



**INSTITUTO      POLITÉCNICO      NACIONAL**

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**PELÍCULAS ELECTROCROMICAS NiO  
PREPARADAS POR CVD**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA  
METALÚRGICA**

**P   R   E   S   E   N   T   A  
ERIKA MAGALI LAZCANO UGALDE**

**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. J. ROBERTO VARGAS GARCÍA**



**MÉXICO, D. F.**

**JUNIO      2006**



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 5 del mes Junio del año 2006, el (la) que suscribe Erika Magali Lazcano Ugalde alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B031268, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-E.S.I.Q.I.E manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. Jorge Roberto Vargas Garcia y ceden los derechos del trabajo intitulado Películas Electrocrómicas NiO Preparadas por CVD.  
\_\_\_\_\_, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Erilazcano@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Erika Magali Lazcano Ugalde

*Nombre y firma*



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

### ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:30 horas del día 02 del mes de Mayo 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"PELICULAS ELECTROCROMICAS NIO PREPARADAS POR CVD"

Presentada por el alumno:

LAZCANO

Apellido paterno

UGALDE

materno

ERIKA MAGALI

nombre(s)

Con registro: B

0	3	1	2	6	8
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. LUCIA TELLEZ JURADO

DR. JOSÉ DE JESÚS CRUZ RIVERA

DR. DIRECTOR JAVIER DORANTES ROSALES

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA  
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DR. JOSE ALBERTO ARELLANO  
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO  
POSGRADO E INVESTIGACION



## CONTENIDO

Lista de figuras	i
Lista de tablas	iv
Resumen	v
Abstract	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
Antecedentes sobre las películas electrocrómicas de óxido de níquel	5
OBJETIVO	11
3. CONSIDERACIONES TEORICAS	
Electrocromismo	12
Materiales electrocrómicos	13
Materiales catódicos	14
Materiales anódicos	16
Dispositivo electrocrómico	17
Áreas de aplicación de los dispositivos electrocrómicos	18
Proceso CVD	20
Ventajas del proceso CVD	22
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Preparación de las películas de óxido de níquel por CVD	24
Caracterización estructural y morfológica de las películas NiO	
Difracción de rayos X	26
Microscopía electrónica de barrido	26
Microscopía electrónica de transmisión	27
Perfilometría	27
Caracterización electroquímica	
Preparación del electrodo de trabajo	28



---

Voltametría cíclica	29
Cronoamperometría	30
Caracterización óptica	
Transmitancia óptica	31
5. RESULTADOS Y DISCUSION	
Efecto de la temperatura y presión total de depósito	31
Efecto de la temperatura	33
Efecto de la presión	34
Morfología de las películas de óxido de níquel en función de la temperatura y presión total de depósito	40
Efecto de la adición de oxígeno a diferentes temperaturas	42
Efecto de la adición de oxígeno sobre la morfología de las películas NiO	47
Influencia del tipo de sustrato sobre la morfología de las películas NiO	50
Estudio de las propiedades electrocrómicas de las películas NiO	54
Selección de películas NiO	54
Voltametría cíclica	56
Cronoamperometría	65
Transmitancia óptica de las películas NiO	66
6. CONCLUSIONES	68
7. BIBLIOGRAFIA	69



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título de la figura</b>	<b>Página</b>
3.1	Representación gráfica de un dispositivo electrocrómico (ventana inteligente)	18
3.2	Esquema de las cuatro principales aplicaciones de los dispositivos electrocrómicos	19
3.2	Ilustración esquemática de las etapas fundamentales involucradas en el proceso de CVD de una molécula metal-orgánica	21
4.1	Diagrama de bloques del desarrollo experimental	23
4.2	Esquema del reactor CVD	24
4.3	Perfilómetro Dektak IIA del departamento de Física Avanzada	27
4.4	Gráfica obtenida del perfilómetro Dektak IIA	28
4.5	Esquema de la configuración del electrodo de trabajo	28
4.6	Representación esquemática del sistema de la celda electroquímica	29
4.7	Montaje de laboratorio de la celda electroquímica	30
4.8	Espectrofotómetro modelo Lambda 35 ubicado en Física Avanzada	31
5.1	Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel a diferentes temperaturas de depósito y $P_{\text{tot}} = 1$ torr	33
5.2	Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel a diferentes presiones y $T_{\text{dep}} = 400$ °C	34
5.3	Patrones de difracción de las películas de óxido de níquel a diferentes presiones y $T_{\text{dep}} = 600$ °C	35
5.4	Patrones de difracción de las películas de óxido de níquel a diferentes presiones y $T_{\text{dep}} = 680$ °C	36
5.5	Diagrama de estabilidad de fases CVD en función de la temperatura y presión de depósito	37
5.6	Diagrama de estabilidad de fases CVD y apariencia física en función de la temperatura y presión de depósito	38



5.7	Diagrama de morfologías de las películas NiO en función de la temperatura y presión de depósito	40
5.8	Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas, $P_{\text{tot}}= 1$ torr y un flujo $O_2= 60 \text{ cm}^3/\text{min}$	42
5.9	Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas, $P_{\text{tot}}= 100$ torr y un flujo $O_2= 60 \text{ cm}^3/\text{min}$	43
5.10	Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas, $P_{\text{tot}}= 1$ torr y sin adición de oxígeno	44
5.11	Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas, $P_{\text{tot}}= 100$ torr y sin adición de oxígeno	45
5.12	Diagrama de estabilidad de fases CVD en función de la temperatura y la presión total de depósito con y sin la adición de oxígeno	46
5.13	Morfología de las películas de NiO sobre cuarzo con y sin la adición de oxígeno	47
5.14	Morfología de las películas de NiO sobre cuarzo con y sin la adición de oxígeno	48
5.15	Morfología superficial de las películas NiO sobre diferentes sustratos; a) vidrio, b) cuarzo y c) vidrio/FTO depositadas a las mismas condiciones	50
5.16	Patrones de DRX de las películas NiO depositadas a $T_{\text{dep}}= 500 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre diferentes sustratos; a) vidrio, b) cuarzo, c) vidrio/FTO y d) FTO <sup>[16]</sup>	52
5.17	Morfología superficial de la película FTO	53
5.18	Sección transversal del depósito de NiO sobre el sustrato FTO	53
5.19	Morfología superficial de las películas NiO sobre el sustrato FTO utilizadas para evaluación electrocrómica	55
5.20	Voltamperograma de la película NiO depositada a $T_{\text{dep}}= 500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{tot}}= 1$ torr	56
5.21	Voltamperogramas de las películas NiO depositadas a diferentes condiciones	58



5.22	Voltamperogramas de las películas NiO depositadas a diferentes condiciones	58
5.23	a) Voltamograma de la película NiO depositada por CVD a $T_{\text{dep}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{tot}}=1\text{ torr}$ ; i) Voltamograma de la película NiO depositada por CVD <sup>[16]</sup>	61
5.24	Morfología superficial de la película NiO depositada a $T_{\text{dep}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{tot}}=1\text{ torr}$	62
5.25	Voltamograma de la película NiO depositada por CVD a $T_{\text{dep}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{tot}}=1\text{ torr}$ a diferentes ciclos	63
5.26	Morfología superficial de la película NiO; a) Antes de la prueba de voltametría cíclica, b) Después de 3000 ciclos de voltametría cíclica	64
5.27	Curva de cronoamperometría de la película NiO depositada a $T_{\text{dep}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{tot}}=1\text{ torr}$	65
5.28	a) Espectro de la transmitancia óptica de la película NiO depositada por CVD a $T_{\text{dep}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{tot}}=1\text{ torr}$ , b) Película NiO depositada por spray pirólisis	66



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título de la tabla</b>	<b>Página</b>
2.1	Técnicas utilizadas para la preparación de películas delgadas de óxido de níquel	8
2.2	Mecanismos propuestos para la reacción que se lleva a cabo en el fenómeno del electrocromismo	10
3.1	Tabla periódica de los óxidos electrocrómicos	13
3.2	Materiales electrocrómicos orgánicos	14
3.3.	Materiales catódicos más estudiados	15
3.4	Materiales anódicos más estudiados	16
4.1	Condiciones exploradas para el depósito de las películas de óxido de níquel sobre vidrio corning y un flujo de argón de 120 cm <sup>3</sup> /min	25
4.2.	Condiciones exploradas para el depósito de las películas NiO sobre cuarzo	26
5.1	Resumen de resultados de las condiciones de depósito exploradas	32
5.2	Tabla de las condiciones de depósito de las películas NiO	57
5.3	Valores de los picos anódicos y catódicos de las películas NiO	59
5.4	Películas NiO que presentan electrocromismo durante la voltametría cíclica	60
5.5	Estabilidad electrocrómica de las películas NiO preparadas por diferentes técnicas	64



## RESUMEN

El óxido de níquel ha ganado especial importancia en los últimos años debido a sus propiedades electrocrómicas haciéndolo útil en novedosas aplicaciones tecnológicas como en dispositivos ópticos (ventanas inteligentes). En este trabajo se utiliza la técnica CVD para preparar películas electrocrómicas de óxido de níquel (NiO) a partir de un precursor metal-orgánico acetilacetato de níquel ( $C_{10}H_{14}NiO$ ) con y sin la adición de oxígeno para observar su influencia en la temperatura de depósito. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio, cuarzo y vidrio/FTO. Las condiciones de depósito encontradas para la formación de la fase NiO fueron a temperaturas mayores de 450 °C y un amplio intervalo de presiones de 1 a 500 torr. Se encontró que las condiciones de depósito para generar películas NiO transparentes son a  $T_{dep} = 500-550$  °C y presiones de 1 a 500 torr. Dependiendo de las condiciones de depósito se lograron obtener diferentes morfologías de las películas NiO teniendo desde conglomerados de granos no bien definidos hasta cristales bien definidos de forma cuboidal. Se encontró que las características estructurales y morfológicas de las películas NiO asociadas a un mejor efecto electrocrómico son: película transparente, tamaño de grano fino (partículas entre 20 y 80 nm), una elevada área superficial (conglomerados de partículas finas) y un espesor de la película alrededor de 3500 nm. Las condiciones para generar una película con estas características son a  $T_{dep} = 500$  °C y  $P_{tot} = 1$  torr. Las películas NiO-CVD mostraron tener una durabilidad de  $3 \times 10^3$  ciclos comparable con la mostrada por películas preparadas por otras técnicas ( $5 \times 10^2 - 2 \times 10^4$  ciclos). El cambio observado en la transmitancia óptica de las películas NiO-CVD (40%), también es comparable con el observado para películas obtenidas por otras técnicas (25%). La técnica CVD mostró ser una ruta competitiva para la preparación de películas electrocrómicas de óxido de níquel.



## **ABSTRACT**

Nickel oxide have attracted special attention in the last years due to their electrochromic properties. Nickel oxide have potential applications in optical devices (smart windows). The effect of the deposition conditions on the structural and electrochromic properties of NiO films prepared by chemical vapor deposition was investigated. Nickel oxide films were prepared on transparent conducting-coated glass substrates from nickel-acetylacetonate precursor. NiO films were obtained at deposition temperatures higher than 450 °C in a wide range of reactor pressures from 1 to 500 torr. Particularly, NiO films prepared at 500-550 °C and 1-400 torr exhibited a transparent and nanocrystalline nature. The crystallite size in the films varied from 10-60 nm in the films. A strong influence of the surface morphology and film thickness was observed on the electrochromic properties of the NiO films. A very porous surface morphology and film thickness of about 3500 nm resulted in an excellent anodic electrochromism effect, changing colour from transparent to black. The electrochromic effect was maintained after  $3 \times 10^3$  cycles of cyclic voltammetry in 0.1 M KOH solution at room temperature. The time required for full black coloured was found to be about 7 s and for transparent condition again it was 4 s. Transparent and nanocrystalline 3500 nm-thick NiO films showed the highest difference in optical transmittance of about 30% from the black to transparent conditions.



## 1. INTRODUCCIÓN

El óxido de níquel es un material que en los últimos años ha ganado especial importancia debido a sus propiedades electrocrómicas. El electrocromismo es un proceso por el cual un material puede exhibir un cambio reversible de color con la aplicación de un voltaje o corriente eléctrica <sup>[1, 2]</sup>.

Esta propiedad hace que los materiales electrocrómicos tengan novedosas aplicaciones tecnológicas en dispositivos ópticos, ya que tienen posibilidades de modular la transmitancia óptica, la reflectancia, la absorbancia y la emitancia. Lo anterior los hace aplicables como elementos para nuevas pantallas de alto contraste, ventanas inteligentes (las cuales pueden controlar la cantidad de luz que pasa a través de ellas) tanto para automóviles como para edificios, nuevos lentes y espejos retrovisores con reflectancia y emitancia variable, etc <sup>[1, 3- 5]</sup>.

Este tipo de aplicaciones requiere que los materiales electrocrómicos sean preparados en forma de películas delgadas sobre vidrios o espejos comerciales, donde se manifieste claramente el cambio de color a través del cual pueda controlarse la intensidad de luz que pasa a través de la película. Para lo cual, es necesaria la integración de películas electrocrómicas anódicas y catódicas separadas por un electrolito sólido que formen una celda electroquímica <sup>[1, 3]</sup>.

Las películas de óxido de níquel en particular tienen aplicación como películas anódicas y además son atractivas debido a su buen ciclo de reversibilidad, y durabilidad, así como a su alta eficiencia de coloración <sup>[4]</sup>. La investigación de las propiedades electrocrómicas de las películas se hace en el electrolito correspondiente, ya sea ácido o básico. El óxido de níquel es estable en medios alcalinos, tales como las soluciones de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio <sup>[4, 6]</sup>.

El electrocromismo ha sido documentado para óxidos de elementos de transición. Los materiales electrocrómicos se dividen en catódicos (cambian de color durante el proceso de



reducción) y anódicos (cambian de color durante el proceso de oxidación). La coloración catódica puede ser encontrada en los óxidos de Ti, Nb, Mo, Ta y W. La coloración anódica se encuentra en los óxidos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh e Ir <sup>[1, 7]</sup>.

Las características estructurales y morfológicas de las películas electrocrómicas son esenciales para alcanzar un desempeño adecuado del dispositivo donde se desee aplicar. Los retos principales en la preparación de películas electrocrómicas son la presencia de la fase cristalina requerida, el espesor apropiado, el tamaño de grano y su obtención en forma transparente.

Las películas de óxido de níquel han sido preparadas por diversas técnicas tales como sputtering <sup>[5, 8-10, 17, 28]</sup>, electron beam evaporation <sup>[11,17]</sup>, electrodeposición <sup>[1,12, 13]</sup>, sol-gel <sup>[6, 14, 15, 19]</sup>, spray pirólisis <sup>[2, 17, 20]</sup> y CVD <sup>[16,18]</sup>. En general, se observa que las propiedades finales de las películas están en función de la técnica de preparación.

En general, las películas de óxido de níquel producidas para aplicaciones electrocrómicas poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras de la fase NiO. La porosidad es un factor importante y está relacionada con la actividad superficial electrocrómica de las películas. El tamaño de grano está fuertemente ligado a las condiciones de depósito y el intervalo varía desde 3 hasta 200 nm. Ha sido reconocido que la porosidad y el tamaño de grano pequeño permiten tener una gran área superficial incrementando con esto la actividad electrocrómica de las películas <sup>[1, 17, 22]</sup>.

La literatura indica que la mayoría de las películas de óxido de níquel han sido realizadas por técnicas como sputtering, electron beam evaporation, sol-gel y electrodeposición. La técnica de CVD ha sido mucho menos explorada para la preparación de películas de óxido de níquel <sup>[16,18]</sup>. Debido a esto las propiedades electrocrómicas de películas NiO-CVD no han sido estudiadas ampliamente. En general no existe un estudio detallado de las películas de óxido de níquel preparadas or CVD, desde su preparación, hasta su caracterización morfológica y electrocrómica.



La técnica CVD ofrece ser una ruta viable para la preparación de películas de óxido de níquel ya que ofrece ventajas como una alta pureza, se pueden obtener películas densas o porosas según las condiciones de depósito (temperatura y presión), además es posible generar partículas nanométricas y se tiene la posibilidad de obtener la película directamente sobre el sustrato a utilizar.

Debido a lo anterior, en este trabajo se propone explorar la técnica CVD para determinar la influencia de las condiciones de depósito sobre las características estructurales y morfológicas de las películas de óxido de níquel. A su vez también se realiza su caracterización electroquímica con el fin de observar cómo influyen estas características sobre las propiedades electrocrómicas. Por último, se determina si la técnica es una ruta viable para la preparación de películas electrocrómicas de óxido de níquel y si es competitiva con otras técnicas de preparación.



## 2. ANTECEDENTES

Tradicionalmente, el óxido de níquel ha sido de interés tecnológico debido a su importancia en la manufactura de fundentes, pigmentos, catalizadores para hidroprocesamiento, colorantes de vidrio y principalmente en pilas alcalinas.

A partir de la década de los 90's, el óxido de níquel ha llamado la atención adicionalmente debido a sus propiedades electrocrómicas. El electrocromismo es un proceso por el cual un material puede exhibir un cambio reversible de color con la aplicación de un voltaje ó corriente eléctrica <sup>[1,2]</sup>; esto ha permitido su empleo en ventanas inteligentes, en espejos retrovisores (para evitar el deslumbramiento) y en pantallas de información de baja emisividad. Las películas de óxido de níquel han sido investigadas con especial interés debido a su buen ciclo de reversibilidad, y durabilidad, así como a su alta eficiencia de coloración <sup>[1, 3-5]</sup>.

Para este tipo de aplicaciones se requiere que los materiales electrocrómicos se obtengan en forma de películas delgadas, para la integración de películas electrocrómicas anódicas y catódicas separadas por un electrolito sólido para formar una celda electroquímica (dispositivo electrocrómico) <sup>[1, 3]</sup>.

Las películas de óxido de níquel fueron inicialmente elaboradas por técnicas electroquímicas en 1979. Estas películas a pesar de que presentaban buenas propiedades electrocrómicas, es decir, que podían cambiar sus propiedades ópticas cuando se les aplica un voltaje, no presentaban una buena estabilidad cíclica, es decir, no resistían más de 500 ciclos de aclaración-oscorecimiento. El cambio de color que se reportó <sup>[12, 17]</sup> fue de un estado incoloro a un color bronce oscuro, este color en el estado oscuro es indicativo de la presencia de níquel metálico en las películas. Posteriores publicaciones reportan que electrodepositando simultáneamente pequeñas cantidades de cerio y lantano se obtienen mejores resultados de durabilidad <sup>[23, 24]</sup>.

La técnica que más se ha utilizado para obtener películas delgadas de óxido de níquel ha sido la de sputtering. En 1986 Svensson y Granqvist <sup>[1]</sup> reportaron la obtención de películas de óxido de níquel con un espesor de 200 nm sobre sustratos de vidrio con ITO (óxido de



indio dopado con estaño) en un atmósfera de  $O_2$  y Ar. Las pruebas de voltametría se realizaron en una solución de KOH 1 M mostrando una excelente estabilidad arriba de  $2 \times 10^4$  ciclos. En 1998, A. Azens y colaboradores <sup>[9]</sup> obtuvieron películas de óxido de níquel, las cuales fueron crecidas en un sistema de sputtering Balzers UTT 400 equipado con magnetrones. Las películas obtenidas fueron oscuras, por lo cual, se les dió un tratamiento posterior que consistió en el calentamiento de las películas en un atmósfera de argón. Para eliminar este tratamiento, se realizó el depósito de las películas en presencia de hidrógeno, obteniendo así películas transparentes de tono verde.

En 1988 se obtuvieron películas de óxido de níquel por electron beam evaporation, la morfología encontrada consistía en cristales columnares. Se encontraron buenas propiedades electrocrómicas con una estabilidad cíclica arriba de 500 ciclos. En 1993, Junichi Nagai <sup>[11, 17]</sup> obtuvo películas de óxido de níquel por electron beam evaporation sobre sustratos de vidrio cubiertos de ITO ( $In_2O_3:Sn$ ), los análisis por difracción de rayos X mostraron una orientación preferencial (111). Las pruebas de voltametría mostraron buenas propiedades electrocrómicas.

En el año de 1998 Pramod y colaboradores <sup>[6,14]</sup> prepararon películas delgadas de óxido/hidróxido de níquel ( $NiO_xH_y$ ) por el método de sol-gel. Las películas fueron depositadas en sustratos de vidrio previamente cubiertos con óxido de estaño ( $SnO_2$ ) para tener una película conductora transparente. Las pruebas electrocrómicas mostraron que las películas preparadas a bajas temperaturas (300 °C) presentan propiedades electrocrómicas. Este efecto desaparecía conforme se incrementaba la temperatura de síntesis.

