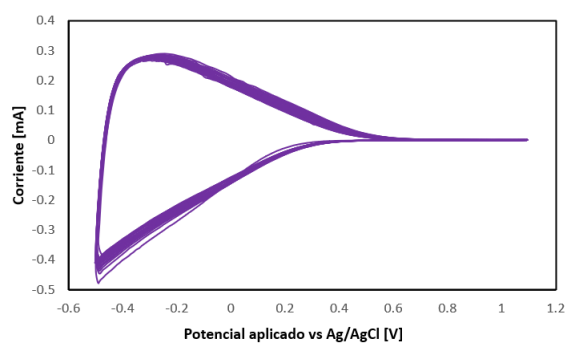


Figura 50: Voltagrama de la muestra WO₃-11-60-151-20-7, que fue sometida a un vertex mínimo de -0.5 V vs Ag/AgCl.

En la Fig. 52 se muestra una gráfica de las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que conforme aumenta la ventana de potencial, aumenta también la capacidad de insertar y extraer carga.

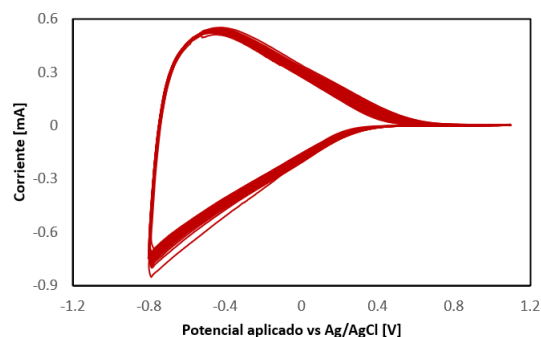


Figura 51: Voltagrama de la muestra WO3-11-60-151-20-3, que fue sometida a un vertex mínimo de -0.8 V vs Ag/AgCl.

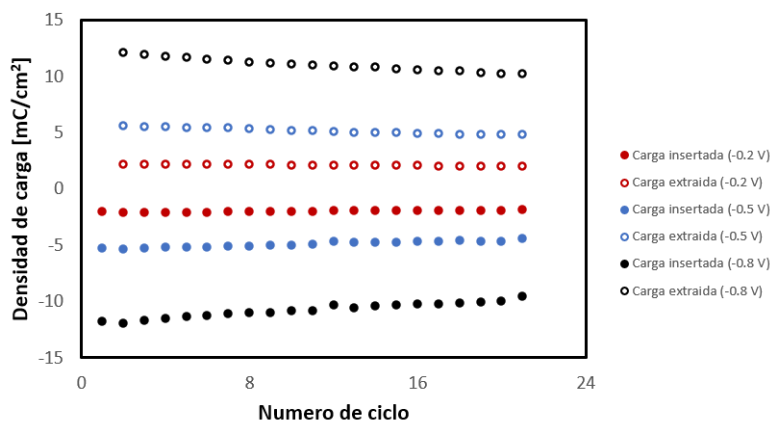


Figura 52: Densidades de carga insertada y extraída.

En la Fig. 53 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante 5400 segundos, para las muestras descritas en el párrafo anterior.

Para la muestra WO3-11-60-151-20-6, medida con un vertex mínimo de -0.2 V, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 90.88\%$ y un $T_{MIN} = 75.69\%$, con una modulación óptica MO = 15.194%, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 92.32\%$ y un $T_{MIN} = 79.3\%$, con una modulación óptica MO = 13.01%. Para la muestra WO3-11-60-151-20-7, medida con un vertex mínimo de -0.5

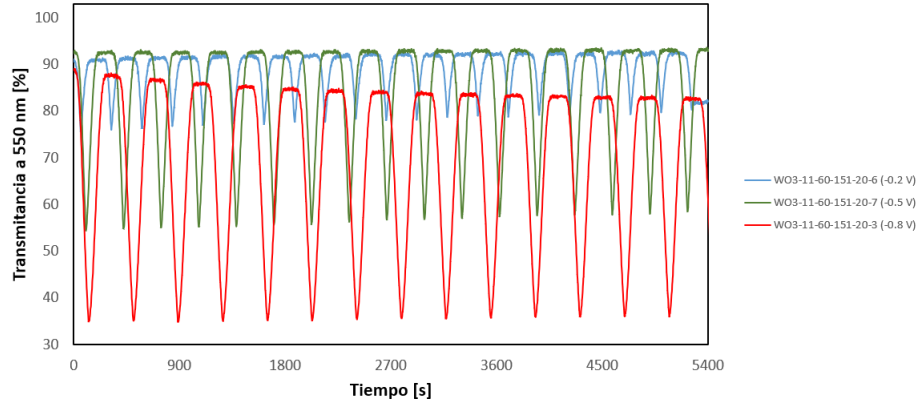


Figura 53: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

V, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 92.48\%$ y un $T_{MIN} = 54.420\%$, con una modulación óptica $MO = 38.059\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.096\%$ y un $T_{MIN} = 58.29\%$, con una modulación óptica $MO = 34.805\%$. La muestra WO3-11-60-151-20-3 es el caso atípico: los mínimos tendieron a aumentar, pero los máximos, justo como pasó con la modulación óptica, tendieron a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 87.64\%$ y un $T_{MIN} = 34.920\%$, con una modulación óptica $MO = 52.72\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 81.999\%$ y un $T_{MIN} = 36.669\%$, con una modulación óptica $MO = 45.329\%$.

En general, la modulación óptica media tendió a aumentar conforme la ventana de potencial se hacía más grande, tal como se advierte en la Fig. 54. Por lo tanto, desde el punto de vista óptico, lo óptimo es someter a la película delgada a una ventana de potencial tan grande como sea posible, sin comprometer la integridad estructural de la propia película.

Sea m la modulación óptica media y v_m el vertex mínimo, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es: $m = -72.144v_m^2 - 124.36v_m - 7.9877$.

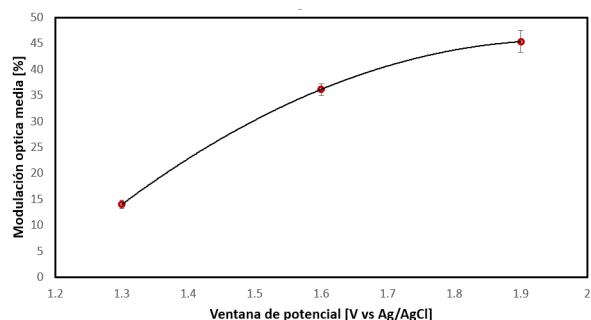


Figura 54: Modulación óptica media en función de la ventana de potencial.

La eficiencia de coloración para el depósito a 60 W, 11 mTorr, 84 nm y ventana de potencial variable se muestra en la Fig [55](#)

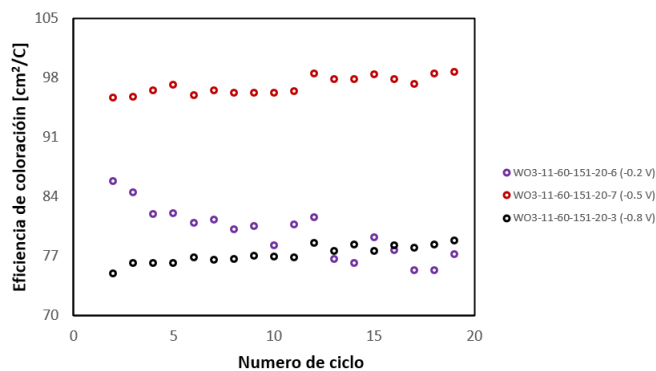


Figura 55: Eficiencia de coloración en función de los ciclos.

La eficiencia de coloración media para la muestra WO3-11-60-151-20-6 (-0.2 V) es de 79.71 cm²/C. La eficiencia de coloración media para la muestra WO3-11-60-151-20-7 (-0.5 V) es de 97.06 cm²/C. Y la eficiencia de coloración media para la muestra WO3-11-60-151-20-3 (-0.8 V) es de 77.19 cm²/C.

En la Fig. [56](#), se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración media en función de la ventana de potencial.

Conforme aumenta la ventana de potencial, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo, para luego disminuir. La muestra WO3-11-60-151-20-3 (-0.8) es la exhibió el mejor comportamiento

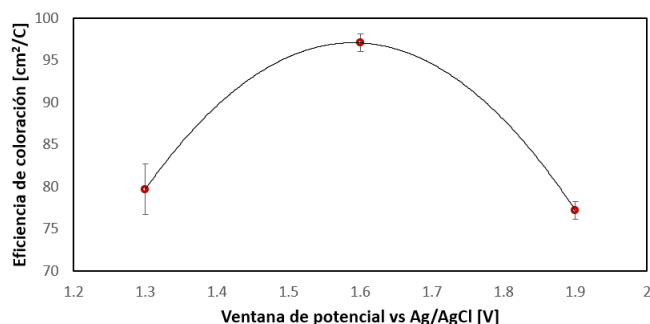


Figura 56: Eficiencia de coloración media en función de la ventana de potencial.

óptico, con una modulación óptica superior a la de sus hermanas; sin embargo, el trabajo eléctrico necesario para realizar dicha proeza creció de tal forma, que esta muestra no es la mejor electrocrómicamente.

Sea CE la eficiencia de coloración media y v_m el vertex mínimo, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es: $CE = -206.72v_m^2 - 202.51v_m + 47.481$.

Se realizó un segundo estudio para determinar el efecto de la ventana de potencial sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas WO_3 . Este estudio se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a potencia constante de 40 W, presión constante de 9 mTorr y espesor de 165 nm. Las muestras utilizadas para este cometido fueron WO_3 -09-40-165-20-6 (-0.2 V), WO_3 -09-40-165-20-1 (-0.5 V) y WO_3 -09-40-165-20-8 (-0.8 V).

En la Fig. 57 se muestra el voltagrama para la muestra WO_3 -09-40-165-20-6, mientras que en la Fig. 58 tenemos los voltagramas para las muestras WO_3 -09-40-165-20-1 (izquierda) y WO_3 -09-40-165-20-8 (derecha). Se advierte que, en efecto, la primera de estas muestras fue sometida a un vertex mínimo de -0.2 V vs Ag/AgCl, la segunda a -0.5 V vs Ag/AgCl y la tercera a -0.8 V vs Ag/AgCl.

En la Fig. 59 se muestra una gráfica con las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se

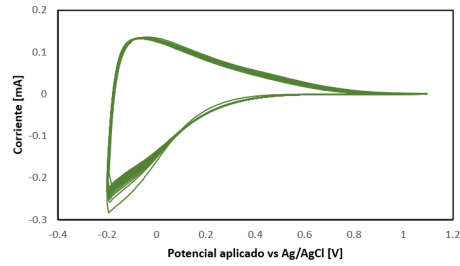


Figura 57: Voltagrama para la muestra WO3-09-40-165-20-6, que fue sometida a un vertex mínimo de -0.2 V vs Ag/AgCl.

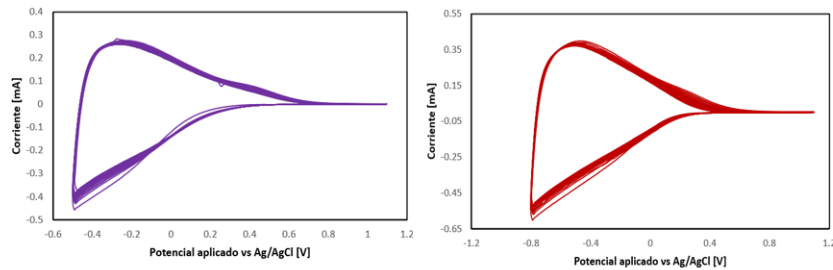


Figura 58: Voltagrama para las muestras WO3-09-40-165-20-1 (izquierda) y WO3-09-40-165-20-8 (derecha) que fueron sometidas a vertex mínimos de -0.5 y -0.8 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

corroborar que entre más amplia sea la ventana de potencial, más grande será la capacidad de insertar y extraer carga.