En el año 2001 Kadam y Patil <sup>[2]</sup> obtuvieron películas de óxido de níquel por la técnica de spray pirólisis sobre FTO (óxido de estaño dopado con flúor). Las películas obtenidas a 350 °C fueron transparentes. Estas películas presentaron una orientación preferencial en la dirección (111). Sus propiedades electrocrómicas fueron estudiadas en un medio alcalino de KOH 0.1 M realizando voltametría cíclica. Las películas mostraron un cambio de color de transparente a negro.

En cuanto a la técnica CVD, se tiene que en 1993 Maruyama y Arai <sup>[16]</sup> prepararon películas delgadas de óxido de níquel utilizando un acetilacetonato de níquel



$(\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  como precursor a una temperatura de depósito de 400 °C. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que se las películas de óxido de níquel presentaban una estructura cúbica. La voltametría cíclica se llevó a cabo en KOH 1 M, mostrando que las películas tenían buenas propiedades electrocrómicas.

Kang y Rhee <sup>[18]</sup>, en el año 2001 depositaron películas de óxido de níquel por CVD utilizando como precursor  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  con adición de oxígeno. Las temperaturas de depósito exploradas fueron de 200 a 500 °C. Las películas mostraron diferentes morfologías dependiendo de las condiciones de depósito (flujo de oxígeno, temperatura y presión de depósito). Las propiedades electrocrómicas no fueron estudiadas.

La literatura sugiere que hasta la fecha, se han utilizado diferentes técnicas para producir películas delgadas de óxido de níquel, éstas son: descomposición térmica, sputtering, electron beam evaporation, electrodeposición, spray pirólisis, sol-gel y chemical vapor deposition (CVD). Según la técnica y las condiciones utilizadas empleadas para la preparación de las películas, éstas presentarán diferentes propiedades estructurales y morfológicas, las cuales determinarán sus propiedades electrocrómicas. En la Tabla 2.1, se muestran las técnicas que han sido empleadas para la preparación de películas de óxido de níquel.

Como puede apreciarse, las películas de óxido de níquel preparadas por la técnica de CVD no ha sido completamente estudiadas en comparación con otras técnicas, por lo que todavía faltan muchos parámetros por estudiar, como la influencia de la temperatura y la presión de depósito sobre morfología de las películas. Además, también se debe determinar la influencia que tiene la morfología y el espesor de las películas sobre las propiedades electrocrómicas.



Tabla 2.1. Técnicas utilizadas para la preparación de películas delgadas de óxido de níquel.

Técnica empleada	Propiedades de las películas	Características	Fecha	Ref.
Electrodeposición	Buenas propiedades electrocrómicas.	Mala estabilidad cíclica	1979	1,12, 13
Sputtering	Películas delgadas (200nm), buenas propiedades electrocrómicas.	A veces es necesario darles un tratamiento térmico posterior al depósito.	1986, hasta la fecha es la técnica que ha sido más estudiada.	5,8, 9,10, 17,28,
Electron beam evaporation	Buenas propiedades electrocrómicas		1988	11,17
Sol-Gel	Películas delgadas con buenas propiedades electrocrómicas.	Es necesario darles un tratamiento térmico posterior para mejorar la adherencia y la estabilidad cíclica.	1988	6,14 15,17, 19
Spray pirólisis	Películas delgadas con buenas propiedades electrocrómicas.	Las películas obtenidas no fueron uniformes debido a la evaporación del solvente.	2001	2,17, 20
Chemical Vapor Deposition	Películas delgadas con buenas propiedades electrocrómicas.	Esta técnica es la menos estudiada.	1993	16

Por otro lado, los mecanismos que se han propuesto para el electrocromismo del óxido de níquel en una solución alcalina, se resumen en la Tabla 2.2, la cual muestra las reacciones propuestas y la descripción del mecanismo de reacción que se lleva a cabo. Las referencias que se indican en la tabla 2.2. son las que han propuesto un mecanismo de reacción mediante el cual explican el cambio de coloración durante el ciclo anódico. En general coinciden en la formación de un oxihidróxido de níquel (NiOOH) que sucede en una, dos o tres reacciones reversibles donde existe el intercambio de electrones y protones que dan origen a la coloración ó decoloración de la película en función del sentido del potencial aplicado.



Tabla 2.2. Mecanismos propuestos para la reacción que se lleva a cabo en el fenómeno del electrocromismo.

Mecanismo propuesto	Descripción	Ref.
$\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ <p>Estado claro                      Estado oscuro</p>	Es un proceso reversible entre el estado claro y oscuro que involucra la difusión en el estado sólido de protones a través de la película en donde los iones hidroxilos juegan un importante papel en el mecanismo de reacción.	7,10, 12,14, 16,29
$\text{NiO} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{e}^- \quad (1)$ $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \quad (2)$ $\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \quad (3)$	La coloración se exhibe durante el ciclo anódico debido a que se genera una oxidación. La extracción de protones y electrones de la película permiten la coloración y la inserción de protones y electrones en la película permiten la decoloración. Los iones hidroxilo libres y el agua adsorbida en la película juegan un papel importante.	9, 11
$\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{NiO}_x(\text{OH})_{2-x} + x\text{H}^+ + x\text{e}^-$ <p>Estado claro                      Estado oscuro</p> $\text{H}^+ + \text{OH}^-(\text{electrolito}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	Las reacciones reversibles describen la intercalación y desintercalación de especies iónicas.	27
$\begin{array}{c} \beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \\ \uparrow \quad \quad \quad \downarrow \\ \alpha\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \end{array}$	A partir de la fase $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> y la interacción con el electrolito y con un potencial aplicado se genera una reacción de oxidación formando la fase $\beta$ -NiOOH, esta es por la extracción de un ion H <sup>+</sup> , el cual al reducirlo regresa a su forma $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> . Este ciclo se realiza durante los primeros ciclos y al mismo tiempo se empieza a formar la especie $\gamma$ -NiOOH, esta es inestable y es la que presenta el color, esta especie se favorecerá con el aumento de ciclos voltamperométricos.	1, 5, 17, 28



### 3. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

#### 3.1. ELECTROCROMISMO

El electrocromismo es un proceso por el cual un material puede exhibir un cambio de color reversible con la aplicación de un voltaje o una corriente eléctrica <sup>[1, 2, 6, 7]</sup>. Un material electrocromico (EC) es aquel que puede cambiar sus propiedades ópticas cuando se le aplica un voltaje, debido a la inserción o extracción de carga. Sus propiedades ópticas deben ser reversibles, es decir, debe regresar a su estado original si se cambia la polaridad del voltaje <sup>[1, 2, 7, 17]</sup>.

Estas propiedades hacen que los materiales electrocromicos tengan aplicaciones en dispositivos ópticos, ya que tienen posibilidades interesantes de modular la transmitancia óptica, la reflectancia, absorbancia y la emitancia. Lo cual los hacen aplicables como elementos para pantallas, ventanas inteligentes tanto para automóviles como para edificios, lentes, espejos con reflectancia y emitancia variable, etc <sup>[1, 2, 6, 12, 17]</sup>.

Estos materiales pueden ser integrados en los dispositivos electrocromicos de dos tipos:

1. Construcciones de estado sólido (sólido de multicapas delgadas).
2. Construcciones laminadas ( películas delgadas laminadas con un polímero electrolítico viscoso.

Estas construcciones pueden ser rígidas si se utiliza un vidrio como sustrato o flexibles si se utiliza un polímero. Los dos tipos de dispositivos pueden ser usados con o sin su propia fuente de poder (celda solar) <sup>[1]</sup>.

### 3.2. MATERIALES ELECTROCRÓMICOS

El electrocromismo ha sido documentado para los óxidos de los elementos indicados en la tabla periódica de la figura 3.1. Estos elementos pertenecen a las series de transición. La coloración catódica puede ser encontrada en óxidos de Ti, Nb, Mo, Ta y W. La coloración anódica se encuentra en óxidos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh e Ir. El vanadio presenta tanto coloración anódica como catódica dependiendo de la fase presente. Solo algunos de los óxidos mencionados en la tabla pueden ser totalmente transparentes a la luz visible, estos son los óxidos basados en Ti, Ni, Nb, Mo, Ta, W e Ir. Los otros óxidos muestran cierta absorción residual en el rango visible o en la parte azul del espectro [1, 7, 13, 17].

		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 10px; background: repeating-linear-gradient(45deg, transparent, transparent 2px, black 2px, black 4px); border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Coloración Catódica           <div style="width: 15px; height: 10px; background: repeating-linear-gradient(-45deg, transparent, transparent 2px, black 2px, black 4px); border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Coloración Anódica           <div style="width: 15px; height: 10px; background: repeating-linear-gradient(90deg, transparent, transparent 2px, black 2px, black 4px); border: 1px solid black;"></div> Ambas         </div>																He
H												B	C	N	O	F	Ne	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							
Fr	Ra	Ac																

Figura 3.1. Tabla periódica de los óxidos electrocrómicos (catódicos y anódicos).

Existen dos clases de materiales electrocrómicos: (1) óxidos de metales de transición, y (2) compuestos orgánicos. En cada clase existen diferencias en morfología, estructura cristalina, grado de orden y estequiometría [1, 7, 17].

La mayoría de los estudios publicados están enfocados a los óxidos de los metales de transición. Los sistemas más estudiados son los del grupo VI-B. En este grupo se encuentran  $WO_3$  y  $MoO_3$ . Actualmente cuatro óxidos formados por elementos del grupo VIII han mostrado electrocromismo, estos son,  $IrO_x$ ,  $Rh_2O_3$ ,  $NiO$  y  $CoO_3$ . Algunos candidatos para materiales electrocrómicos son  $Pt_2O_3$ ,  $PtO_2$ ,  $PdO$  y posiblemente  $Fe_2O_3$ , pero su electrocromismo todavía no ha sido demostrado.



Otra importante categoría son los compuestos orgánicos, los grupos que han mostrado tener electrocromismo son los viológenos, pirazolinas, lantánidos, ftalocianinas, y antraquinoides y algunos polímeros conductores [7]. En la tabla 3.1 se muestran algunos ejemplos de estos materiales orgánicos electrocrómicos.

Tabla 3.1. Materiales orgánicos electrocrómicos [7].

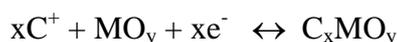
Material	Técnica empleada	Coloración
Pirazolina	Disuelto	Amarillo/azul, verde
Viológeno dimetil bicloruro	Disuelto	-----
Viológeno dimetil dibromuro	Disuelto	Transparente/azul
Anion politungsteno + ZnCdS	Disuelto	Transparente/Violeta
viológeno bencil	Disuelto	Transparente/azul
2-tetrautil antraquinoides	Pasta	Rojo/Blanco
C <sub>6</sub> Li-C <sub>2</sub> Li	Disuelto	Negro/azul, verde, amarillo
Piradina	Disuelto	-----

Los materiales electrocrómicos de óxidos de metales de transición a su vez se subdividen en materiales catódicos y materiales anódicos. Los materiales que toman color debido a la inserción de carga son llamados catódicos, mientras que los que toman color debido a la extracción de carga son llamados anódicos. No todas las fases de los óxidos metálicos de estos materiales poseen propiedades electrocrómicas y en muchos casos una mezcla de los óxidos incrementa una propiedad en particular de la película delgada como puede ser el color y la estabilidad cíclica, entre otras.

### 3.2.1. Materiales Catódicos

Este tipo de materiales son denominados catódicos debido a que se requiere una reacción de reducción de la especie para la formación de una nueva especie. Como ejemplo de estos materiales están el tungsteno, molibdeno y titanio, entre otros (ver tabla 3.2).

Estos procesos se llevan a cabo por medio de la siguiente reacción química:





Donde:

$C^+ = H^+, Li^+, Na^+$ , etc

M = Ión de un metal de transición

A continuación se exponen los materiales electrocrómicos catódicos más estudiados:

Tabla 3.2. Materiales catódicos mas estudiados.

Material	Coloración	Electrolito	Observaciones	Ref.
WO <sub>3</sub>	Transparente/Azul	No acuoso, acuoso, sólido, Li <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> ,	El más estudiado	1,7,13,28, 30,31
MoO <sub>3</sub>	Amarillo/Púrpura azul	Acuoso	Aclara más que WO <sub>3</sub>	1,7, 13,31
WO <sub>2</sub>	Rojo/Azul	Acuoso	Estabilidad no esta confirmada.	1,7,13
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Amarillo/Marrón, Verde, Gris	Li en medio acuoso	Gran capacidad de inserción de carga. Presentan diferentes valencias a través de varios estados de oxidación.	1,7,13, 28,31
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Azul claro/Azul oscuro	Acuoso Li <sup>+</sup> , en medio no acuoso.	Evolución de H <sub>2</sub> .	1,7,13, 30,31
TiO <sub>2</sub>	Transparente/Azul	Acuoso ácido	Evolución de H <sub>2</sub> .	1,7,13, 30,31
W <sub>9</sub> NbO <sub>7</sub>	Transparente/Azul	Acuoso ácido	Mejor estabilidad que WO <sub>3</sub> .	1
WO <sub>3</sub> /ReO <sub>3</sub>	Transparente/Azul	Igual que WO <sub>3</sub>	Baja la estabilidad electrocrómica del WO <sub>3</sub> .	1



### 3.2.2. Materiales Anódicos

Este tipo de materiales son denominados anódicos, debido a que se requiere una oxidación de la especie para la formación de la nueva especie. Como ejemplo de estos materiales se tiene al níquel, iridio y cobalto, entre otros.

La siguiente reacción química explica estos procesos:



Donde:

$C^+ = H^+, Li^+, Na^+, etc$

$M =$  Ión de un metal de transición

En la tabla 3.4 se exponen los materiales electrocromicos anódicos mas estudiados.

Tabla 3.4. Materiales anódicos más estudiados <sup>[1, 7, 13, 30, 31]</sup>.

Material	Coloración	Electrolito
IrO <sub>2</sub>	Transparente/Azul	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sup>+</sup> , OH
RhO <sub>2</sub>	Amarillo pálido/Verde Oscuro	KOH 5M
NiO	Transparente/Oscuro	Alcalino
CoO	Rojo/Gris	Alcalino
Ni/Co	Azul claro/Azul oscuro	Alcalino



### 3.3. DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO

La figura 3.1 muestra la sección transversal de un dispositivo de ventana inteligente, la cual se compone de varias películas. El dispositivo consiste en un sandwich de dos sustratos de vidrio cubiertos con una película conductora transparente y una película electrocrómica, y posteriormente son laminados con un ion conductor sólido <sup>[1,28,32]</sup>. Los componentes son explicados a continuación:

*Sustratos.* El dispositivo puede ser construido en un sustrato sólido de vidrio o un polímero flexible.

*Película conductora transparente.* Los sustratos deben ser cubiertos con una película de un óxido conductor transparente como el  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o pueden estar dopados como el  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO),  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  y el  $\text{ZnO}:\text{Al}$ .

*Película electrocrómica catódica.* Muchos materiales pueden ser utilizados como película electrocrómica catódica. El óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) es ampliamente usado debido a su alta eficiencia de coloración. También se tienen mezclas de óxidos como el  $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Se han encontrado mezclas que proporcionan mayor durabilidad como el  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ . Se tienen otros materiales como el  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{MoO}_3$  tiene el inconveniente de no ser estable en los electrolitos, mientras que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{V}_2\text{O}_5$  se dificulta obtenerlos en las fases electrocrómicas. Además el  $\text{TiO}_2$  tiene una baja eficiencia de coloración. El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  requieren altos potenciales para que el cambio de color ocurra. Estas dificultades hacen que el óxido de tungsteno sea la mejor opción como electrodo catódico.

*Película electrocrómica anódica.* Existen varios materiales que pueden ser utilizados como películas anódicas, como el  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{IrO}_x$  y el  $\text{NiO}$ . Existen mezclas basadas en óxidos de cromo y rutenio que han sido reportadas pero no se han estudiado ampliamente.

*Conductor iónico transparente.* Existen dos tipos de conductores iónicos que pueden ser utilizados, estos son, como una película sólida de un óxido metálico o un polímero electrolítico viscoso. Como ejemplo se tienen  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{ZrO}_2$ .

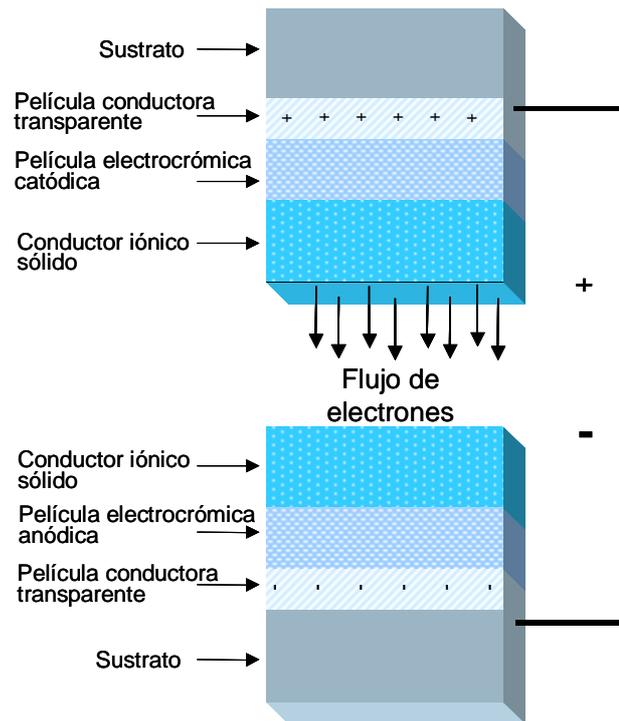


Figura 3.1. Representación gráfica de un dispositivo electrocrómico (ventana inteligente). Las flechas indican el transporte de los iones positivos bajo la acción de un campo eléctrico externo <sup>[1]</sup>.

### 3.4. AREAS DE APLICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

Los materiales electrocrómicos han tenido una gran atracción debido a sus aplicaciones (las cuales se mencionaron anteriormente), ya que proporcionan ventajas como:

- a. Bajos potenciales de operación, lo cual contribuye a un ahorro de energía.
- b. La posibilidad de lograr un color oscuro al aplicar el voltaje.
- c. Alta transparencia en el estado claro.
- d. Fácil producción de películas.

La figura 3.2 muestra las cuatro principales aplicaciones de los dispositivos electrocrómicos. El inciso a) se refiere a los displays de información. Estos dispositivos incluyen una película electrocrómica en frente de una superficie pigmentada difusa; esta película puede ser diseñada según la aplicación (de pequeño o gran tamaño). Con estos dispositivos se puede lograr excelentes propiedades ópticas con un mejor contraste (en cualquier ángulo) que los displays convencionales de cristal líquido. El inciso b) muestra como una película electrocrómica puede ser utilizada para producir espejos con una

reflectancia variable. El inciso c) nos muestra esquema de una ventana inteligente, la idea básica es hacer ventanas para automóviles o para uso arquitectónico con una transmitancia variable con lo cual se puede dejar pasar la luz en la cantidad deseada. Debido a esto, las ventanas inteligentes conducen a una eficiencia de energía, ya que proporcionan la comodidad como lo haría un aire acondicionado. En el inciso d) se muestran superficies con variable emitancia, las cuales están basados en dispositivos con diseños especiales con una capa de óxido de tungsteno expuesta en la superficie del dispositivo electrocrómico. El intercambio de los electrones se lleva a cabo en la superficie ya sea absorbiendo o reflejando. Estos dispositivos pueden ser empleados donde se requiere tener temperaturas controladas.

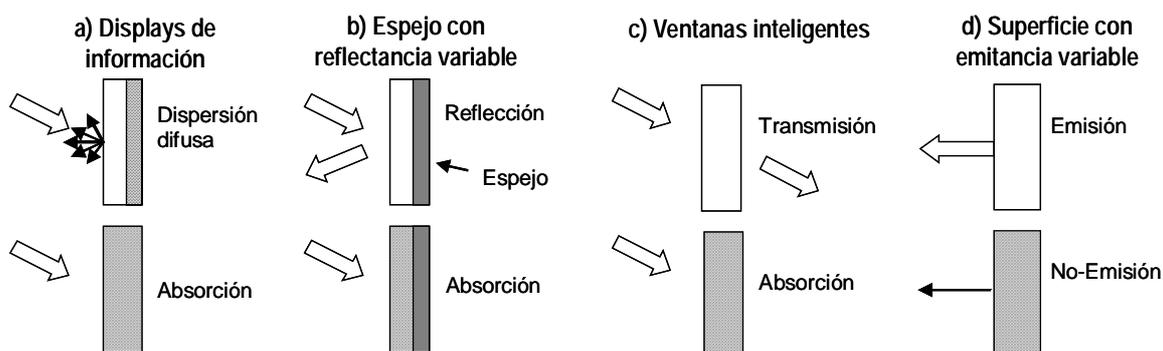


Figura 3.2. Esquema de las cuatro principales aplicaciones de los dispositivos electrocrómicos. Las flechas indican la entrada y salida de la radiación electromagnética; el espesor de las flechas significa la intensidad de la radiación <sup>[1]</sup>.

#### 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El siguiente diagrama de bloques muestra las etapas que se llevaron a cabo para la preparación y caracterización de las películas de óxido de níquel por CVD.

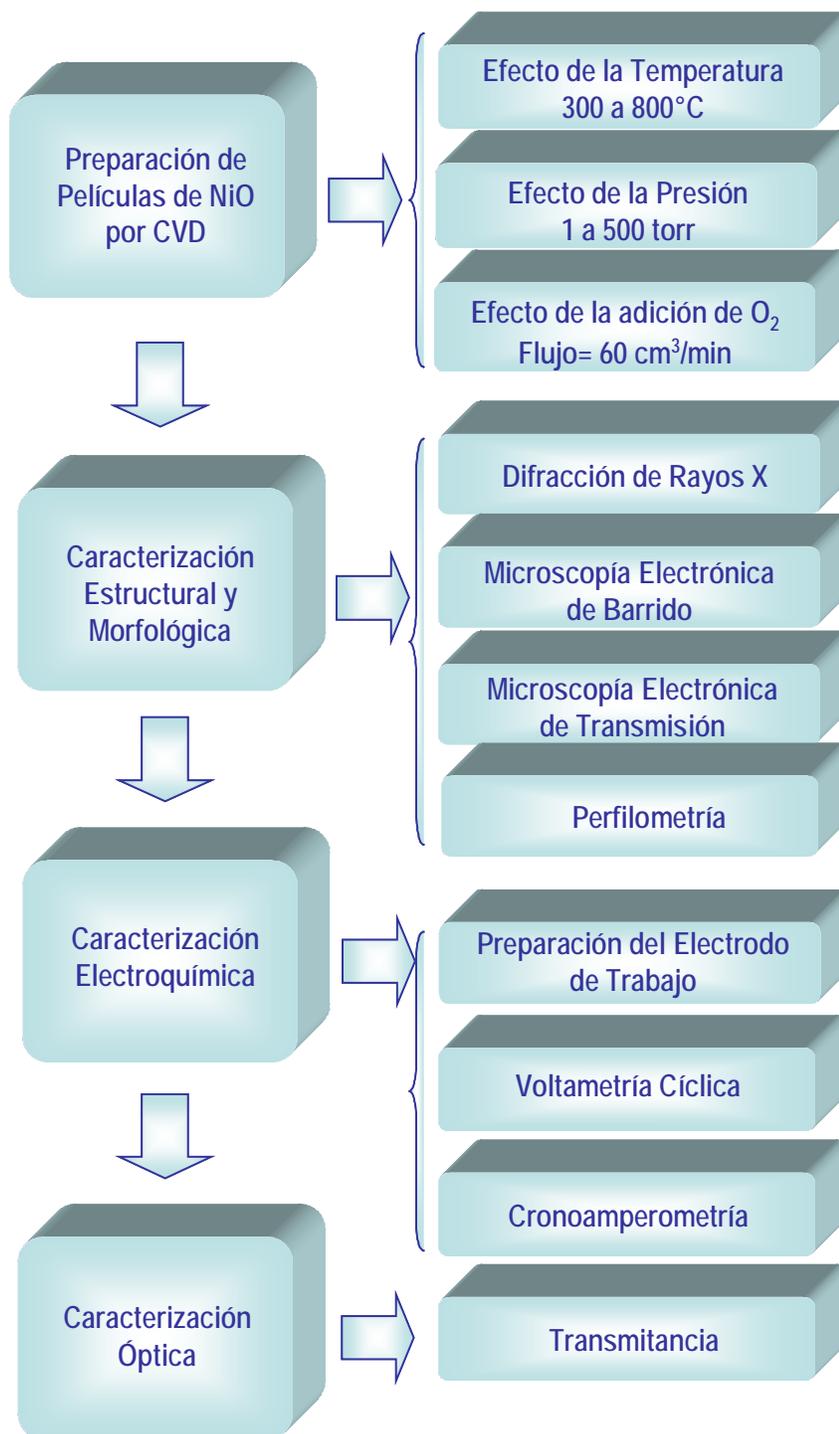


Figura 4.1. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

### 3.1. Preparación de las películas de óxido de níquel por CVD

Para la preparación de las películas de óxido de níquel se utilizó un reactor CVD de paredes calientes el cual está representado en la figura 4.2.

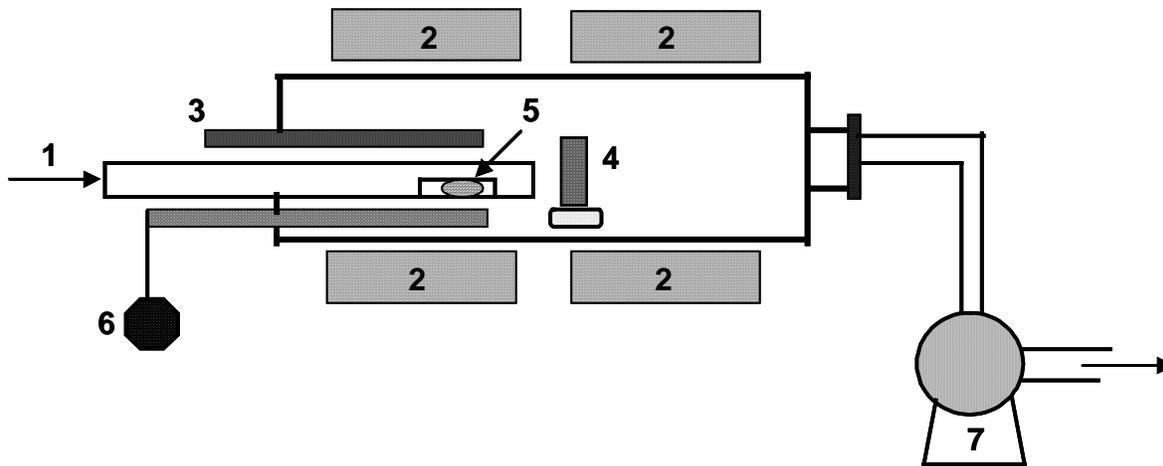


Figura 4.2. Esquema del reactor CVD, 1) entrada de los gases, 2) horno, 3) termopar, 4) sustrato, 5) precursor, 6) sensor de presión y 7) bomba de vacío.

Las películas de óxido de níquel fueron preparadas a partir de un precursor metal-orgánico, el cual fue un acetilacetonato de níquel ( $C_{10}H_{14}NiO$ ), del cual se pesaron cantidades de 0.15 gramos para cada experimento. La temperatura a la cual se evaporó el precursor fue de 215 °C. Los depósitos de las películas se hicieron sobre un sustrato de vidrio corning para explorar las condiciones de depósito y posteriormente se hicieron sobre cuarzo. Se utilizó argón como gas de arrastre a un flujo constante de 120 cm<sup>3</sup>/min. Para ver el efecto de la temperatura de depósito se exploró un rango de 300 a 800 °C, y para observar la influencia de la presión se exploró un rango de 1 a 500 torr. Para ver el efecto de la adición de oxígeno se realizaron experimentos con una mezcla de gas de arrastre de argón-oxígeno (1:1). A continuación se mencionan las condiciones exploradas en el proceso de CVD.



La primera variable a explorar fue la temperatura de depósito por lo que se mantuvo constante la presión en 1 torr y el flujo de argón en 120 cm<sup>3</sup>/min. Se exploró un rango de temperaturas de 350 a 680 °C. Posteriormente se exploró la presión de 1 a 500 torr para observar su efecto a diferentes temperaturas de depósito, éstas temperaturas fueron de 400, 500, 600 y 680 °C, el flujo de argón se mantuvo constante a 120 cm<sup>3</sup>/min. Esos depósitos se realizaron utilizando como sustrato vidrio corning comercial. Estas condiciones se resumen en la siguiente tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones exploradas para el depósito de las películas de óxido de níquel sobre vidrio corning y un flujo de argón de 120 cm<sup>3</sup>/min.

Condición	Variable	Rango explorado
P <sub>tot</sub> = 1 torr	T <sub>dep</sub> (°C)	300 a 680
T <sub>dep</sub> = 400 °C	P <sub>tot</sub> (torr)	1 a 500
T <sub>dep</sub> = 450 °C	P <sub>tot</sub> (torr)	1 a 500
T <sub>dep</sub> = 550 °C	P <sub>tot</sub> (torr)	100 a 500
T <sub>dep</sub> = 600 °C	P <sub>tot</sub> (torr)	100 a 500
T <sub>dep</sub> = 680 °C	P <sub>tot</sub> (torr)	100 a 500

Para observar la influencia de la adición de oxígeno se realizaron depósitos con una mezcla de gas de arrastre de argón-oxígeno, el flujo total fue de 120 cm<sup>3</sup>/min (60cm<sup>3</sup>/min para cada gas). Los depósitos se realizaron a diferentes temperaturas y presiones con y sin la adición de oxígeno. Estos depósitos se realizaron utilizando como sustrato cuarzo para poder explorar temperaturas más altas, ya que el vidrio corning se empieza a ablandar a una temperatura mayor de 680 °C. La tabla 4.2. resume las condiciones exploradas.



Tabla 4.2. Condiciones exploradas para el depósito de las películas NiO sobre cuarzo.

Condiciones	Variable	Rango explorado
$P_{tot}= 1$ torr Flujo <sub>Ar</sub> = 120 cm <sup>3</sup> /min	$T_{dep}$ (°C)	400 a 800
$P_{tot}= 1$ torr Flujo <sub>Ar-O2</sub> = 120 cm <sup>3</sup> /min	$T_{dep}$ (°C)	400 a 800
$P_{tot}= 100$ torr Flujo <sub>Ar</sub> = 120 cm <sup>3</sup> /min	$T_{dep}$ (°C)	400 a 800
$P_{tot}= 100$ torr Flujo <sub>Ar-O2</sub> = 120 cm <sup>3</sup> /min	$T_{dep}$ (°C)	400 a 800

## 4.2. Caracterización estructural de las películas

### 4.2.1. Difracción de Rayos X

La estructura cristalográfica de las películas fueron analizadas por medio de difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D5000 con la radiación CuK $\alpha$ . Para el análisis de las muestras se utilizó una velocidad de barrido de 2°/min, en un intervalo  $2\theta = 30^\circ$  a  $100^\circ$  con un incremento de 0.02°, 35KV y 25 mA.

### 4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología superficial de las películas fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). El equipo utilizado fue un MEB marca JEOL modelo 6300. El voltaje utilizado fue de 20 KV. Para poder observar las muestras fue necesario evaporarlas para hacerlas conductoras por medio de un ligero depósito de Au-Pd. Las muestras obtenidas se fijaron al porta muestras de cobre por medio de cinta grafito.

### 4.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

Para poder conocer el tamaño de partícula de las películas se utilizó microscopía electrónica de transmisión. La preparación de las muestras de las películas consistió en el depósito de las películas sobre un sustrato de cloruro de sodio, posteriormente el sustrato se disolvió en agua obteniendo de esta manera solo la película de óxido de níquel. Por último se dejó secar la película para su observación en el microscopio.

### 4.2.4. Perfilometría

La técnica de perfilometría nos permite la medición de espesores. Esta medición de espesor de las películas se realizó en el departamento de Física Avanzada del IPN. El equipo utilizado fue un Perfilómetro Dektak IIA (figura 4.3), el instrumento tiene una resolución vertical de 0.5 nm, y una longitud de barrido entre 0.05 mm a 30 mm. Esta técnica requiere que la muestra presente un escalón en la película y utiliza un indentador de diamante (tipo stylus). Para la medición de espesor en las películas de NiO por CVD fue necesario cubrir una parte del sustrato para la formación del escalón.



Figura 4.3. Perfilómetro Dektak IIA del departamento de Física Avanzada.

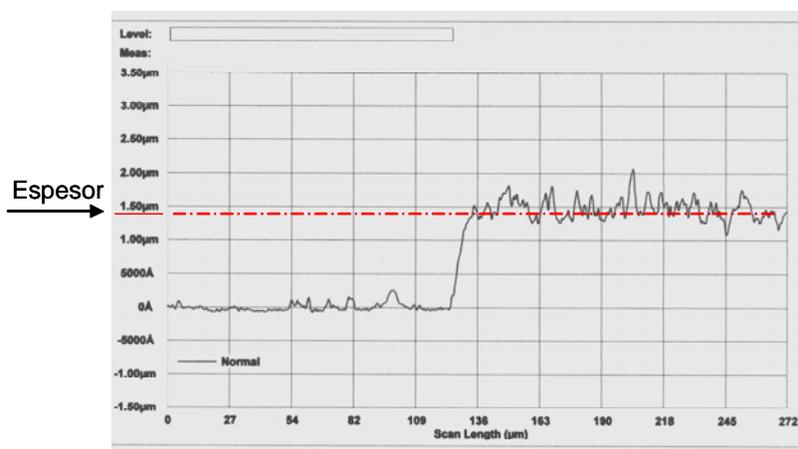


Figura 4.4. Gráfica obtenida del perfilómetro Dektak IIA, la cual nos proporciona el espesor de la película.

### 4.3. Caracterización electroquímica

#### 4.3.1. Preparación del electrodo de trabajo

Para poder realizar la prueba de voltametría cíclica se necesitó depositar la película de óxido de níquel (NiO) sobre un sustrato de vidrio cubierto con una capa conductora, en este caso fue un sustrato con FTO ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ). Las dimensiones de los sustratos fueron de 15 x 35 mm. Posteriormente se realizó el depósito de la película de óxido de níquel por CVD a las condiciones de depósito encontradas. Debido a que este tipo de sustrato ya es comercial, se hizo la adquisición de los sustratos en una empresa la cual nos proporcionó unas muestras de dicho material.

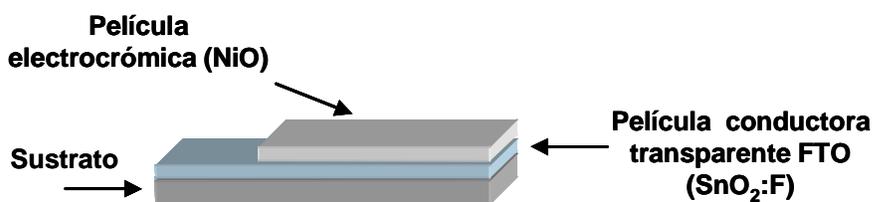


Figura 4.5. Esquema de la configuración del electrodo de trabajo.

### 4.3.2. Voltametría Cíclica

Para poder observar el efecto electrocrómico se realizó la prueba de voltametría cíclica. Esta prueba se llevó a cabo en un Potenciostato/Galvanostato EG y G. Princeton Applied Research Modelo 263 A. La celda electroquímica consistió en un sistema de tres electrodos, utilizando como contra-electrodo (CE) una barra de grafito, un electrodo de referencia (ER) de calomel saturado, y el electrodo de trabajo (ET), el cual será la película de óxido de níquel. El electrolito utilizado fue una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.1 M. El ciclo de la voltametría se realizó a una velocidad de barrido de 20 mV/seg en un rango de  $-700$  a  $1000$  mV. A continuación en la figura 4.6. se muestra el esquema representativo de esta celda electroquímica.

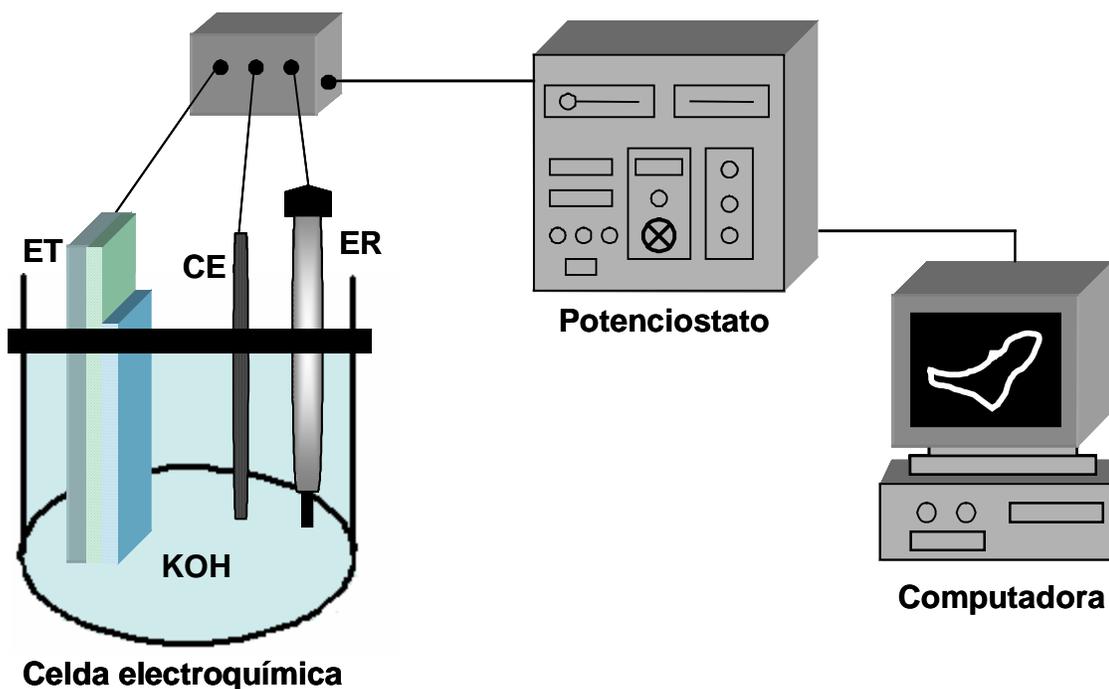


Figura 4.6. Representación esquemática del sistema de la celda electroquímica .

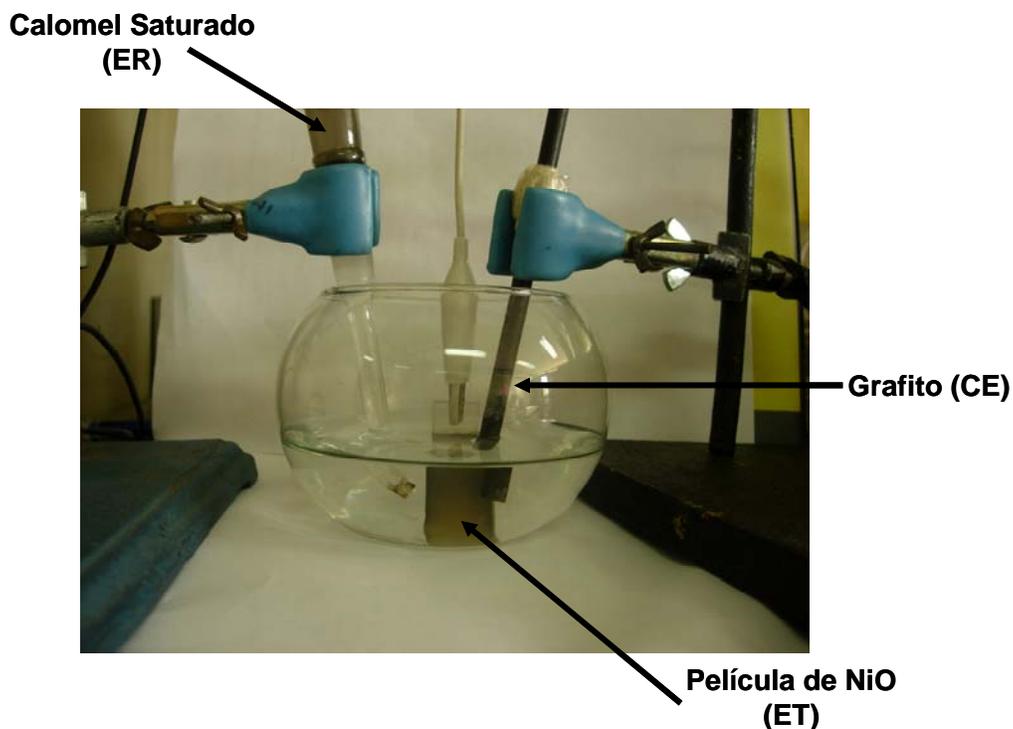


Figura 4.7. Montaje de laboratorio de la celda electroquímica.

### 4.3.3. Cronoamperometría

Para determinar la velocidad a la cual la película de NiO cambia del estado claro al estado oscuro, se utilizó la técnica de cronoamperometría. Para llevar a cabo esta prueba se utilizó un Potenciostato/Galvanostato EG y G. Princeton Applied Research Modelo 263 A. La celda electroquímica consistió en un sistema de tres electrodos como la utilizada para la prueba de voltametría cíclica (figura 3.6) en un electrolito KOH 0.1 M. El salto de potencial aplicado fue de 0.7 V a -0.7 V.