En la Fig. 60 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, para las muestras descritas en el párrafo anterior.

Para la muestra WO3-09-40-165-20-6, medida con un vertex mínimo de -0.2 V, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 82.03\%$ y un $T_{MIN} = 68.49\%$, con una modulación óptica $MO = 13.54\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 85.67\%$ y un $T_{MIN} = 75.95\%$, con una modulación óptica $MO = 9.722\%$.

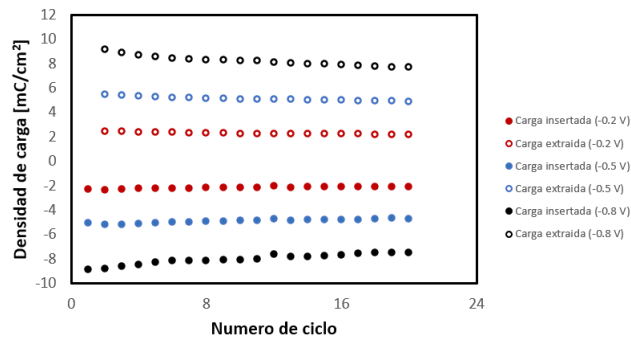


Figura 59: Densidades de carga insertada y extraída.

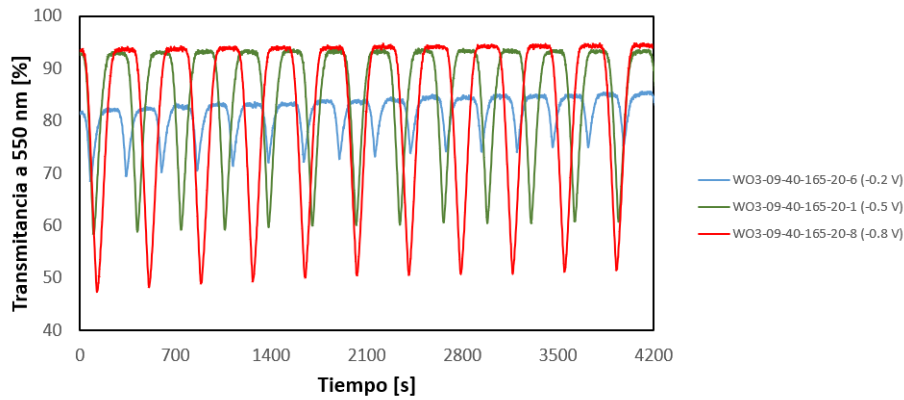


Figura 60: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

Para la muestra WO3-09-40-165-20-1, medida con un vertex mínimo de -0.5 V, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 92.94\%$ y un $T_{MIN} = 58.43\%$, con una modulación óptica MO = 34.5%, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.35\%$ y un $T_{MIN} = 61.11\%$, con una modulación óptica MO = 32.24%. Para la muestra WO3-09-40-165-20-8, medida con un vertex mínimo de -0.8 V, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.65\%$ y un $T_{MIN} = 47.35\%$, con una modulación

óptica MO = 46.3 %, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 94.19\%$ y un $T_{MIN} = 51.21\%$, con una modulación óptica MO = 42.98 %.

Se advierte que, en general, la modulación óptica aumenta conforme la ventana de potencial aumenta. Esto se ilustra en la Fig. 61, donde se muestra una gráfica de la modulación óptica media en función de la ventana de potencial.

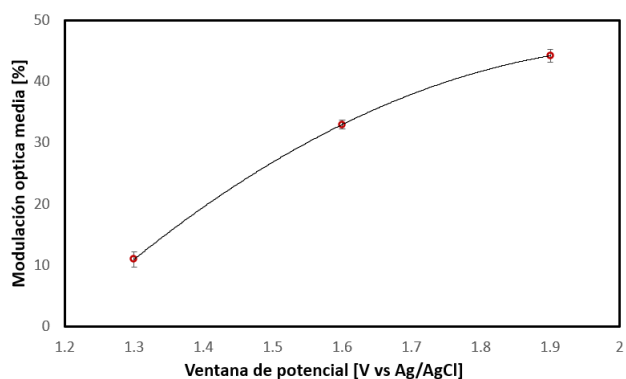


Figura 61: Modulación óptica media en función de la ventana de potencial.

De modo que, desde el punto de vista óptico, la mejor condición experimental para este conjunto es un vertex mínimo de -0.8 V, ya que es la condición para la que se manifiesta la mejor óptica. Sea m la modulación óptica y vm la ventana de potencial, la expresión matemática que mejor se ajusta a los datos experimentales es: $m = -59.919vm^2 - 115.31vm - 9.6916$.

La eficiencia de coloración para el depósito de películas delgadas de óxido de WO_3 a 40 W, 9 mTorr, 100 nm y vertex mínimo variable se muestra en la Fig. 62

Las eficiencias de coloración medias de las muestras WO3-09-40-165-20-6 (-0.2 V), WO3-09-40-165-20-1 (-0.5 V) y WO3-09-40-165-20-8 (-0.8 V) son $61.61 \text{ cm}^2/\text{C}$, $88.66 \text{ cm}^2/\text{C}$ y $74.82 \text{ cm}^2/\text{C}$, respectivamente. En la Fig. 63

Se advierte que conforme aumenta la ventana de potencial, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo (máximo) y luego comienza a disminuir. En este caso, el punto óptimo se consigue

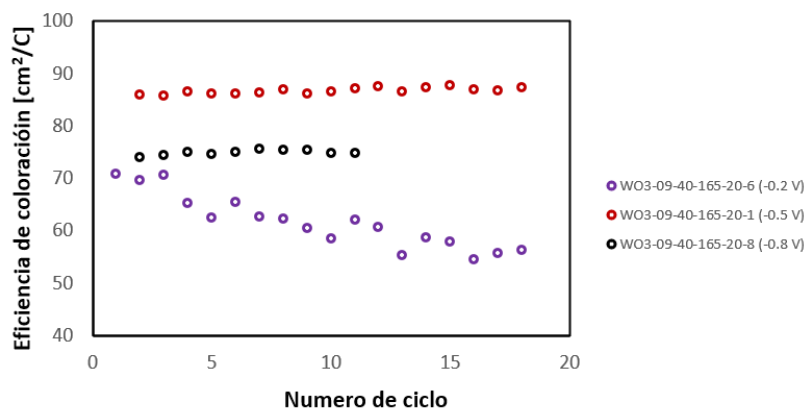


Figura 62: Eficiencia de coloración en función de los ciclos.