## 4.4. Caracterización Óptica

### 4.4.1. Transmitancia Óptica

La transmitancia óptica en el rango visible nos permite caracterizar el comportamiento óptico de un material para los diferentes estados de coloración de la muestra evaluando el comportamiento electrocromico a diferentes longitudes de onda. Estas mediciones presentan complicaciones para ser realizadas insitu, por lo cual se elige un estado de coloración de interés y se realiza la medida en el espectrofotómetro. Las mediciones de transmitancia se llevaron a cabo en el Espectrofotómetro modelo Lambda 35 (figura 4.8) ubicado en el departamento de Física Avanzada del IPN. Las mediciones se hicieron en el estado oscuro y en el estado claro de la película de NiO. Para poder llevar a cabo la medición en el estado oscuro (oxidación) se realizó una prueba de cronoamperometría en un rango de -700 a 1000 mV, para asegurar el estado oxidado de la película (el cambio de color) y se mantuvo en este estado por 3 minutos. Inmediatamente se limpió y se secó la muestra para hacerle la prueba.



Figura 4.8. Espectrofotómetro modelo Lambda 35 ubicado en Física Avanzada del IPN.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Efecto de la temperatura y presión total de depósito

En la siguiente tabla se resumen las condiciones de depósito exploradas y los resultados correspondientes para la obtención de películas de NiO.

Tabla 5.1. Resumen de resultados de las condiciones de depósito exploradas.

<b>T<sub>dep</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>tot</sub> (torr)</b>	<b>Depósito</b>	<b>Fases</b>	<b>Apariencia</b>
350	1	No	-----	-----
400	1	Si	Ni + NiO	Gris
450 a 680	1	Si	NiO	Tonos verdosos
400	50	Si	Ni + NiO	Azul metálico
400	100	Si	Ni + NiO	Azul metálico
400	200	Si	Ni + NiO	Azul metálico
400	300 a 500	Si	Ni	Café metálico
550	100 a 300	Si	NiO	Tonos verdosos
550	400 a 500	Si	NiO	Tonos verdosos transparentes
600	100 a 500	Si	NiO	Tonos grises
680	100 a 500	Si	NiO	Tonos grises

En la tabla 5.1 se puede observar que el óxido de níquel se presenta en un amplio intervalo de temperatura y presión de depósito. En el caso del níquel se tiene una pequeña zona de depósito. También se puede notar que existe una zona en la cual se obtiene una mezcla de níquel y óxido de níquel. Las películas presentan una apariencia física diferente dependiendo de las condiciones de depósito a las que se realizaron. Los estudios previos sobre preparación de óxido de níquel por CVD reportan la estabilidad de la fase NiO a partir de temperaturas más bajas (250 °C) comparadas con la de este estudio <sup>[16,18]</sup>. La diferencia puede deberse al diferente tipo de precursor empleado bis-cyclopentadienyl (Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) el cual es un compuesto metal-orgánico mucho más volátil que el acetilacetato empleado en este estudio. Su mayor volatilidad puede generar una descomposición del precursor a una menor temperatura y en consecuencia la formación de la fase NiO a partir de temperaturas más bajas.

## I. Efecto de la Temperatura

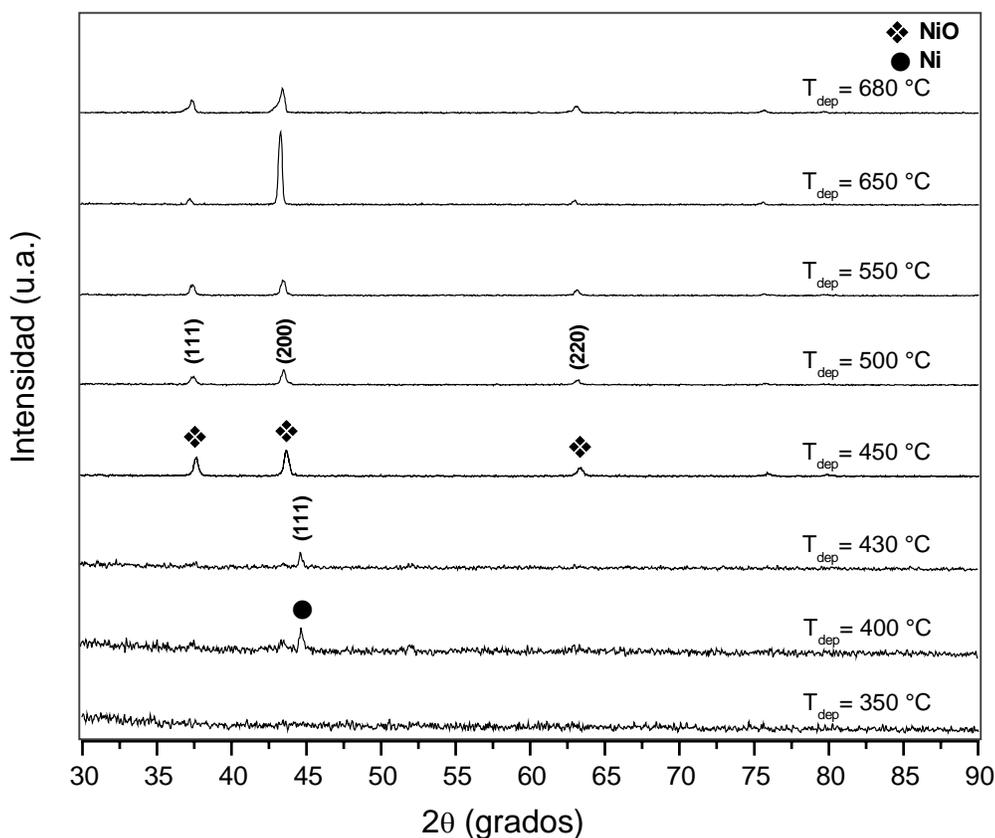


Figura 5.1. Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel a diferentes temperaturas de depósito y  $P_{\text{tot}} = 1$  torr.

En la figura 5.1 se muestran los patrones de DRX de las películas obtenidas a varias temperaturas de depósito ( $T_{\text{dep}}$ ); 350, 400, 430, 450, 500, 650, 680 °C, una presión total ( $P_{\text{tot}}$ ) de 1 torr y un flujo de gas de arrastre (Ar) de 120 cm<sup>3</sup>/min sobre un sustrato de vidrio corning. Las reflexión observada a  $2\theta = 44.505^\circ$  (111) demuestra la presencia de níquel metálico con una estructura cúbica centrada en las caras (Carta PDF 040850), esta reflexión se observa a una  $T_{\text{dep}}$  de 400 y 430°C. A temperaturas mayores se observan reflexiones a  $2\theta = 37.278^\circ$  (111),  $43.295^\circ$  (200) y  $62.913^\circ$  (220), los cuales son característicos del óxido de níquel (NiO) el cual tiene una estructura cúbica centrada en las caras (Carta PDF 040835). En esta figura se puede apreciar la influencia que tiene la temperatura de depósito. A temperaturas de 400 y 430°C se tiene películas con níquel metálico, mientras que a altas temperaturas (arriba de 450 °C) se obtienen películas de NiO.

## II. Efecto de la Presión

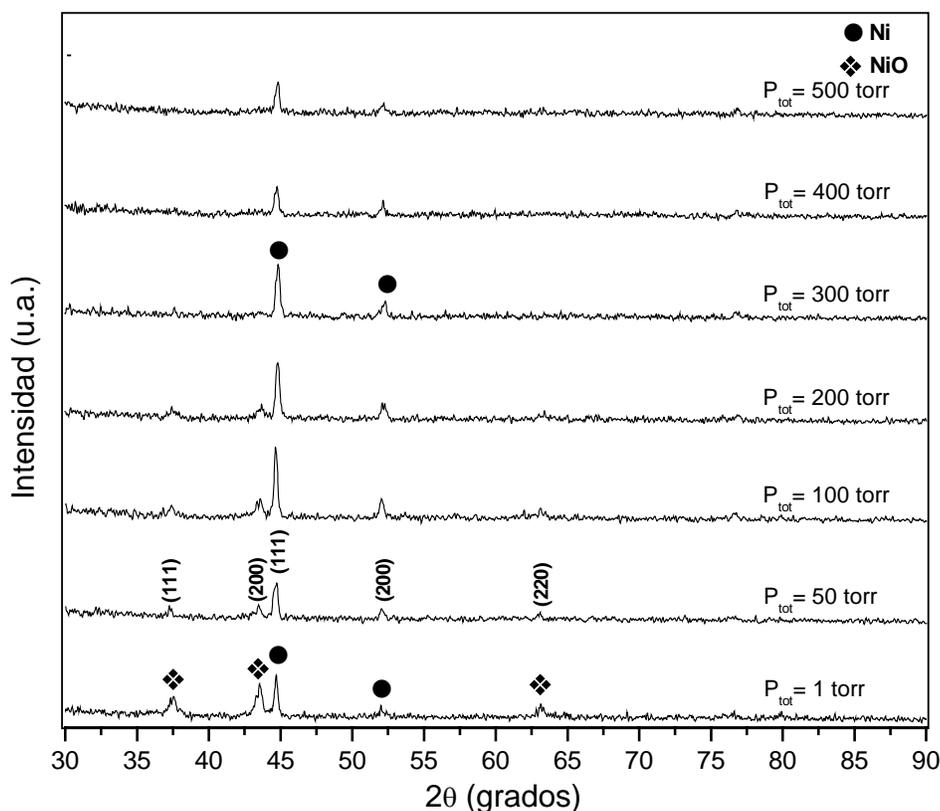


Figura 5.2. Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel a diferentes presiones y una  $T_{\text{dep}} = 400$  °C.

En la figura 5.2. se muestran, en contraste, los patrones de DRX de las películas obtenidas a varias presiones de depósito; 1 a 500 torr, a  $T_{\text{dep}} = 400$  °C y un flujo de gas de arrastre (Ar) de  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$  sobre un sustrato de vidrio corning. Las reflexiones observadas a  $2\theta = 44.505^\circ$  (111),  $51.844^\circ$  (200) y  $76.366^\circ$  (220) corresponden a los picos característicos del níquel metálico (Carta PDF 040850). Las reflexiones observadas a  $2\theta = 37.278^\circ$  (111),  $43.295^\circ$  (200) y  $62.913^\circ$  (220) corresponden a los picos característicos del óxido de níquel (NiO) (Carta PDF 040835). De la figura se puede decir que a una temperatura de depósito de 400 °C y presiones totales de 1 a 200 torr se obtienen depósitos de películas con mezclas de níquel metálico y de óxido de níquel. Mientras que a presiones totales mayores, de 300 a 500 torr, se favorece la formación de níquel metálico.

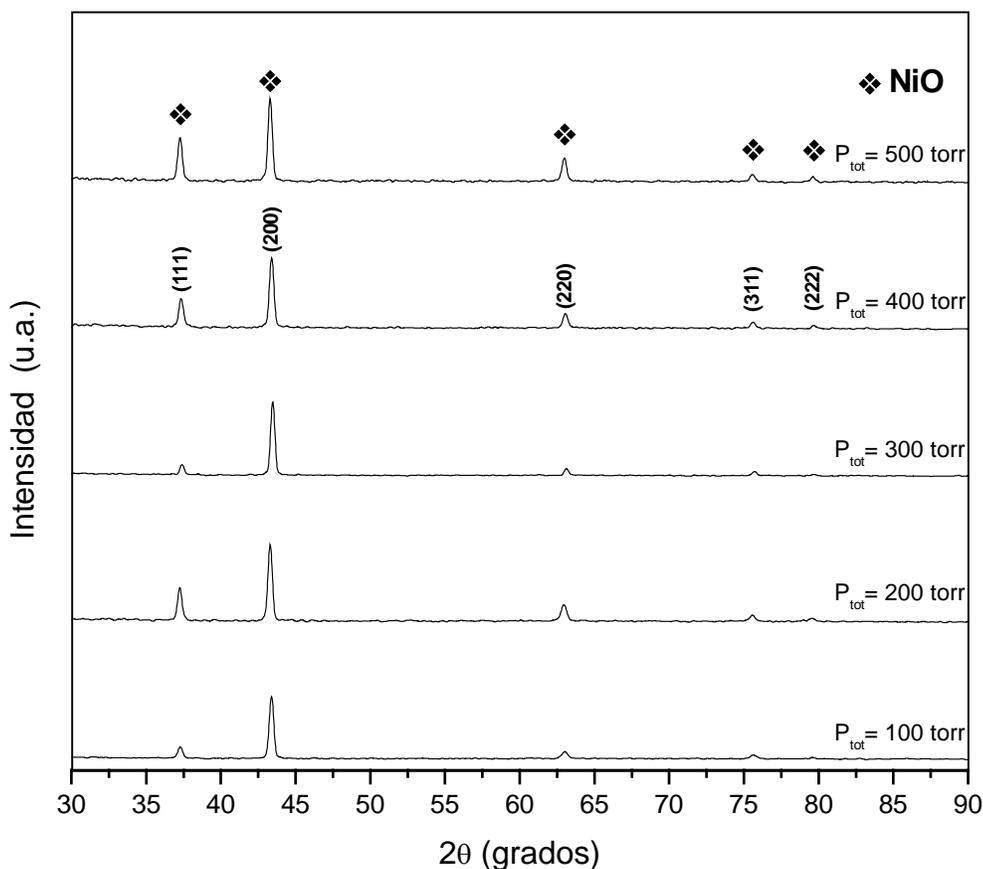


Figura 5.3. Patrones de difracción de las películas de óxido de níquel a diferentes presiones y una  $T_{\text{dep}} = 600$  °C.

Sistemáticamente se prepararon películas variando la temperatura (400, 450, 550, 600 y 680 °C) y la presión de depósito (1, 100, 200, 300 400 y 500 torr). La figura 5.3 particularmente muestra los patrones de DRX de las películas obtenidas a varias presiones de depósito 100, 200, 300, 400 y 500 torr, a  $T_{\text{dep}} = 600$  °C. Las reflexiones observadas a  $2\theta = 37.278^\circ$  (111),  $43.295^\circ$  (200),  $62.913^\circ$  (220),  $75.439^\circ$  (311) y  $79.387^\circ$  (222) corresponden a las reflexiones características del óxido de níquel (NiO) (Carta PDF 040835). De la figura se puede observar que a una temperatura de depósito de 550 °C y a cualquier presión (100 a 500 torr) se obtiene solamente la fase de óxido de níquel. Por lo que a esta temperatura de depósito la presión no tiene influencia sobre la fase obtenida.

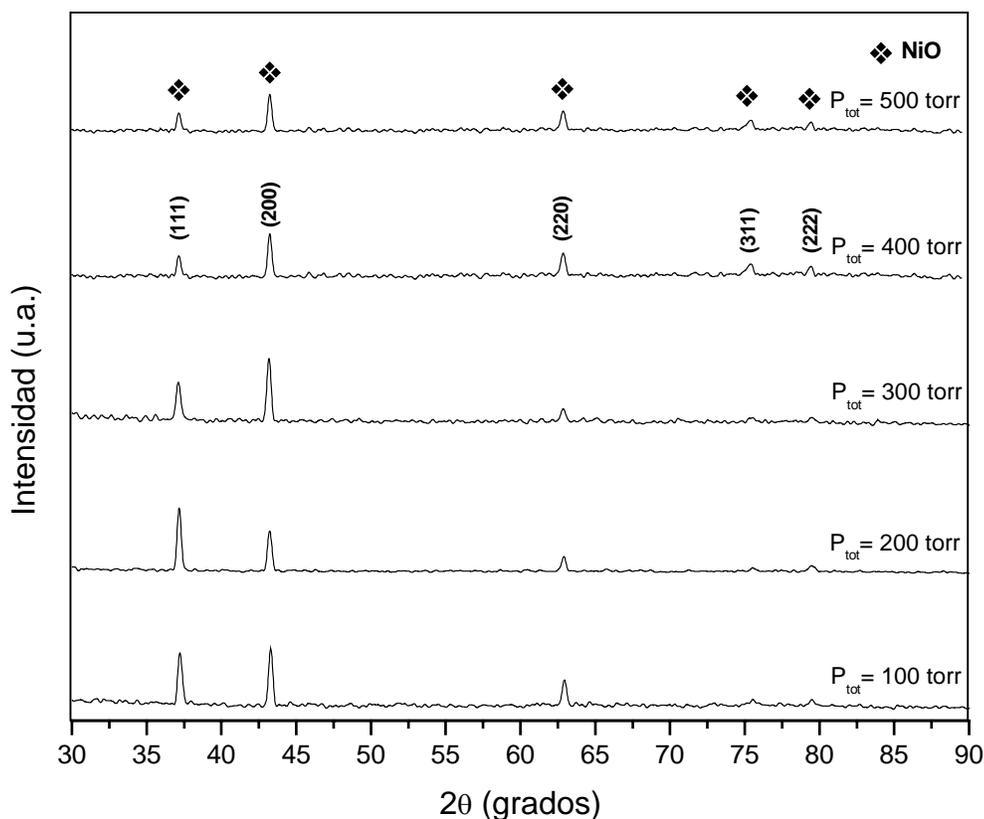


Figura 5.4. Patrones de difracción de las películas de óxido de níquel a diferentes presiones y una  $T_{\text{dep}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 5.4 se muestran los patrones de DRX de las películas obtenidas a varias presiones de depósito 100, 200, 300, 400 y 500 torr, a una temperatura de depósito de  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$  (solo se realizó hasta esta temperatura ya que el vidrio corning a temperaturas mayores comienza a ablandarse). Las reflexiones observadas a  $2\theta = 37.278^{\circ}$  (111),  $43.295^{\circ}$  (200),  $62.913^{\circ}$  (220),  $75.439^{\circ}$  (311) y  $79.387^{\circ}$  (222) corresponden a los picos característicos del óxido de níquel (NiO) (Carta PDF 040835). A una  $T_{\text{dep}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a diferentes presiones (100 a 500 torr) solo se obtiene la fase de óxido de níquel, como se observa en la figura, por lo que la presión no tiene influencia sobre la fase depositada para una  $T_{\text{dep}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

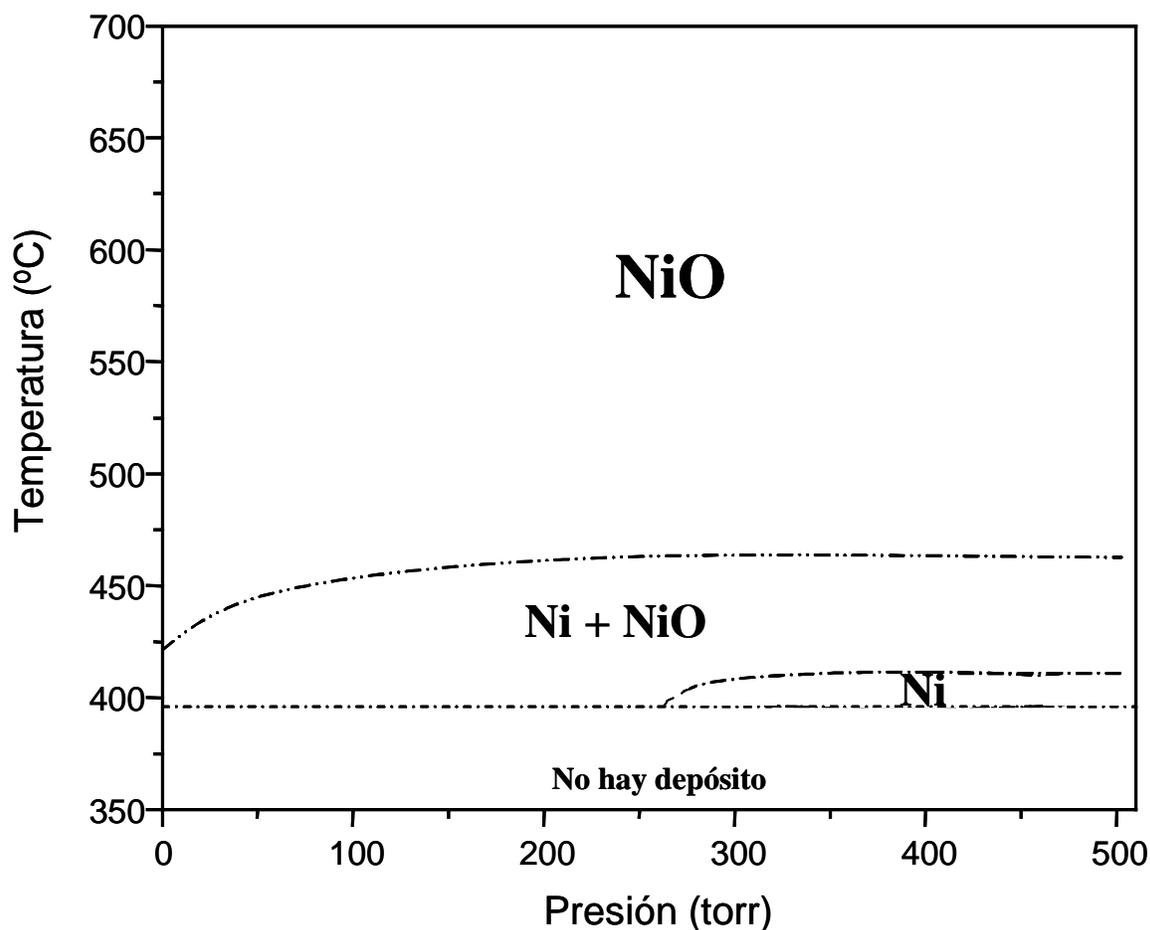


Figura 5.5. Diagrama de estabilidad de fases CVD en función de la temperatura y presión de depósito.