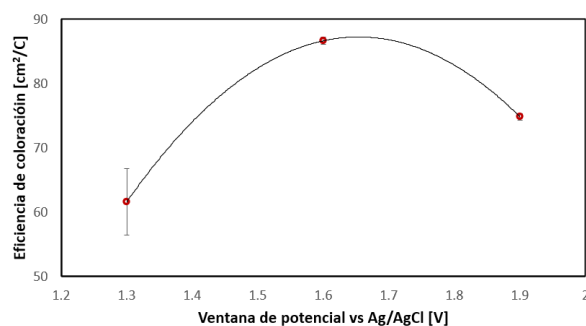


Figura 63: Eficiencia de coloración media en función de la ventana de potencial.

con un vertex mínimo de -0.5 V.

La expresión matemática que mejor se ajusta a los datos recabados es:
 $CE = -204.95vm^2 - 226.98vm + 24.412$.

4.10. Influencia de la temperatura de post-recocido

Se realizaron dos estudios para determinar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO_3 . El primer estudio se llevó a cabo utilizando muestras depositadas a potencia constante de 60 W, presión de trabajo constante

de 9 mTorr y espesor de 300 nm. Las muestras usadas para este cometido fueron WO3-09-60-300-20-6 (Temperatura ambiente), WO3-09-60-300-200-4 (200 °C), WO3-09-60-300-300-5 (300 °C) y WO3-09-60-300-400-7 (400 °C). La ventana de potencial utilizada fue de -0.8 a 1.1 V vs Ag/AgCl.

En la Fig. 64 se muestra una gráfica con las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, disminuye la capacidad de insertar y extraer carga.

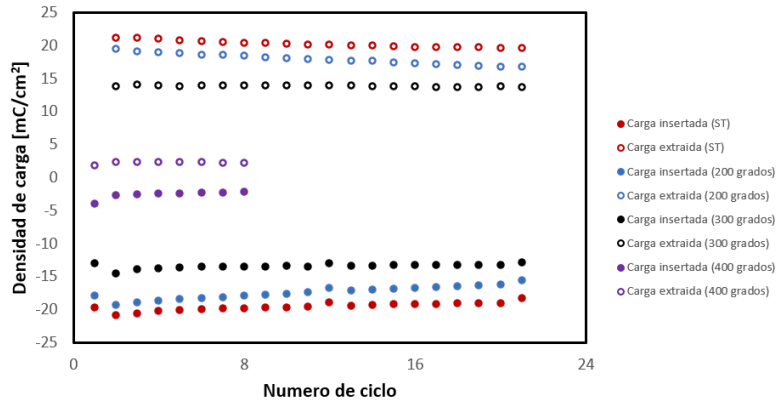


Figura 64: Densidades de carga insertada y extraída.

En la Fig. 65 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, para las muestras descritas en el párrafo anterior.

Para la muestra WO3-09-60-300-20-6, que no recibió ningún tratamiento térmico, los máximos y mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, pero la modulación óptica se mantiene estable. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 94.23\%$ y un $T_{MIN} = 18.34\%$, con una modulación óptica MO = 75.89%, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 96.915\%$ y un $T_{MIN} = 20.94\%$, con una modulación óptica MO = 75.97%. Para la muestra WO3-09-60-300-200-4, que recibió un tratamiento térmico de 200 °C, tanto los máximos como los mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir.

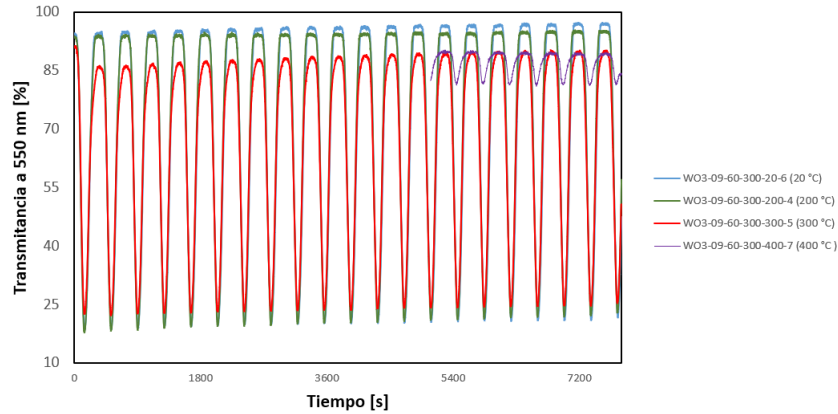


Figura 65: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 93.69\%$ y un $T_{MIN} = 17.74\%$, con una modulación óptica $MO = 75.95\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 94.89\%$ y un $T_{MIN} = 21.8\%$, con una modulación óptica $MO = 73.096\%$. Para la muestra WO3-09-60-300-300-5, que recibió un tratamiento térmico a 300 °C, tanto los máximos y mínimos como la modulación óptica tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 85.79\%$ y un $T_{MIN} = 22.53\%$, con una modulación óptica $MO = 63.26\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 89.67\%$ y un $T_{MIN} = 24.68\%$, con una modulación óptica $MO = 64.985\%$. Para la muestra WO3-09-60-300-400-7, que recibió un tratamiento a 400 °C, tanto los máximos y mínimos como la modulación óptica se mantienen estables. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 89.73\%$ y un $T_{MIN} = 81.97\%$, con una modulación óptica $MO = 7.76\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 89.15\%$ y un $T_{MIN} = 81.3\%$, con una modulación óptica $MO = 7.84\%$.