La figura 5.5 muestra un diagrama de estabilidad de fases CVD en función de la temperatura y presión de depósito. Este diagrama resume todos los resultados experimentales orientados a la exploración del efecto de las condiciones de depósito sobre las fases cristalinas presentes en las películas. La presencia de cada una de las fases se detectó por DRX. El diagrama muestra que existe una zona muy limitada para el depósito de níquel metálico, siendo ésta solo a una  $T_{\text{dep}}= 400$  °C y presiones de 300 a 500 torr. Se puede observar que existe una zona más amplia que la anterior, la cual corresponde a una zona bifásica de níquel metálico mas óxido de níquel (NiO), la cual está comprendida entre una temperatura de 400 a 450 °C y una presión total de 1 a 500 torr. La zona más grande corresponde a la fase NiO. Esta zona monofásica se encuentra comprendida de 450 a 700 °C y 1 a 500 torr de presión. Se puede deducir del

diagrama que a temperaturas mayores de 450 °C se favorece la formación de NiO. Mientras que la zona para el depósito de níquel metálico queda restringidas a  $T_{\text{dep}} = 400$  °C y presiones comprendidas de 300 a 500 torr.

A temperaturas menores a 400 °C no se obtuvieron depósitos independientemente de la presión. Esta temperatura limitante está estrechamente relacionada con la temperatura de descomposición del precursor acetilacetonato de níquel la cual no esta reportada en la literatura.

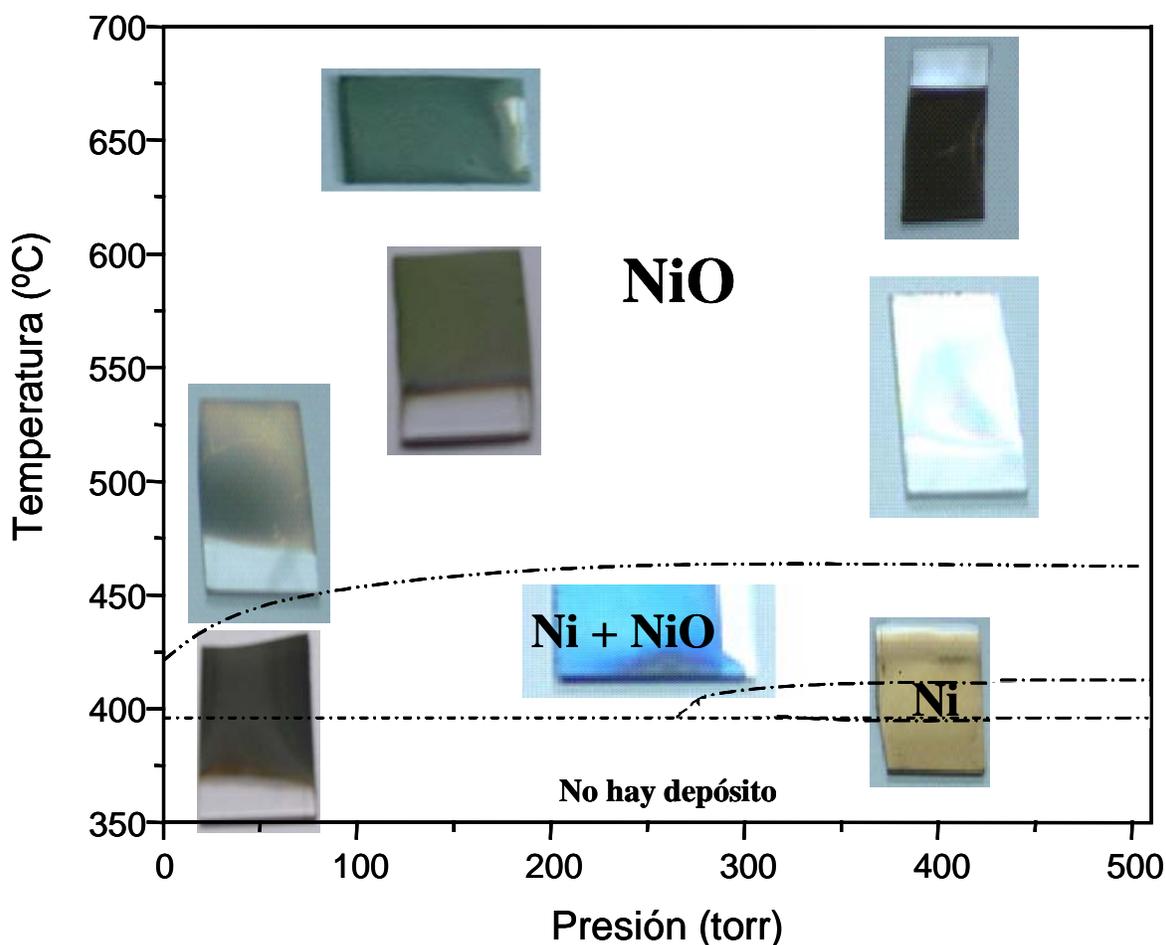


Figura 5.6. Diagrama de estabilidad de fases CVD y apariencia física en función de la temperatura y presión de depósito.



La figura 5.6 muestra la diferente coloración que pueden tomar las películas en función de la temperatura y presión de depósito. Todas las películas se realizaron con un flujo de argón de  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ , utilizando  $0.15 \text{ g}$  de acetilacetonato de níquel y teniendo como sustrato vidrio corning. Las películas con apariencia metálica (no distinguible en la figura) son las que tienen la presencia de níquel. Particularmente la película con apariencia metálica de bronce es consistente con las obtenidas por electrodeposición donde se reporta la presencia de níquel metálico <sup>[12]</sup>. Las películas que tienen óxido de níquel tienden a tener tonos verdosos en general. Sin embargo, a una temperatura de depósito de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de  $400 \text{ torr}$  se obtuvieron películas totalmente transparentes. Mientras que a una temperatura de depósito de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de  $1 \text{ torr}$  también se obtuvieron películas transparentes, pero con un muy ligero tono grisáceo. De lo anterior se puede inferir que CVD es una técnica que puede generar películas transparentes de óxido de níquel. Y las condiciones apropiadas para generar este tipo de películas se encuentran a  $T_{\text{dep}} = 500\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$  y presiones de  $1 \text{ a } 500 \text{ torr}$ .

### III. Morfología de las películas de Óxido de Níquel en función de la temperatura y la presión de depósito

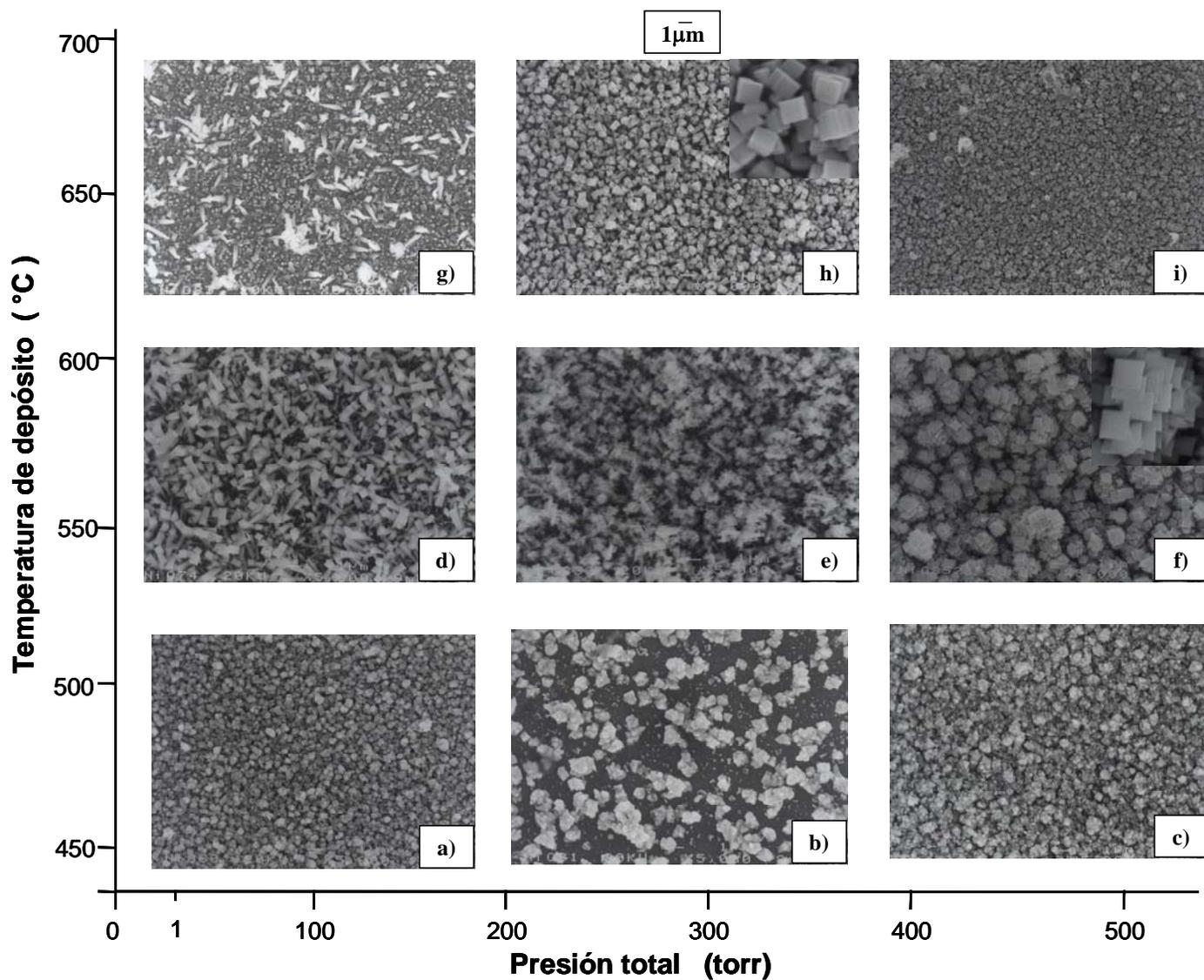


Figura 5.7. Diagrama de morfologías de las películas NiO en función de la temperatura y presión de depósito.



La figura 5.7 muestra las distintas morfologías que se obtuvieron en función de la temperatura y la presión de depósito de las películas de óxido de níquel. Se puede observar que se tienen varias morfologías para la fase NiO. Por ejemplo las película *d)* y *g)* muestran cristales alargados en forma de agujas, en contraste, las películas *a)*, *b)* y *c)* consisten de conglomerados de granos irregulares no bien definidos, mientras que las películas *f)* y *h)* presentan cristales muy bien definidos de forma cuboidal. En general, a medida que se aumenta la temperatura de depósito se obtienen películas con cristales de forma más definida, a diferencia de las películas depositadas a baja temperatura en la cual los cristales son más irregulares. También la presión total de depósito tiene una influencia significativa en la morfología de las películas. Al aumentar la presión se genera una forma más definida de los cristales a  $T_{dep}= 500$  y  $600$  °C (película *f)*, sin embargo a más altas temperaturas el aumento de presión se refleja en un cambio abrupto en la forma de los cristales; de agujas a cuboides y entonces a cristales irregulares (películas *g)*, *h)* e *i)*). Es difícil asociar esta diversidad de morfologías con las causas que la originan, sin embargo, en este estudio se busca obtener morfologías que exhiban una elevada área superficial con el propósito de aumentar la superficie donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que originan el cambio de coloración. El único estudio de películas NiO por CVD donde se investiga la influencia de las condiciones de depósito, también reporta una diversidad de morfologías en función de la temperatura y la presión de depósito <sup>[18]</sup>.

#### IV. Efecto de la adición de oxígeno a diferentes temperaturas

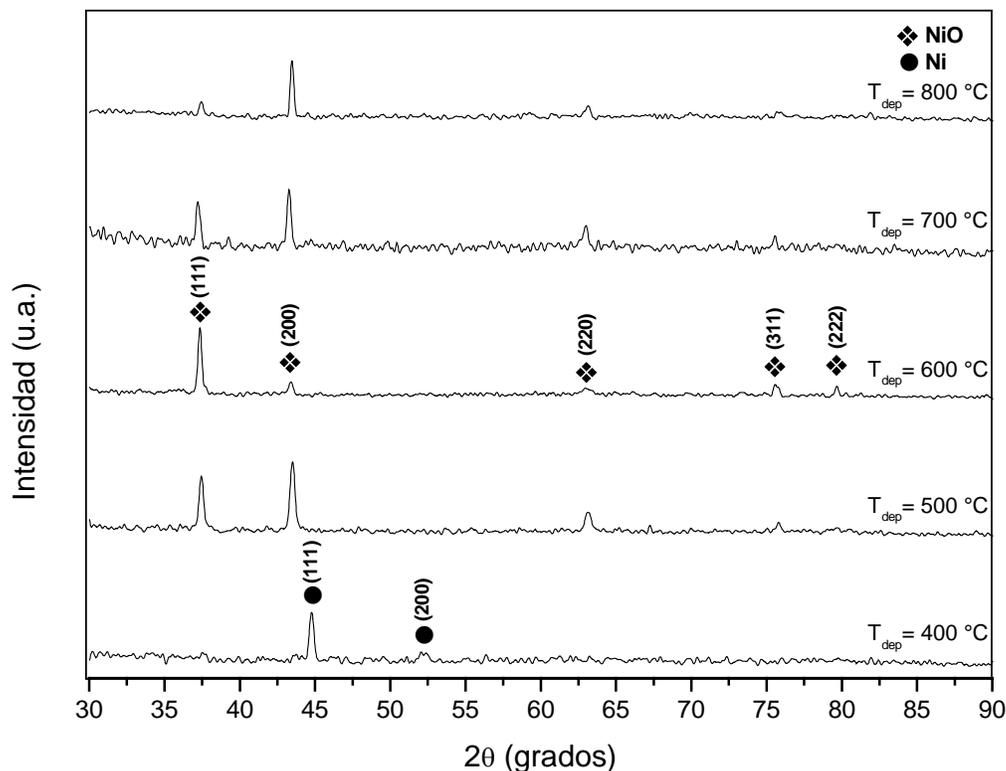


Figura 5.8. Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas,  $P_{tot} = 1$  torr y un Flujo  $O_2 = 60\text{cm}^3/\text{min}$ .

Con el propósito de investigar el efecto de la adición de oxígeno en la morfología y fases cristalinas de las películas se exploraron una gama de temperaturas y presiones de depósito incluyendo la presencia de oxígeno durante la descomposición del precursor. En la figura 5.8 se muestran los patrones de DRX de las películas obtenidas a varias temperaturas de depósito (de 400 a 800 °C) a una presión total de depósito de 1 torr, y un flujo de la mezcla argón:oxígeno (1:1) de 120 cm<sup>3</sup>/min. El sustrato utilizado fue cuarzo para poder explorar temperaturas más altas debido a su mejor estabilidad térmica que el vidrio corning. Las reflexiones observadas particularmente a  $T_{dep} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  en  $2\theta = 44.505^{\circ}$  y  $51.844^{\circ}$  corresponden a los planos (111) y (200) del níquel metálico (Carta PDF 040850). En contraste, las reflexiones observadas a partir de  $T_{dep} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  en  $2\theta = 37.278^{\circ}$ ,  $43.295^{\circ}$ ,  $62.913^{\circ}$ ,  $75.439^{\circ}$



y 79.387 corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) del óxido de níquel (NiO) (Carta PDF 040835). Estos resultados sugieren que a bajas temperaturas (400 °C) se favorece la formación de níquel metálico y a mayores se favorece la formación de óxido de níquel (NiO).

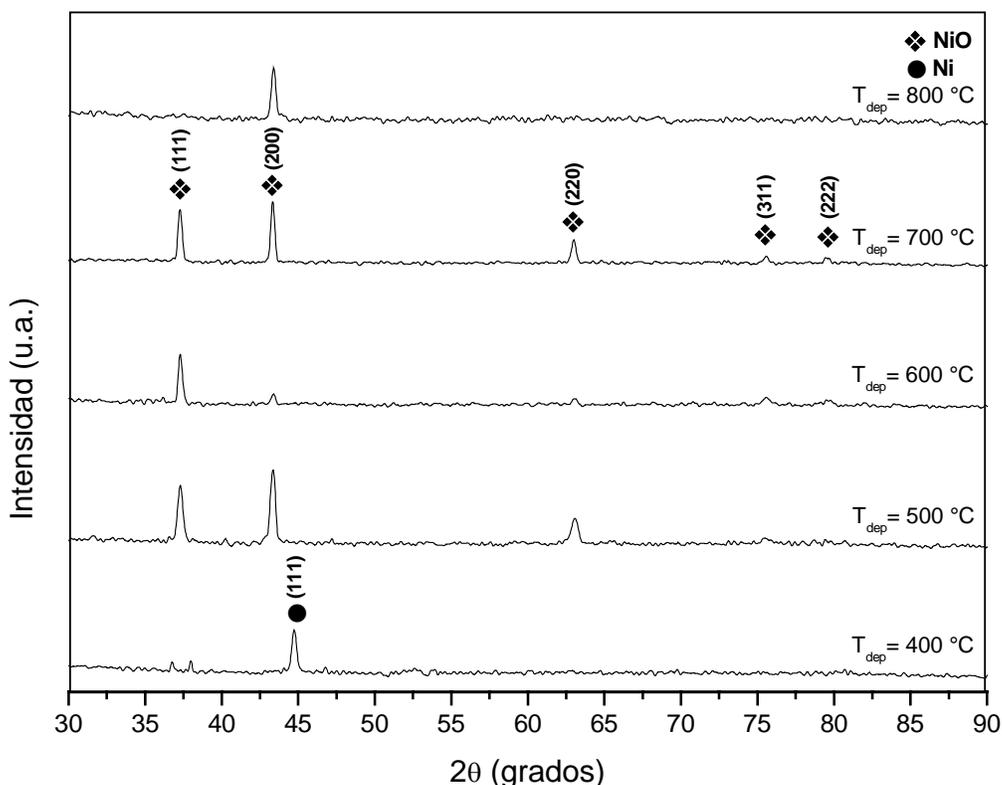


Figura 5.9. Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas,  $P_{tot}= 100$  torr y un Flujo  $O_2= 60cm^3/min$ .

En la figura 5.9 se muestran los patrones de DRX de las películas obtenidas a varias temperaturas de depósito (de 400 a 800 °C) a una presión de depósito mayor de 100 torr. Todos los demás parámetros se mantuvieron constantes; la mezcla argón:oxígeno (1:1) se mantuvo con un flujo de  $120 cm^3/min$  y los depósitos de realizaron sobre cuarzo. La reflexión observada a  $2\theta = 44.505^\circ$  (111) corresponde al pico característico del níquel metálico (Carta PDF 040850) a  $T_{dep}= 400$  °C. De nuevo las reflexiones observadas a  $2\theta = 37.278^\circ$  (111),  $43.295^\circ$  (200),  $62.913^\circ$  (220),  $75.439^\circ$  (311) y  $79.387^\circ$  (222) corresponden a las reflexiones características del óxido de níquel (NiO) (Carta PDF 040835). Esto implica que el cambio de

presión no tiene un efecto significativo en la temperatura ( $T_{\text{dep}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a partir de la cual se observa la presencia de la fase de óxido de níquel.

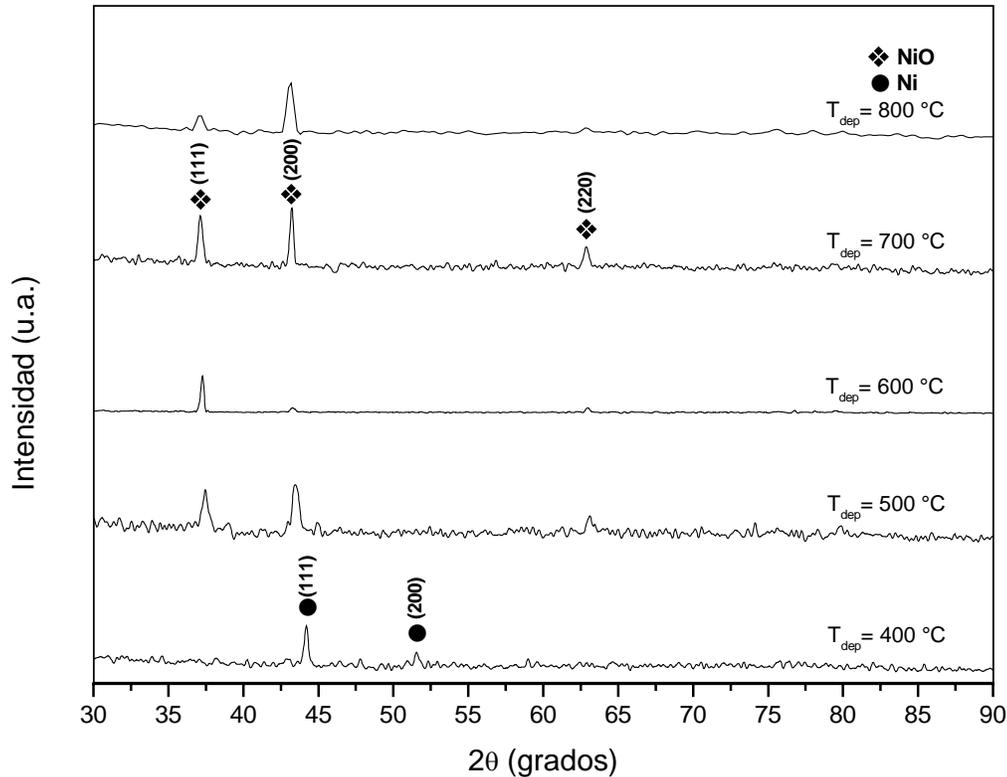


Figura 5.10. Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas,  $P_{\text{tot}} = 1$  torr y sin adición de oxígeno.

Con el propósito de observar el efecto del tipo de sustrato (cuarzo) se exploraron diferentes temperaturas y presiones de depósito sin la adición de oxígeno. La figura 5.10 muestra los patrones de DRX de las películas obtenidas sobre cuarzo a  $T_{\text{dep}} = 400\text{-}800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , presión total de 1 torr y sin la adición de oxígeno. A  $T_{\text{dep}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  solo se observan dos reflexiones a  $2\theta = 44.505^{\circ}$  y  $51.844^{\circ}$  que corresponden a los planos (111) y (200) del níquel metálico. De nuevo las reflexiones observadas a partir de  $T_{\text{dep}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  en  $2\theta = 37.278^{\circ}$  (111),  $43.295^{\circ}$  (200),  $62.913^{\circ}$  (220),  $75.439^{\circ}$  (311) y  $79.387^{\circ}$  (222) corresponden a las reflexiones características del NiO. Estos resultados sugieren que la adición de oxígeno no tiene influencia sobre las temperaturas donde se presenta la fase metálica o la fase oxidada.



El aumento de presión durante el depósito (100 torr) tampoco reportó tener influencia en las temperaturas donde aparecen la fase metálica y la fase oxidada (figura 5.11).

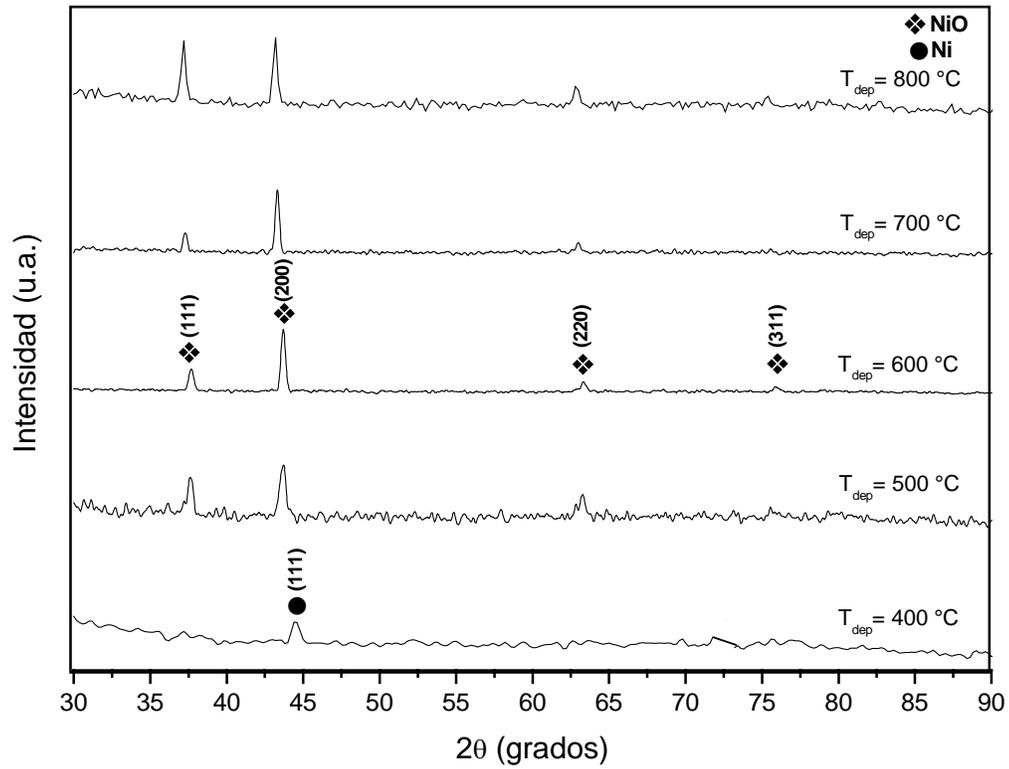


Figura 5.11. Patrones de difracción de las películas de níquel y óxido de níquel depositadas sobre cuarzo a diferentes temperaturas,  $P_{\text{tot}} = 100$  torr y sin adición de oxígeno.

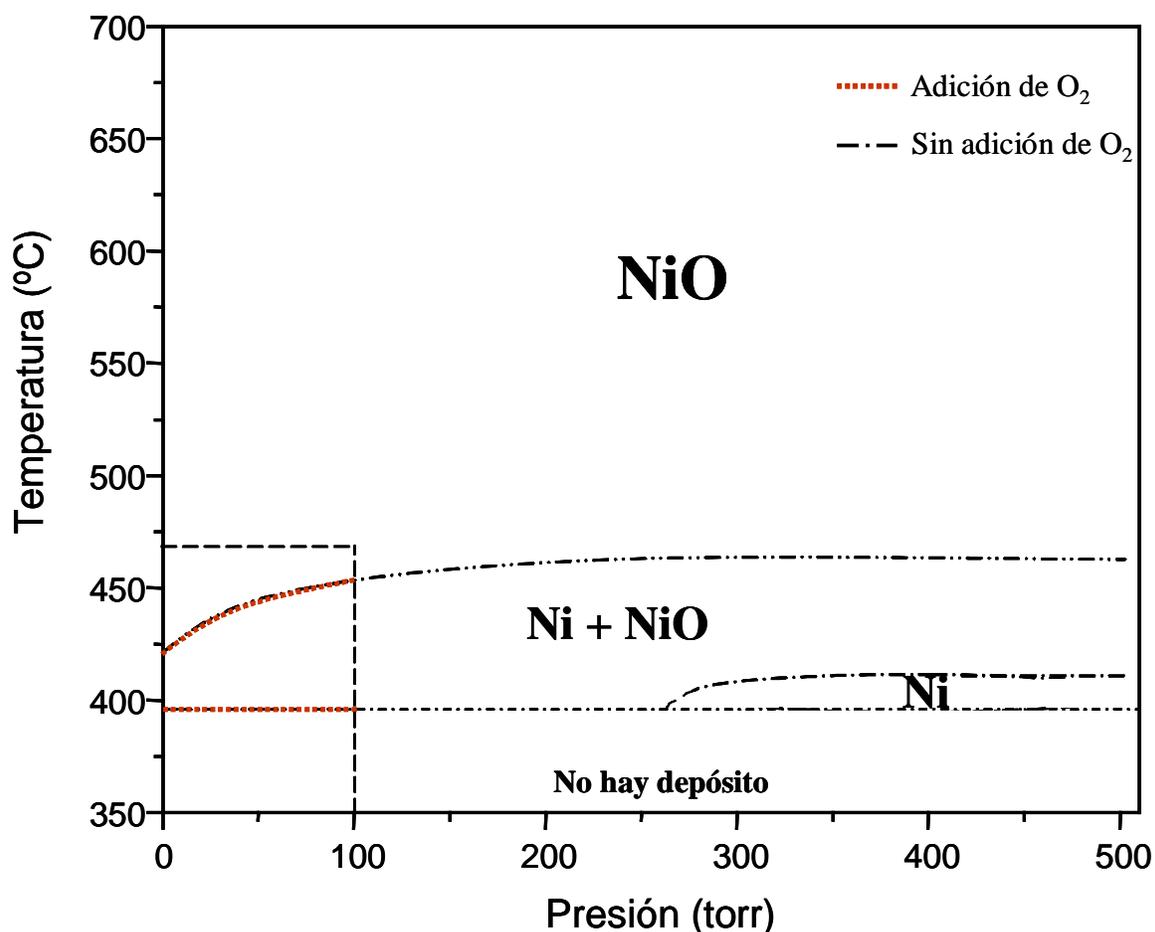


Figura 5.12. Diagrama de estabilidad de fases CVD en función de la temperatura y la presión total de depósito con y sin la adición de oxígeno.

La figura 5.12 resume los resultados obtenidos por DRX de las películas preparadas con adición de oxígeno. Los resultados (líneas rojas) se superponen sobre el diagrama de estabilidad de fases CVD obtenido previamente sin la adición de oxígeno (líneas negras). Este estudio se realizó a una presión de depósito de 1 y 100 torr. En el recuadro se observa que las líneas no presentan desplazamiento alguno, lo que sugiere que la presencia de oxígeno durante el depósito no tiene influencia alguna sobre las temperaturas que limitan las áreas bifásicas Ni + NiO y la monofásica NiO. Esto es, la presencia de oxígeno no tiene influencia sobre la temperatura de descomposición del precursor acetilacetonato. En algunos otros casos la adición de oxígeno disminuye la temperatura de descomposición de acetilacetonatos metálicos y se obtienen depósitos a más bajas temperaturas <sup>[36]</sup>.

V. Efecto de la adición de oxígeno sobre la morfología de las películas NiO

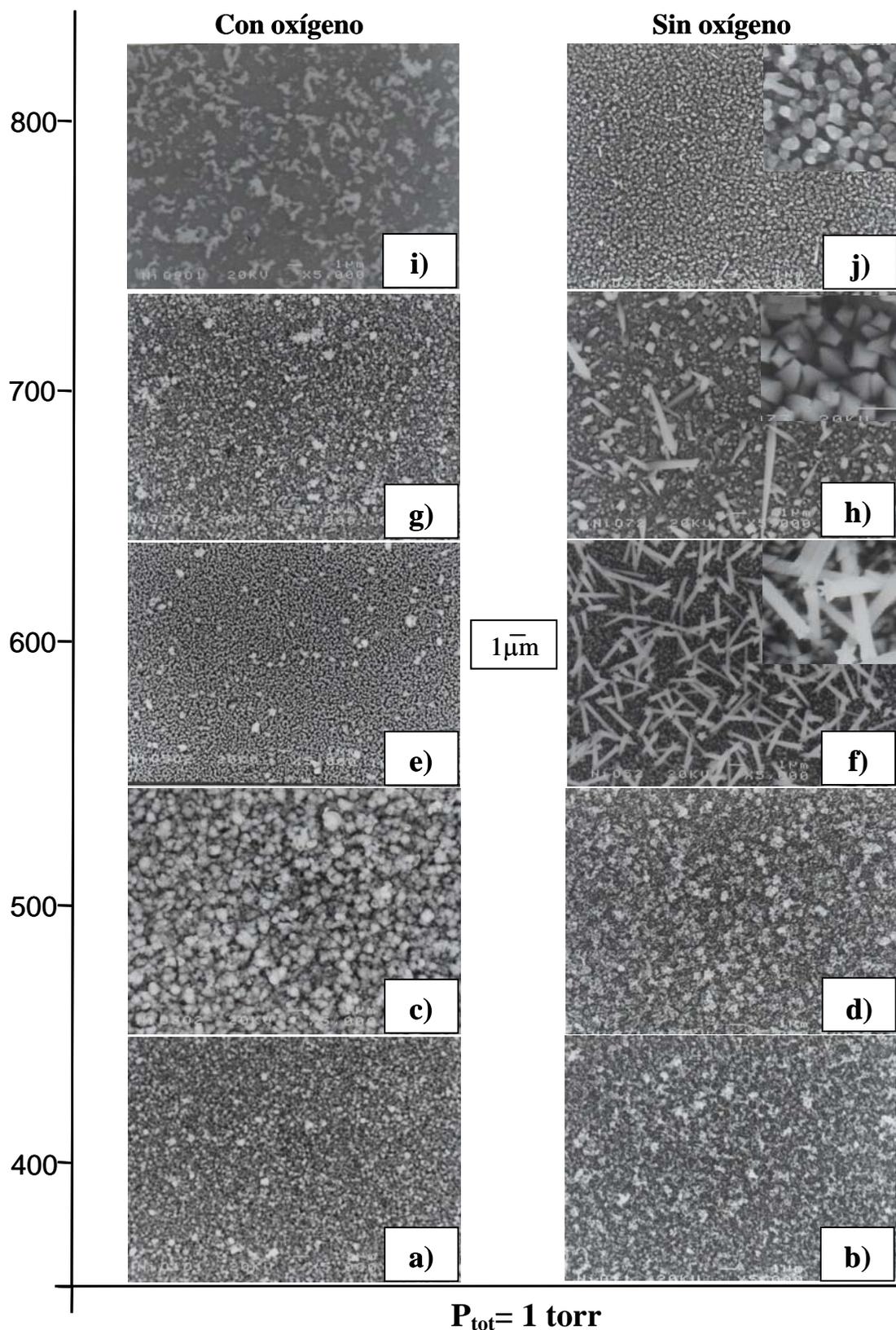


Figura 5.13. Morfología de las películas NiO sobre cuarzo con y sin la adición de oxígeno.

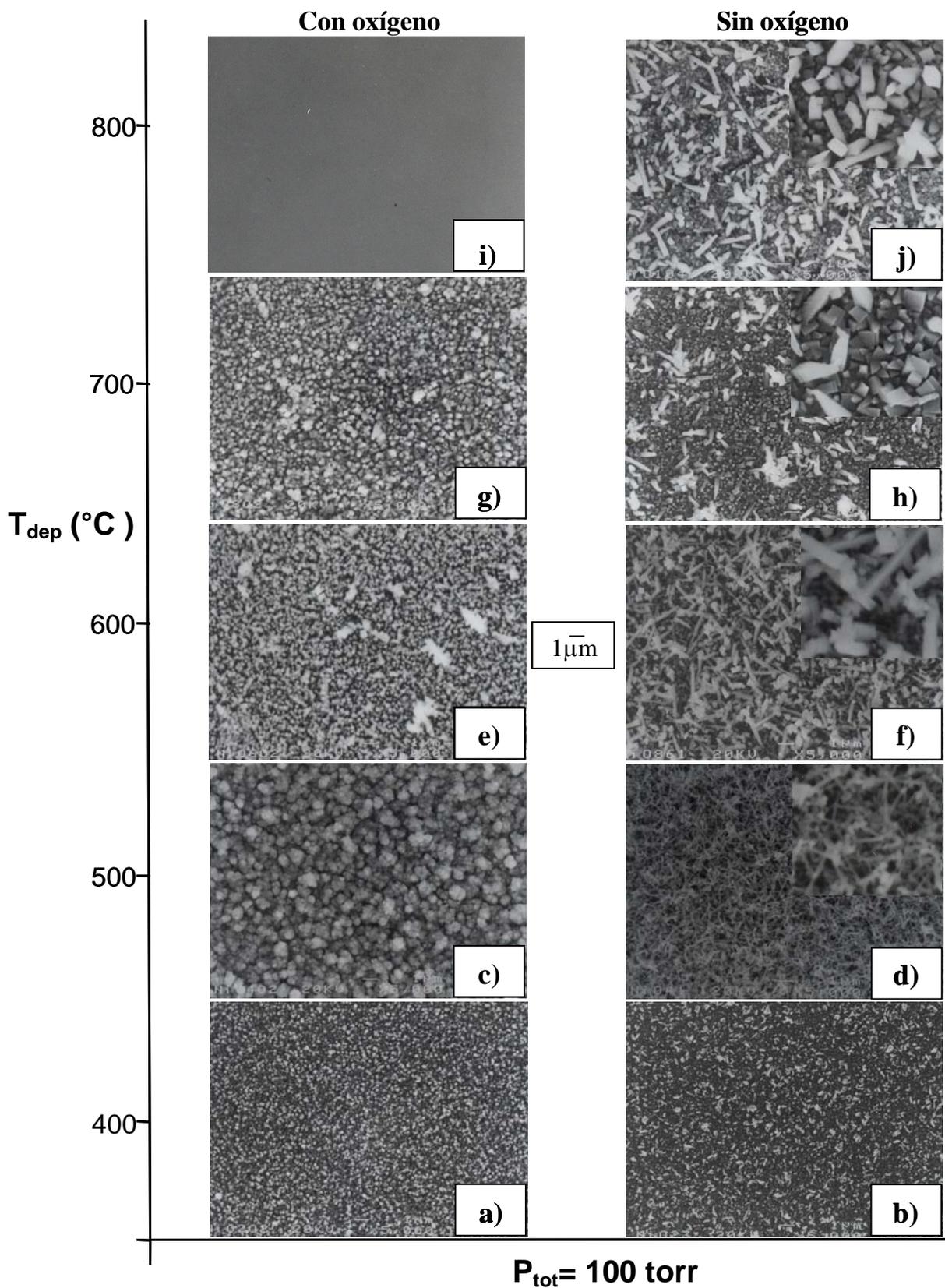


Figura 5.14. Morfología de las películas NiO sobre cuarzo con y sin la adición de oxígeno.



El efecto de la adición de oxígeno sobre la morfología superficial de las películas a diferentes temperaturas de depósito y  $P_{\text{tot}} = 1$  torr así como  $P_{\text{tot}} = 100$  torr se muestra en las figuras 5.13 y 5.14, respectivamente. Se observa que la presencia de oxígeno durante el depósito tiene una fuerte influencia en la morfología superficial. Para las mismas condiciones de depósito, la morfología puede cambiar de una superficie formada por cristales que varían de 1 a 3  $\mu\text{m}$  sin la adición de oxígeno a una superficie muy tersa donde no es posible apreciar el tamaño de los cristales (a la misma amplificación) cuando se agrega oxígeno, como es el caso de las fotografías *i*) y *j*) de la figura 5.13. Otro ejemplo se puede observar en las películas *c*) y *d*) de la figura 5.13, en la cual se tiene una morfología en forma de red de agujas muy finas (sin la adición de oxígeno) cambiando a una morfología de partículas conglomeradas. Este cambio en morfología, puede estar relacionado a una diferente velocidad de nucleación como consecuencia de la presencia de oxígeno<sup>[34]</sup>. La presencia de un gas reactante como el oxígeno puede alterar los sitios de nucleación sobre la superficie del sustrato y en consecuencia cambiar la velocidad de nucleación la cual a su vez podría alterar la forma y el tamaño de los cristales.

Se debe resaltar que la película que presenta una morfología asociada a una mayor área superficial, como la que se busca en este estudio es la que corresponde a la película *b*) de la figura 5.14.