Se advierte que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, disminuye la modulación óptica, tal como se ilustra en la Fig. [66](#), donde se muestra una gráfica de la modulación óptica media en función de la temperatura de tratamiento térmico.

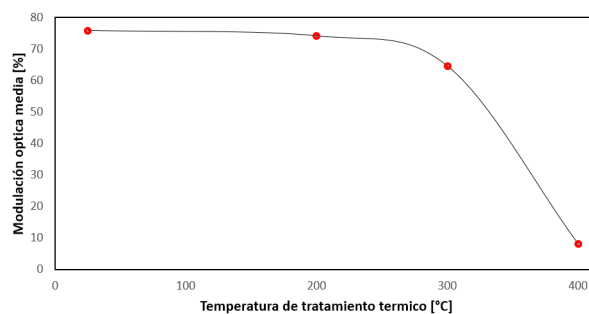


Figura 66: Modulación óptica media en función de la temperatura de tratamiento térmico.

La eficiencia de coloración para depósito a 60 W, 11 mTorr, 183 nm, vertex mínimo de -0.8 V y temperatura variable se muestra en la Fig. 67

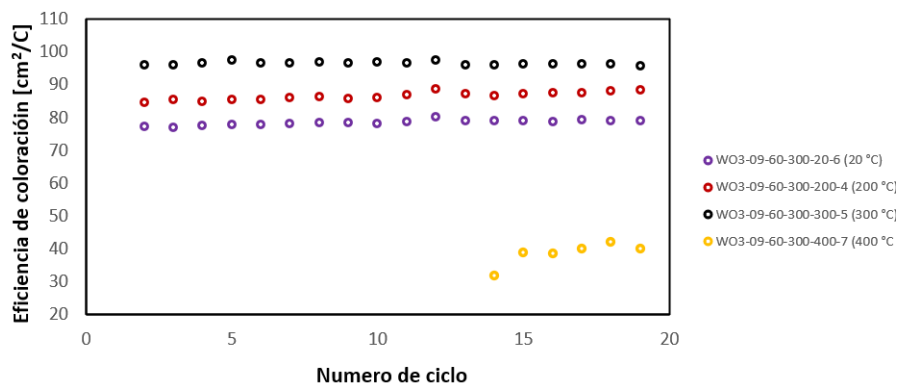


Figura 67: Eficiencia de coloración en función de los ciclos.

En la Fig. 68, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración media contra la temperatura de tratamiento térmico.

Conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo, para luego volver a disminuir. Esto se atribuye al hecho de que, a 400 °C, la muestra ya es cristalina; y, tal como está reportado en la literatura científica, las muestras cristalinas tienen propiedades electrocrómicas muy pobres.

El segundo estudio se llevó a cabo utilizando muestras de WO_3 deposi-

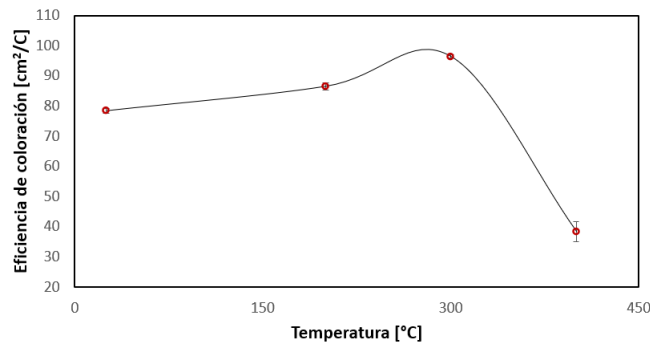


Figura 68: Eficiencia de coloración media en función de la temperatura.

tadas a 40 W, 9 mTorr y 165 nm de espesor. Las muestras usadas para este cometido fueron WO3-09-40-165-20-6 (25 °C), WO3-09-40-165-100-3 (100 °C), WO3-09-40-165-200-4 (200 °C), WO3-09-40-165-300-5 (300 °C) y WO3-09-40-165-400-7 (400 °C). La ventana de potencial que se utilizó fue de -0.2 a 1.1 V vs Ag/AgCl.

En la Fig. 69 se muestra una gráfica con las densidades de carga insertada y extraída para cada una de las muestras descritas en el párrafo anterior. Se advierte que entre mayor sea la temperatura de tratamiento termico, menor será la capacidad de insertar y extraer carga.

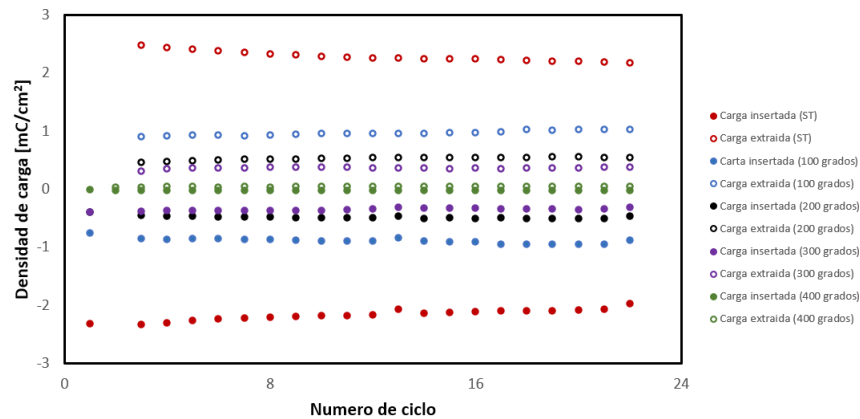


Figura 69: Densidades de carga insertada y extraída.

En la Fig. 70 se muestra la evolución temporal de la transmitancia, medida durante veinte ciclos, para las muestras descritas en el párrafo anterior.