## VI. Influencia del tipo de sustrato sobre la morfología de las películas NiO

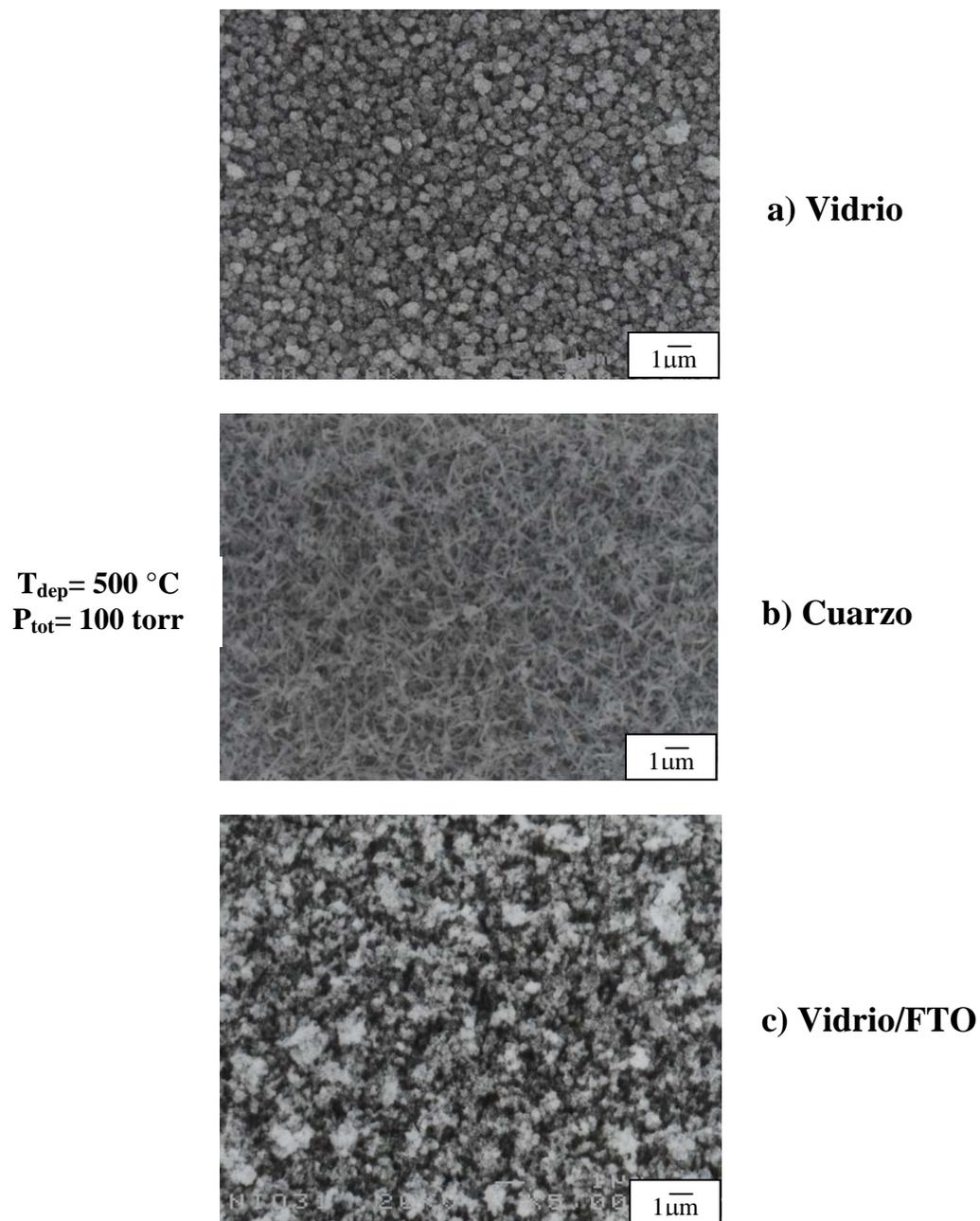


Figura 5.15. Morfología superficial de las películas NiO sobre diferentes sustratos; a) vidrio, b) cuarzo y c) vidrio/FTO depositadas a las mismas condiciones.



La naturaleza química, la limpieza de la superficie así como la calidad superficial del sustrato tienen una fuerte influencia en la velocidad de depósito y en consecuencia en la morfología de las películas <sup>[33, 34]</sup>. La figura 5.15 muestra la morfología superficial de películas de óxido de níquel depositadas sobre diferente tipo de sustratos; *a)* vidrio, *b)* cuarzo y *c)* FTO a  $T_{\text{dep}}= 500$  °C y  $P_{\text{tot}}= 100$  torr. Debido al alto costo de los materiales como el cuarzo (plano) y el FTO, la exploración de las condiciones de depósito se realiza en materiales más económicos como el vidrio. Una vez que se han establecido los principales parámetros de depósito se utiliza cuarzo, el cual tiene una calidad superficial mejor que el vidrio y una mayor estabilidad térmica que permite más altas temperaturas de depósito. FTO son las siglas en inglés de "fluor doped tin oxide". Este compuesto es un material conductor transparente el cual se deposita sobre vidrio y es de disponibilidad comercial. El sustrato vidrio/FTO se utiliza para hacer contacto eléctrico con una película depositada y poder llevar a cabo las mediciones electroquímicas. En la figura 5.15 *a)* se puede observar una morfología formada por partículas conglomeradas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . La morfología cambia notoriamente a una red de agujas finas de longitud de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  y de diámetro mucho menor a 1  $\mu\text{m}$ , cuando el depósito se realiza sobre cuarzo (5.15 *b)*) en lugar de vidrio. Finalmente la morfología que se obtiene sobre vidrio/FTO (5.15 *c)*) es probablemente un conjunto de conglomerados de partículas finas interconectados entre si, lo que promueve una gran cantidad de poros entre ellos, generando a su vez una gran área superficial. La calidad superficial del cuarzo y del FTO son superiores a la del vidrio esta calidad incluye menor rugosidad superficial, menor cantidad de defectos cristalinos superficiales. También la limpieza superficial del cuarzo y del FTO es superior a la del vidrio. La naturaleza química también varía entre los tres sustratos; el vidrio es básicamente  $\text{SiO}_2$  con otros óxidos como impureza, el cuarzo es  $\text{SiO}_2$  de alta pureza y el FTO es  $\text{SnO}_2$  dopado con flúor. Estas diferencias son las que pueden ocasionar la diferente velocidad a la cual se forma el depósito y como consecuencia la morfología final.

Por otra parte los sustratos de vidrio y cuarzo son materiales amorfos mientras que el FTO es un material cristalino. Las diferencias en cristalinidad que pueden ocasionar estos sustratos se observa en la figura 5.16. Para la misma temperatura de depósito ( $T_{\text{dep}}= 500$  °C) se puede apreciar que las reflexiones provenientes de las películas depositadas sobre FTO están mejor

definidas que cuando la película se crece sobre cuarzo, y estas a su vez, mejor definidas que en el caso del sustrato de vidrio.

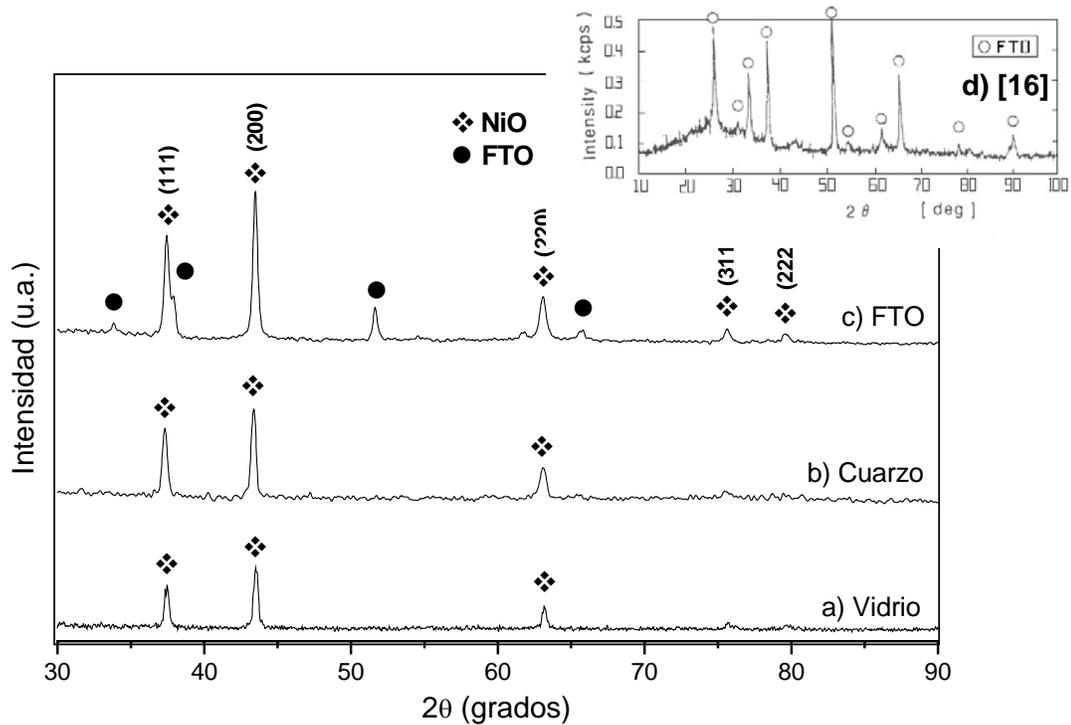


Figura 5.16. Patrones de DRX de las películas NiO depositadas a  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre diferentes sustratos; a) vidrio, b) cuarzo, c) FTO y d) FTO [16].

En la figura 5.17 se puede observar que los sustratos FTO tienen una suave morfología superficial ya que con la técnica de microscopía electrónica de barrido no es posible resolver el tamaño de los cristales. En la figura 5.18 se muestra la sección transversal de una película NiO depositada sobre el sustrato vidrio/FTO. Se puede distinguir fácilmente la película FTO con un espesor de fracciones de micra y sobre ella la película NiO de alrededor de  $3\text{ }\mu\text{m}$  de espesor.

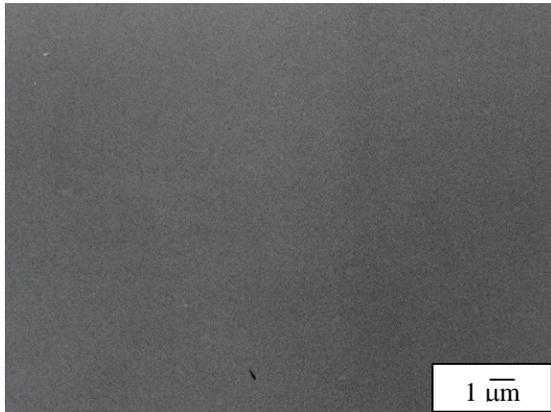


Figura 5.17. Morfología superficial de la película FTO.

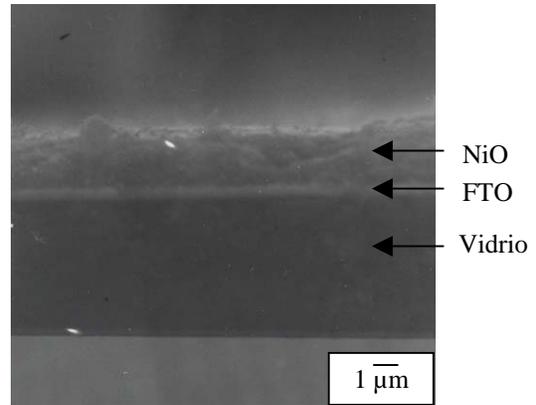


Figura 5.18. Sección transversal del depósito de NiO sobre el sustrato FTO.



## VII. Estudio de las propiedades electrocrómicas de las películas de NiO

### a) Selección de películas NiO para el estudio electrocrómico

Tomando en cuenta las distintas morfologías encontradas de óxido de níquel en función de la temperatura y la presión de depósito se eligieron algunas condiciones para realizar su estudio electrocrómico. Los depósitos realizados se resumen en la figura 5.19 donde se puede observar las condiciones de depósito y su correspondiente morfología. Estas películas se depositaron sobre un sustrato FTO (SnO:F) con una cantidad de precursor de 0.060 gr. de acetilacetato de níquel. El gas de arrastre utilizado fue argón, usando un flujo de 120 cm<sup>3</sup>/min. El tiempo de depósito fue de 10 minutos.

En la figura 5.19 se puede observar la morfología superficial de las películas de óxido de níquel depositadas sobre FTO a diferentes temperaturas y presiones de depósito. Las imágenes se sobrepone en el diagrama de fases CVD mostrando las condiciones de depósito en la zona monofásica NiO donde fueron obtenidas las películas (representadas por círculos blancos). Estas condiciones depósito fueron seleccionadas para generar diferentes morfologías e investigar su efecto en las propiedades electrocrómicas del óxido de níquel. Las película *a*) y *d*) muestran una morfología asociada a conglomerados de partículas, las películas *b*) y *c*) también revelan una morfología de conglomerados de partículas finas, pero particularmente con una mayor cantidad de huecos entre estos conglomerados que se incrementan en la película *c*). Las películas *e*), *f*), *g*) y *h*) presentan cristales de forma definida y de diferente tamaño dependiendo de las condiciones de depósito. Las películas *b*) y *d*) fueron observadas por MET, y revelaron que están constituidas por partículas equiaxiales de tamaño alrededor de 50 nm. Estas imágenes se muestran mas adelante.

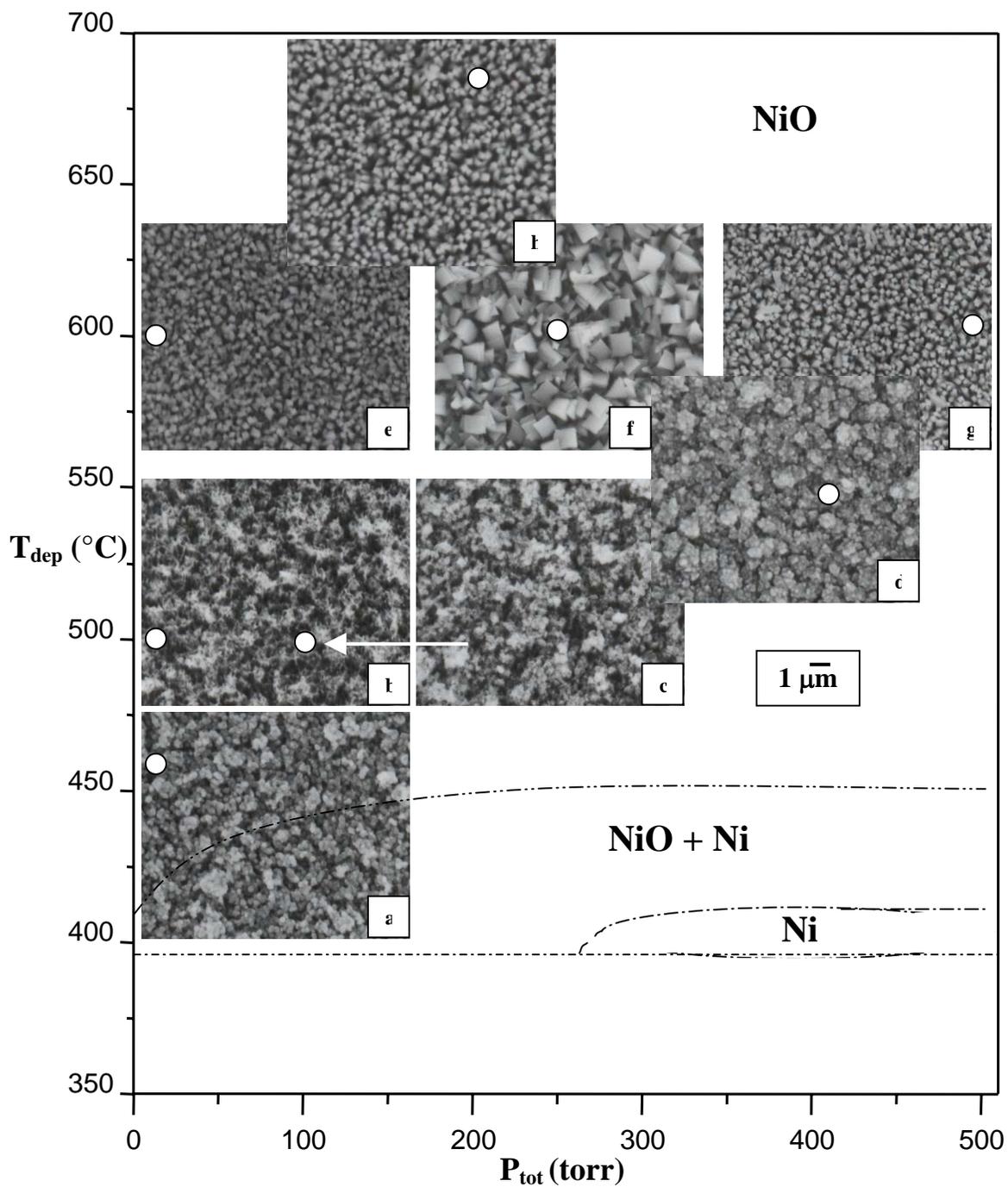


Figura 5.19. Morfología superficial de las películas NiO sobre el sustrato FTO utilizadas para evaluación electrocrómica.

## b) Voltametría Cíclica

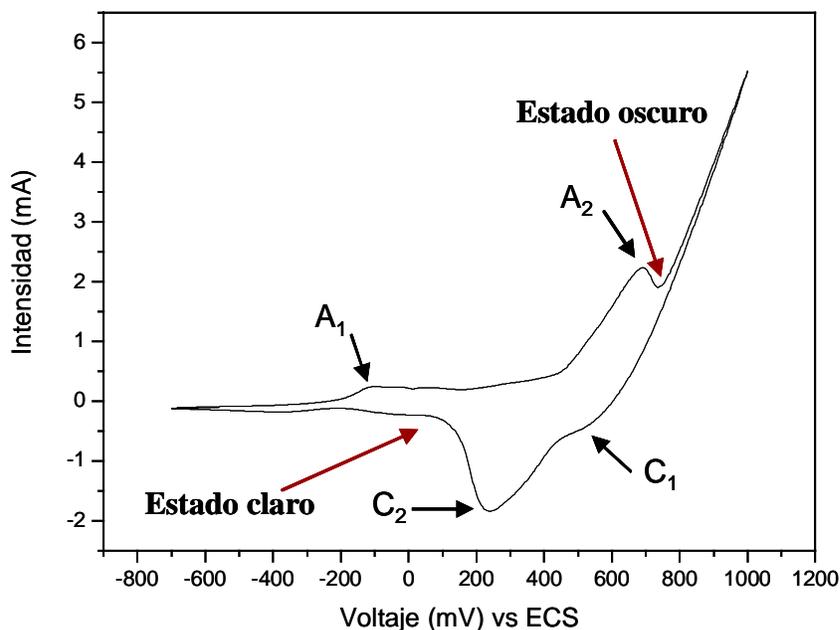


Figura 5.20. Voltamperograma de la película NiO depositada a  $T_{dep} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{tot} = 1$  torr.

El comportamiento electrocrómico de las películas fue investigado usando una celda electroquímica con un sistema de tres electrodos y un electrolito de KOH con una concentración 0.1 M. El electrodo de referencia utilizado fue de calomel saturado, como contra-electrodo se utilizó una barra de grafito y el electrodo de trabajo consistió de la película NiO sobre el sustrato vidrio/FTO. El intervalo de potencial utilizado fue de -700 mV a 1000 mV, el cual fue seleccionado de acuerdo a la referencia <sup>[18]</sup>.

La figura 5.20 muestra el voltamograma resultante de la película depositada a  $T_{dep} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{tot} = 1$  torr, correspondiente a la película *b*) de la figura anterior. En la figura se puede observar que durante el proceso de oxidación se exhiben dos picos anódicos ( $A_1$  y  $A_2$ ) y posteriormente durante el proceso de reducción se tienen dos picos catódicos ( $C_1$  y  $C_2$ ). Para este voltamograma en particular se obtuvieron potenciales de los picos anódicos  $A_1 = -115$  mV y  $A_2 = 690$  mV. Y los potenciales de los picos catódicos  $C_1 = 538$  mV y  $C_2 = 240$  mV. Las pruebas de voltametría cíclica mostraron que al pasar por el pico anódico  $A_2$ , la película



exhibe un cambio de color (oscurecimiento) y al pasar por el pico catódico C<sub>2</sub>, la película regresa a su estado original. El cambio de color varía en función de la tonalidad original que presenta la película. El oscurecimiento más intenso se obtiene una vez que se ha rebasado el pico anódico A<sub>2</sub>.

Las figuras 5.21 y 5.22 muestran los voltamperogramas obtenidos para las demás películas NiO a diferentes condiciones de depósito (ver tabla 5.2). Los potenciales de los picos anódicos y catódicos varían respecto a las condiciones de depósito. En la tabla 5.3 se resumen los valores de voltaje y amperaje correspondientes para cada una de las películas estudiadas.

Tabla 5.2. Tabla de las condiciones de depósito de las películas NiO.

<b>Muestra</b>	<b>T<sub>dep</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>tot</sub> (torr)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
a	460	1	1000
b	500	1	3500
c	500	100	4800
d	550	400	210
e	600	1	4400
f	600	250	1600
g	600	500	3100
h	680	200	3500

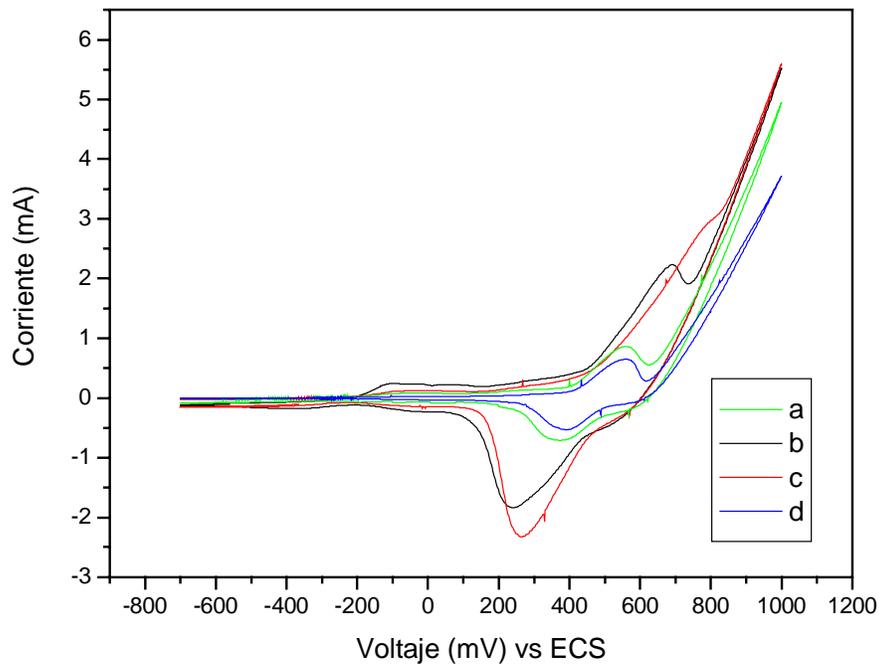


Figura 5.21. Voltamperogramas de las películas NiO depositadas a diferentes condiciones.