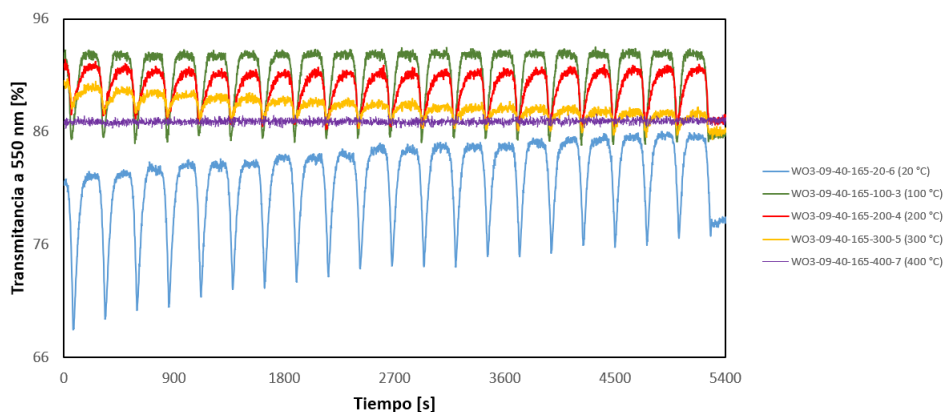


Figura 70: Transmitancia a 550 nm en función del tiempo.

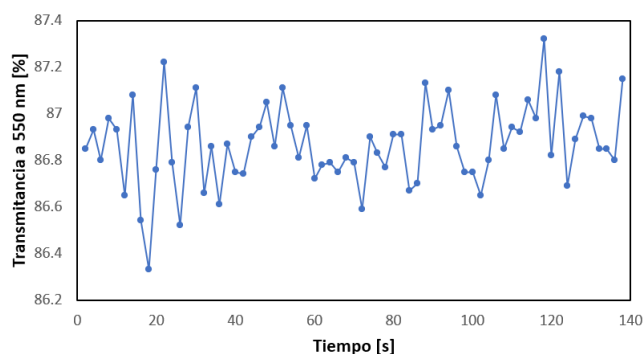


Figura 71: Primeros 140 segundos de la gráfica de transmitancia para la muestra tratada a 400 °C.

Para la muestra WO3-09-40-165-20-6, que recibió un tratamiento térmico a 25 °C, los máximos y los mínimos tienden a incrementarse conforme el ciclaje avanza, mientras que la modulación óptica tiende a disminuir. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 82.03\%$ y un $T_{MIN} = 68.49\%$, con una modulación óptica $MO = 13.54\%$, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 85.67\%$ y un $T_{MIN} = 75.94\%$, con una modulación óptica $MO =$

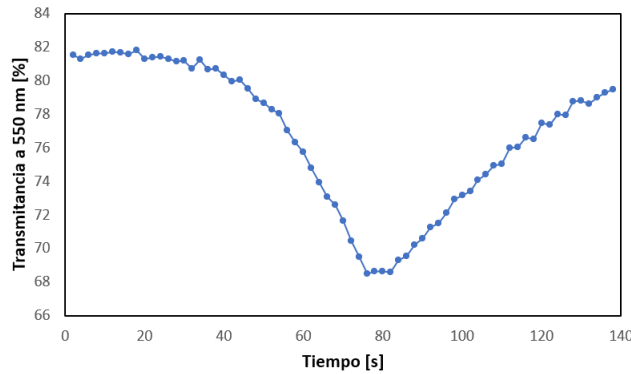


Figura 72: Primeros 140 segundos de la gráfica de transmitancia para la muestra que no recibió tratamiento térmico.

9.722 %. Para la muestra WO3-09-40-165-100-3, que recibió un tratamiento térmico a 100 °C, tanto los máximos y los mínimos como la modulación óptica se mantuvieron estables. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 92.859\%$ y un $T_{MIN} = 85.33\%$, con una modulación óptica MO = 7.51 %, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 92.91\%$ y un $T_{MIN} = 84.93\%$, con una modulación óptica MO = 7.98 %. Para la muestra WO3-09-40-165-200-4, que recibió un tratamiento térmico a 200 °C, tanto los máximos y los mínimos como la modulación óptica se mantuvieron estables. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 91.79\%$ y un $T_{MIN} = 87.54\%$, con una modulación óptica MO = 4.25 %, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 91.49\%$ y un $T_{MIN} = 86.62\%$, con una modulación óptica MO = 4.87 %. Para la muestra WO3-09-40-165-300-5, que recibió un tratamiento térmico a 300 °C, tanto los máximos y los mínimos como la modulación óptica tendieron a disminuir conforme avanza el ciclaje. Para el primer ciclo tenemos un $T_{MAX} = 88.83\%$ y un $T_{MIN} = 86.7\%$, con una modulación óptica MO = 2.12 %, mientras que para el último ciclo tenemos un $T_{MAX} = 87.68\%$ y un $T_{MIN} = 85.73\%$, con una modulación óptica MO = 1.94 %. Adviértase que en este caso, la modulación óptica ya es casi cero. Para la muestra WO3-09-40-165-400-7, que fue tratada a 400 °C, la gráfica de transmitancia parece más una

señal de ruido que una de máximos y mínimos, tal como se ilustra en la Fig. 71, que es una ampliación para los primeros 140 segundos de la gráfica de transmitancia para la muestra tratada a 400 °C.

Se advierte que no existe ninguna tendencia a la baja o al alza, tal como ocurre, por ejemplo, para los primeros 140 segundos de la muestra WO3-09-40-165-20-6, lo que se ilustra en la Fig. 72. Esto se debe a que, al haber recibido tratamiento térmico a 400 °C, la muestra exhibe alta cristalinidad y por lo tanto ha perdido sus propiedades electrocrómicas. Incluso para 300 °C la modulación óptica es bastante pobre, aunque sí llega a definirse; para 400 °C, en cambio, ya es prácticamente inexistente.

Se advierte que conforme la temperatura de tratamiento térmico aumenta, la modulación óptica se hace cada vez más pequeña, tal como se ilustra en la Fig. 73, donde se muestra una gráfica de la modulación óptica media en función de la temperatura de tratamiento térmico.

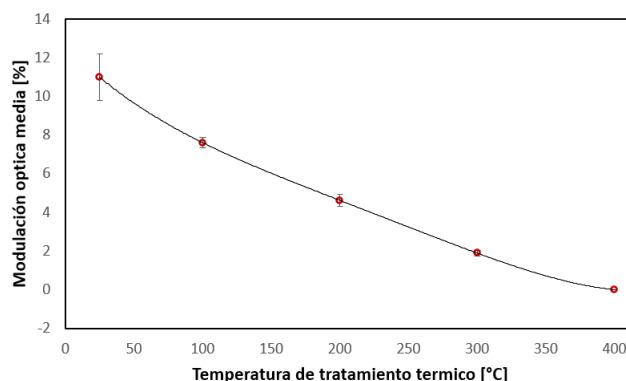


Figura 73: Modulación óptica media en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Por lo tanto, desde el punto de vista óptico, el tratamiento térmico resulta contraproducente. Sin embargo, tal como se muestra a continuación, el tratamiento térmico puede resultar benéfico para la eficiencia de coloración.

La eficiencia de coloración para este conjunto de películas delgadas de WO₃ se muestra en la Fig. 74.

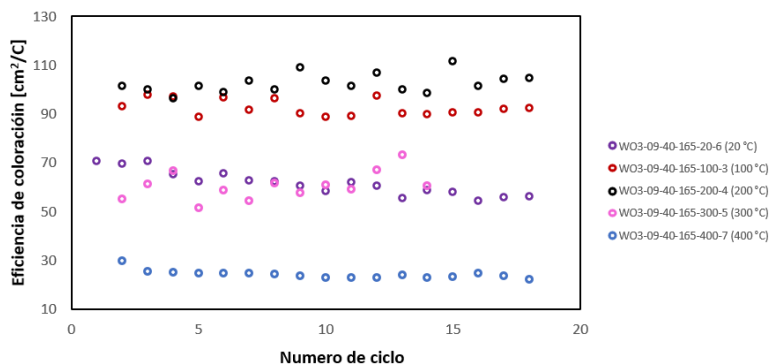


Figura 74: Eficiencia de coloración en función de los ciclos.

Las eficiencias de coloración medias de las muestras WO3-09-40-165-20-6 (ST), WO3-09-40-165-100-3 (100 °C), WO3-09-40-165-200-4 (200 °C), WO3-09-40-165-300-5 (300 °C) y WO3-09-40-165-400-7 (400 °C) son 61.61 cm²/C, 92.35 cm²/C, 102.61 cm²/C, 60.55 cm²/C y 24.07 cm²/C. Cabe señalar que para el caso de la muestra WO3-09-40-165-400-7, tratada a 400 °C, la eficiencia de coloración se estimó usando una $T_{Max} = 89.25\%$ y una $T_{Min} = 89.2\%$ para todos los ciclos.

En la Fig. 75, se muestra una gráfica de la eficiencia de coloración media en función de la temperatura de tratamiento térmico.

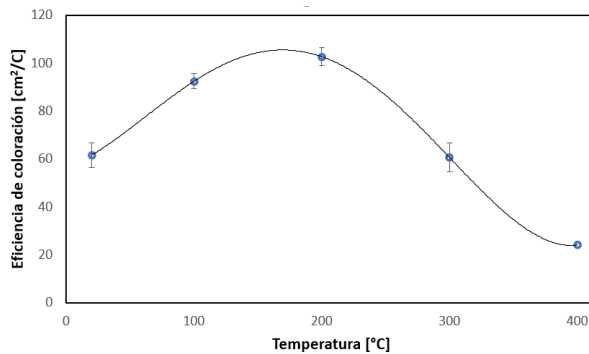


Figura 75: Eficiencia de coloración media en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Se advierte que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, aumenta también la eficiencia de coloración, hasta que llega a cierto punto óptimo (máximo) y luego comienza a disminuir. En este caso en particular, el punto óptimo para la eficiencia de coloración se encuentra a una temperatura de tratamiento térmico de 200 °C. Obsérvese que la eficiencia de coloración para la muestra tratada a 400 °C es la menor de todo el conjunto. Esto puede atribuírsele al hecho de que, a 400 °C, la muestra exhibe alta cristalinidad, tal como se verificó por XRD.

5. Conclusiones

Las caracterizaciones por EDS y XPS mostraron la presencia de tungsteno y oxígeno. La caracterización por XRD mostró que a temperatura ambiente, las películas delgadas de WO_3 tienen estructura amorfa, pero comienzan a cristalizar conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Por su parte, la caracterización por SEM sugiere que existe una relación entre la topografía de las muestras y sus condiciones de depósito.

En general, se observó que cuando se estudia el comportamiento de la eficiencia de coloración con respecto a un determinado parámetro, existe un punto máximo a partir del cual la CE disminuirá tanto si se aumenta dicho parámetro, como si se disminuye. El único estudio para el cual no se cumplió esta tendencia fue el del tiempo de envejecimiento del Li-PC. En términos numéricos, las películas delgadas de WO_3 presentaron buena eficiencia de coloración para todas las condiciones estudiadas, siendo el promedio de $78.419 \text{ cm}^2/\text{C}$. Por otra parte, se observó que las muestras con mayor modulación óptica son las que tienen los mayores espesores y fueron, a su vez, estudiadas usando una ventana de potencial de -0.8 a 1.1 V vs Ag/AgCl . Vale la pena mencionar que las eficiencias de coloración de estas muestras, si bien no son las más altas, sí están por encima del promedio de $78.419 \text{ cm}^2/\text{C}$.

Para la modulación óptica, no se vislumbró una tendencia tan clara. Para los estudios en función del envejecimiento del Li-PC y de la temperatura de tratamiento térmico, la modulación óptica disminuyó conforme se incrementó el parámetro de estudio. En cambio, para los estudios en función de la potencia de depósito, del espesor de la muestra y de la ventana de potencial, la modulación óptica aumenta conforme lo hace el parámetro de estudio. Por su parte, el estudio de la transmitancia en función de la presión de trabajo emula el comportamiento observado en el estudio de la eficiencia de coloración en función de la presión de trabajo; es decir, existe un punto óptimo para la presión de trabajo a partir del cual la modulación óptica disminuirá tanto si se incrementa, como si se disminuye la presión.

6. Perspectivas

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

- Con base en los resultados presentados por Crotte Ledesma [22] y Urizar Torres [23], se propone incorporar Zn a las películas delgadas de WO_3 para investigar la influencia de la incorporación de este elemento sobre las propiedades electrocrómicas de las muestras.
- Sería conveniente investigar las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas de WO_3 bajo otras condiciones experimentales, tales como la velocidad de barrido, la concentración del electrolito y la relación de gases Ar/ O_2 .
- Investigar las propiedades de durabilidad y rejuvenecimiento de las películas delgadas de WO_3 .
- Investigar en qué valor del voltaje mínimo comienzan a dañarse las películas.

7. Referencias

- [1] Ashrit Pandurang. Transition Metal Oxide Thin Film Based Chromogenics and Devices. Elsevier, 2017.
- [2] G. C. Allen and N. S. Hush. Intervalence-Transfer Absorption. Part 1. Qualitative Evidence for Intervalence-Transfer Absorption in Inorganic Systems in Solution and in the Solid State, pages 357–389. Wiley-Blackwell, 2007.
- [3] Alexander Frank Wells. Structural inorganic chemistry. Oxford university press, 2012.
- [4] S. K. Deb. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 27(4):801–822, 1973.
- [5] Faughnan Brian W., Crandall Richard S., and Heyman Philip M. Electrochromism in tungsten(vi) oxide amorphous films. 36(1):177–197, 1975.
- [6] O. F. Schirmer. Dependence of wo₃ electrochromic absorption on crystallinity. *Journal of The Electrochemical Society*, 124, 1977.
- [7] Brian W Faughnan, Richard S Crandall, Philip M Heyman, et al. Electrochromism in wo₃ amorphous films. *Rca Rev*, 36(1):177–197, 1975.
- [8] NS Hush. Intervalence-transfer absorption. part 2. theoretical considerations and spectroscopic data. *Prog. Inorg. Chem*, 8(391):12, 1967.
- [9] A. S Alexandrov. Polarons in advanced materials, volume 103. Springer Science Business Media, 2008.
- [10] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno, and Hidetoshi Kotera. Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS. William Andrew, 2012.
- [11] Rodrigo Cabrera Aguilar. Obtención y caracterización de recubrimientos de sialon mediante rf sputtering. 2007.
- [12] Heinz-Helmut Perkampus. UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer Science Business Media, 2013.
- [13] Jose Solé, Luisa Bausa, and Daniel Jaque. An introduction to the

optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley Sons, 2005.

[14] Nan Lin Wang. An introduction to the optical spectroscopy of solids.

[15] Carl F. Prutton Samuel H. Maron. Principles of Physical Chemistry. Macmillan Company, 5 edition, 1969.

[16] Paul M.S. Monk, Roger J. Mortimer, and David Rosseinsky. Electrochromic Systems: Electrochemistry Kinetics and Mechanism, chapter 2, pages 22–41. Wiley-Blackwell, 2007.

[17] Larry R. Faulkner Allen J. Bard. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley, 2 edition, 2000. [18] Metrohm. Metrohm sensor electrodes catalog, 2016.

[19] No´emie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education, 95(2):197–206, feb 2018.

[20] Hernandez Rubio Jaqueline Fabiola. Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y electrocromáticas de películas delgadas de WO_3 depositadas por erosión catódica. Master’s thesis, Departamento de Física CINVESTAV-IPN, 2010

[21] Garcia Tinoco Pedro Emmanuel. Electrochromism of sputtered WO_3 thin films: Analysis of the deposition conditions and electrochromic parameters. Master’s thesis, Departamento de Física CINVESTAV-IPN, 2018.

[22] Crotte Ledesma Horacio. Electrochromic properties of titanium and zinc oxides. Master’s thesis, Departamento de Física CINVESTAV-IPN, 2018.

[23] Urizar Torres Ariadna Vianey. Propiedades electrocromáticas de óxidos de Mo y óxidos de Mo-Zn. Master’s thesis, Departamento de Física CINVESTAV-IPN, 2021.

[24] K. Bange. Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. Solar Energy Materials and Solar Cells, 58(1):1–131, 1999.

[25] Wei Feng, Liping Zou, Guohua Gao, Guangming Wu, Jun Shen, and Wen Li. Gasochromic smart window: Optical and thermal properties, energy

simulation and feasibility analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144:316–323, 01 2016.

[26] Tao He and Jiannian Yao. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science*, 51:810–879, 2006.

[27] 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.

[28] Claes G Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.

[29] 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.

[30] Ruben Baetens, Bjørn Petter Jelle, and Arild 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(2):87 – 105, 2010.

[31] E.S. Lee and A. Tavit. Energy and visual comfort performance of electrochromic windows with overhangs. *Building and Environment*, 42(6):2439 – 2449, 2007.

[32] R.C.G.M. Loonen, S. Singaravel, M. Trčka, D. Čostola, and J.L.M. Hensen. Simulation-based support for product development of innovative building envelope components. *Automation in Construction*, 45:86 – 95, 2014.

[33] Peter Van Konynenburg, Stephen Marsland, and James McCoy. Solar radiation control using ncap liquid crystal technology. *Solar Energy Materials*, 19:27–41, 1989.

[34] Byung-Seok Yu, Eung-Soo Kim, and Young-Woo 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.

[35] 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.

[36] Roger J. Mortimer. Switching colors with electricity. *American Scientist*, 101:38, 01 2013.

[37] C.G. Granqvist. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier Science, 1995.

[38] J. Christian, R.P. Singh Gaur, T. Wolfe and J. R. L. Trasorras (2011): *Tungsten Chemicals and their Applications*.

[39] C. Chananonwathorn, S. Pudwat, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan, K. Aiempnanakit, Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films, *Procedia Eng.* 32 (2012) 752–758. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.008

[40] Derya Deniz *, David J. Frankel, Robert J. Lad, Nanostructured tungsten and tungsten trioxide films prepared by glancing angle deposition, *Thin Solid Films* 518, 4095-4099.