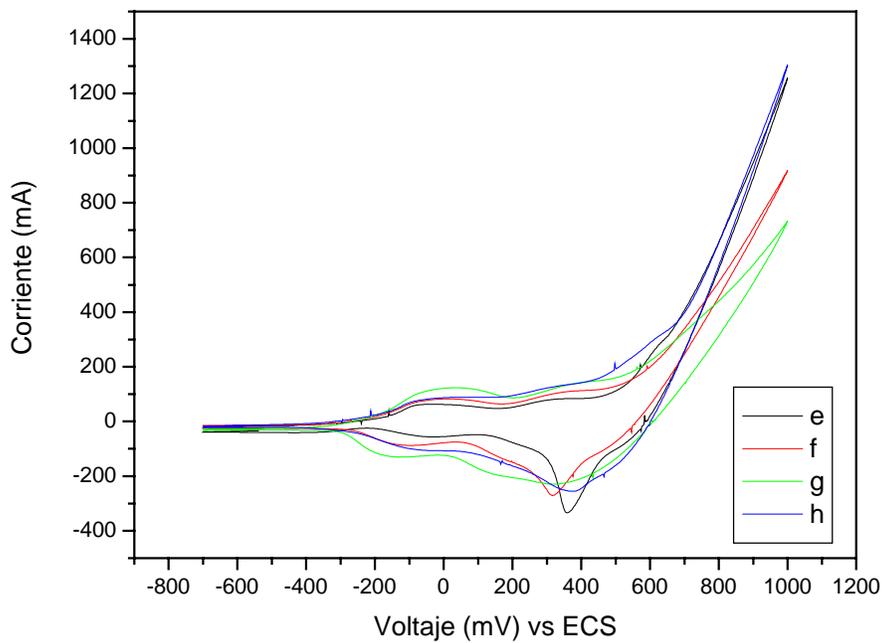


Figura 5.22. Voltamperogramas de las películas NiO depositadas a diferentes condiciones.



En la figura 5.21 se puede observar que todas las películas muestran un pico anódico  $A_2$  bien definido, sin embargo, solo las películas *b*) y *c*) exhiben el efecto electrocrómico. En el caso de la película *a*), si es que existió un efecto electrocrómico no pudo ser apreciable, ya que la tonalidad original de la película fue gris. Mientras que en el caso de la película *d*), la falta de efecto electrocrómico pudo deberse a que la película fue tan delgada como 210 nm de tal forma que probablemente no pudo ser perceptible el cambio de color. Los voltamogramas que incluye la figura 5.22 en contraste, no muestran un pico anódico  $A_2$  bien definido y su efecto electrocrómico, en consecuencia, fue muy pobre (ver tabla 5.4) debido a que no muestran un cambio de color contrastante. Por lo anterior se concluye que la película que mostró tener mejor efecto electrocrómico fue la película *b*).

De la tabla 5.3 se puede apreciar que los valores de corriente de los picos anódicos ( $I_A$ ) varían en función de las condiciones de depósito. Las películas *b*) y *c*) que particularmente exhibieron el mejor efecto electrocrómico, generan los valores más pequeños de corriente (2.24 y 2.96 mA) de todas las películas que mostraron el cambio de color. De acuerdo a la literatura, la eficiencia electrocrómica se define como la relación de cambio de la transmitancia óptica de la película en su estado oscuro y claro, para una cierta longitud de onda, y su correspondiente densidad de carga <sup>[4]</sup>. Esto implica que una menor corriente del pico anódico, relacionada a una menor carga, dará como resultado una mayor eficiencia electrocrómica. Consistentemente las películas *b*) y *c*) son las que exhiben más claramente el efecto electrocrómico entre todas las películas investigadas en este estudio.

Tabla 5.3. Valores de los picos anódicos y catódicos de las películas de NiO.

Muestra	$V_{A1}$ (mV)	$V_{A2}$ (mV)	$I_{A1}$ (mA)	$I_{A2}$ (mA)	$V_{C1}$ (mV)	$V_{C2}$ (mV)	$I_{C1}$ (mV)	$I_{C2}$ (mV)
a	- 72	555	0.09	0.87	593	374	- 0.14	- 0.69
<b>b</b>	<b>- 115</b>	<b>690</b>	<b>0.25</b>	<b>2.24</b>	<b>538</b>	<b>240</b>	<b>- 0.38</b>	<b>- 1.84</b>
<b>c</b>	<b>- 85</b>	<b>800</b>	<b>0.13</b>	<b>2.96</b>	<b>575</b>	<b>259</b>	<b>- 0.19</b>	<b>- 2.32</b>
d	- 101	560	0.02	0.66	595	392	- 0.05	- 0.52
e	- 83	625	59	286	560	359	- 44	- 333
f	- 24	375	81	111	479	313	- 92	- 268
g	25	415	123	15	316	- 146	- 231	- 127
h	- 50	345	81	132	519	378	- 138	- 255



La tabla 5.4 indica los cambios de color que sufrieron las películas durante la prueba de voltametría cíclica y sus correspondientes condiciones de depósito.

Tabla 5.4. Películas NiO que presentan electrocromismo durante la voltametría cíclica.

Muestra	T <sub>dep</sub> (°C)	P <sub>tot</sub> (torr)	Electrocromismo	Estado claro	Estado oscuro
a	460	1	No	Gris	----
b	500	1	Si	Transparente	Negro
c	500	100	Si	Transparente	Negro
d	550	400	No	Transparente	-----
e	600	1	Si	Verde traslúcido	Verde opaco
f	600	250	Si	Verde traslúcido	Verde opaco
g	600	500	Si	Verde traslúcido	Verde opaco
h	680	200	Si	Verde traslúcido	Verde opaco

Las películas *b*) y *c*) fueron las que presentaron un cambio de color más contrastante que las demás. Esto es, en el estado claro son transparentes y al aplicarles el potencial correspondiente para llevar a cabo el proceso de oxidación cambian a una tonalidad negra. Mientras que las que mostraron una tonalidad verde traslúcido, en el estado claro, solo cambiaron a un verde opaco. De hecho, la película *b*) mostró una tonalidad negra más intensa durante el proceso de oxidación que la película *c*). La película *b*) corresponde a las condiciones de depósito de: T<sub>dep</sub>= 500 °C y P<sub>tot</sub>= 1 torr, y la película *c*) corresponde a T<sub>dep</sub>= 500 °C y P<sub>tot</sub>= 100 torr. La temperatura de depósito es la misma y la morfología superficial es muy semejante, quizá solo más fina en el caso de la película *b*). Esto implica una mayor área superficial que probablemente lleva a un mejor comportamiento electrocromático.

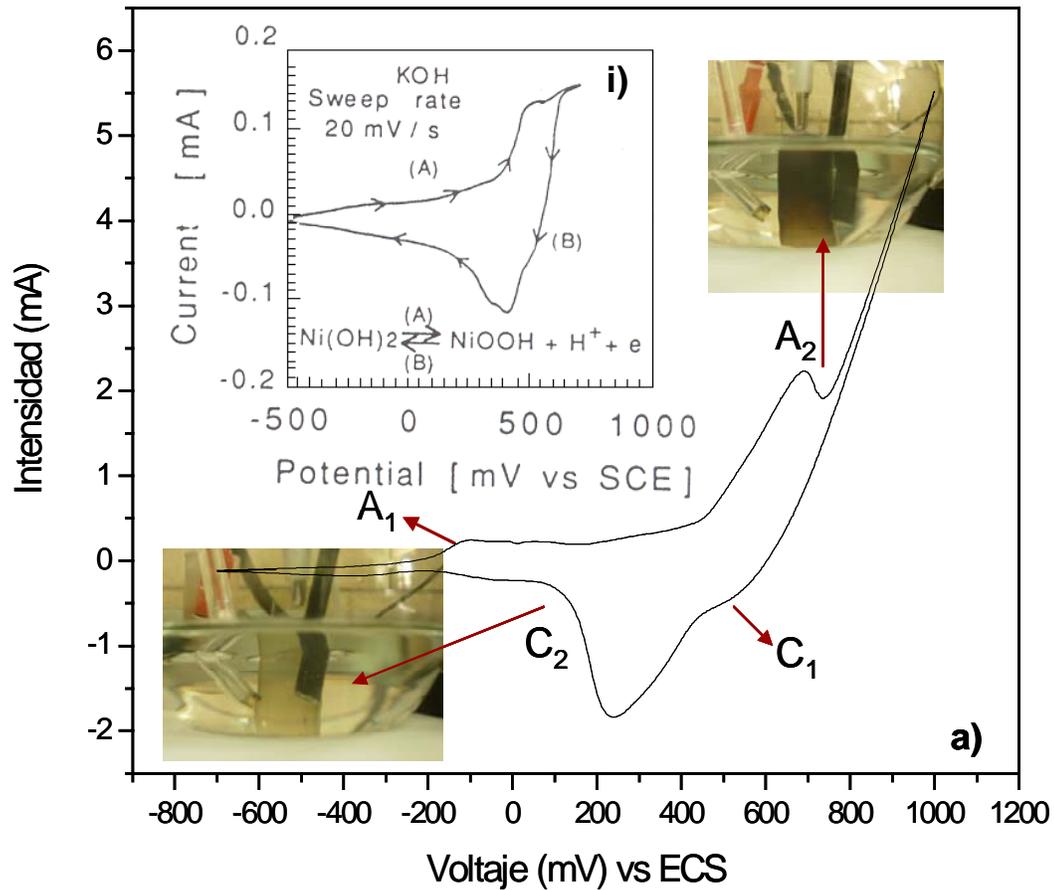


Figura 5.23. a) Voltamperograma de la película NiO depositada por CVD a  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{tot}} = 1\text{ torr}$ ; i) Voltamperograma de la película NiO depositada por CVD <sup>[16]</sup>.

En la figura 5.23 se presenta la respuesta de la voltametría cíclica de la película *b*) depositada a  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{tot}} = 1\text{ torr}$ . En la figura se muestran las fotografías correspondientes a los estados claro y oscuro de la película de óxido de níquel. La película exhibe dos picos anódicos con los siguientes valores de potencial;  $A_1 = -115\text{ mV}$  y  $A_2 = 690\text{ mV}$ . Posteriormente en el barrido catódico, (reducción) se presentan los correspondientes picos catódicos con valores:  $C_1 = 538\text{ mV}$  y  $C_2 = 240\text{ mV}$ . La película cambia de transparente a negro durante el proceso de oxidación. El voltamograma *i*) mostrado como inserto de la figura 5.23 corresponde a una película de óxido de níquel depositada por CVD <sup>[16]</sup>. Esta película presenta un solo pico anódico  $A_1 = 525\text{ mV}$  mientras que el pico catódico aparece en  $C_1 = 420\text{ mV}$ . Los potenciales de los picos anódicos (en los cuales se manifiesta el cambio de coloración) no difieren mucho ( $A_2 = 690\text{ mV}$  y  $A_1 = 525\text{ mV}$ ). Esa película mostró un cambio de transparente a gris durante la

oxidación en el mismo tipo de electrolito y con la misma velocidad de barrido empleados en este estudio. De acuerdo a la referencia, el NiO es electroquímicamente cambiado de Ni(OH)<sub>2</sub> transparente a NiOOH gris durante el proceso de oxidación, debido a la intercalación de iones y electrones [7, 10, 12, 14, 16, 29].

Algunas otras referencias indican que el cambio de coloración está asociado a un proceso de oxidación más complejo donde el estado oscuro se alcanza después de dos o tres reacciones sucesivas [1, 5, 9, 11, 27, 28]. La aparición de dos picos anódicos en este estudio pudiera entonces estar relacionado con dos reacciones sucesivas para alcanzar el estado oscuro.

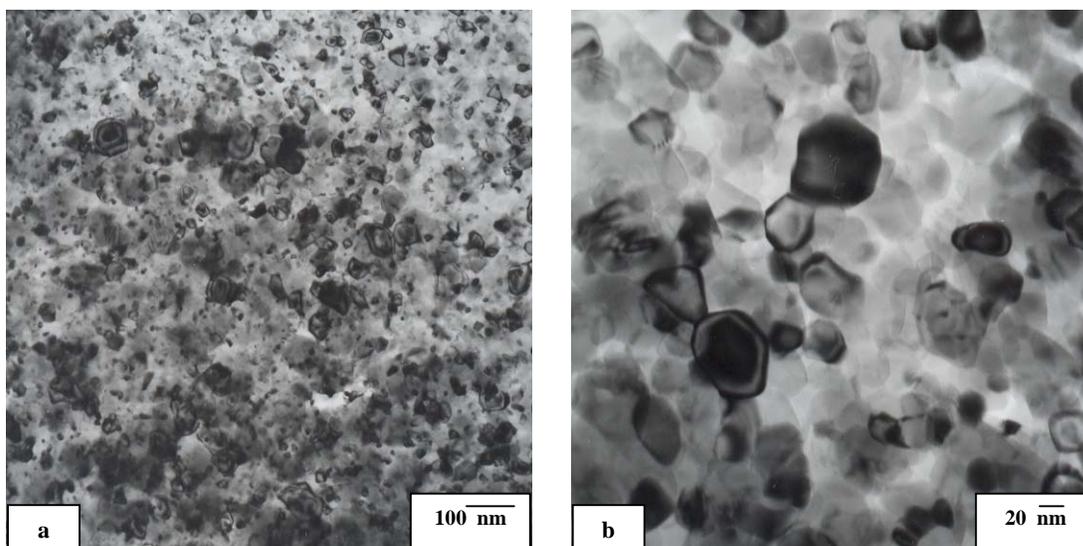


Figura 5.24. Morfología superficial de la película NiO depositada a  $T_{\text{dep}}=500$  y  $P_{\text{tot}}=1$  torr.

La figura 5.24 revela las observaciones por MET de la película NiO que mostró tener un mejor efecto electrocrómico (película *b*). Se puede apreciar que la película está constituida por un conjunto de conglomerados de partículas finas (5.24 *a*) que generan una elevada área superficial, lo cual beneficia el efecto electrocrómico. Estas partículas tienen forma redondeada y son aproximadamente de un tamaño que varía entre 20 y 80 nm (5.24 *b*).

Debido a que esta película mostró tener el mejor efecto electrocrómico, se le realizó varios ciclados consecutivos de voltametría para investigar su estabilidad. Esta prueba se realizó utilizando una velocidad de barrido de 200 mV/seg. La voltametría se realizó hasta cumplir los

3000 ciclos. La figura 5.25 muestra el voltamperograma de la película *b*) depositada a una  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{tot}} = 1\text{ torr}$ . En esta figura se observa que a medida que va aumentando el número de ciclos, el pico anódico ( $A_2$ ) va desapareciendo, mientras que el pico catódico se conserva. Esta prueba mostró que el cambio transparente-negro en la película NiO se presenta al menos hasta el ciclo 3000.

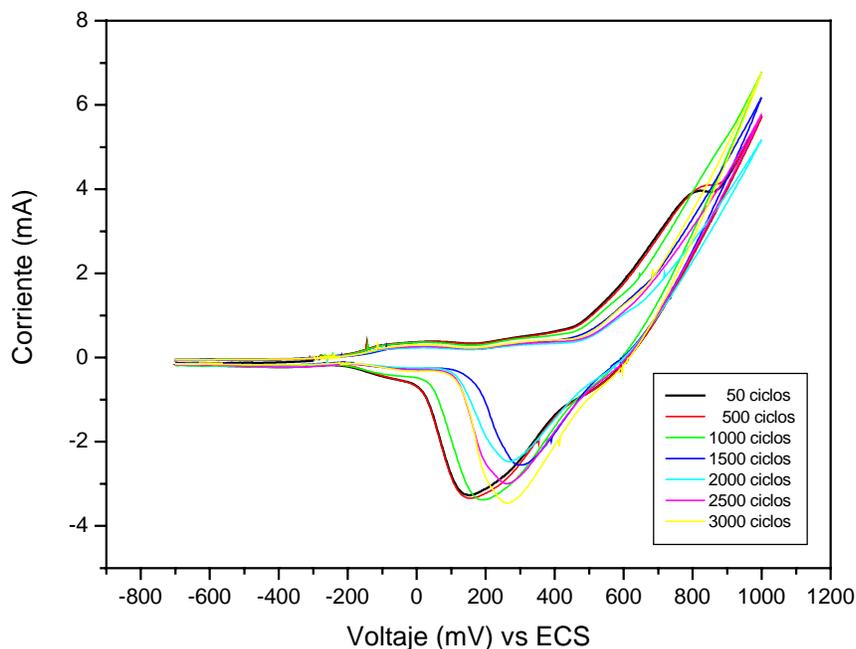


Figura 5.25. Voltamperograma de la película NiO depositada por CVD a  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{tot}} = 1\text{ torr}$  a diferentes ciclos.

La tabla 5.5 indica la estabilidad electrocrómica de las películas NiO preparadas por diferentes técnicas. Se puede observar que las películas obtenidas por electrodeposición no tiene una buena estabilidad ya que solo alcanzan alrededor de 500 ciclos. Las técnicas de pirólisis y electron beam evaporation generan películas que mantienen el efecto electrocrómico por arriba de 500 ciclos. Las técnicas que reportan películas con la más alta estabilidad son sputtering y sol-gel en las cuales alcanzan arriba  $2 \times 10^4$  ciclos manteniendo el efecto electrocrómico. En cuanto a la técnica CVD, solo existe un reporte sobre el tema de películas NiO y no se investiga su estabilidad electrocrómica. Los resultados del presente estudio no han sido reportados aún, pero se recuerda que las películas exhibieron estabilidad por arriba de los 3000 ciclos. De

hecho la prueba no se continuó hacia un mayor número de ciclos debido a limitaciones experimentales.

Tabla 5.5. Estabilidad electrocrómica de las películas NiO preparadas por diferentes técnicas.

Técnica de preparación	Estabilidad (ciclos)	Ref.
Pirólisis	> 500	2,17,20
Sputtering	> $2 \times 10^4$	5,8,9,10,17,28
Electron beam evaporation	> 500	11,17
Electrodepósito	~ 500	1,12,13
Sol-Gel	> $2 \times 10^4$	6,14,15,17,19
CVD	No ha sido reportada	

La figura 5.26 muestra la morfología superficial de la película *b*); a) antes de la prueba de voltametría cíclica y b) después de 3000 ciclos de voltametría. Se puede observar que la morfología superficial de la película presenta un cambio no muy significativo relacionado con una morfología más compacta, es decir, el tamaño de los poros entre los conglomerados disminuye, generando con esto una disminución del área superficial, lo cual posiblemente afecta la magnitud del cambio de color.

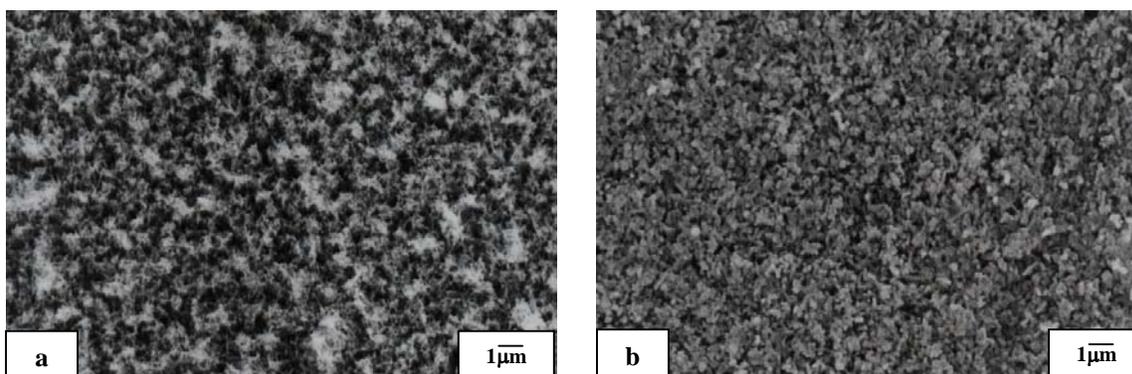


Figura 5.26. Morfología superficial de la película NiO a) Antes de la prueba de Voltametría Cíclica; b) Después de 3000 ciclos de Voltametría Cíclica.

### c) Cronoamperometría

La velocidad a la cual un dispositivo electrocrómico puede cambiar de un estado a otro es de gran importancia para determinar su potencial aplicación. La técnica de cronoamperometría puede medir la velocidad de respuesta del efecto electrocrómico. El tiempo requerido para el cambio desde el estado claro hasta el estado completamente oscuro (o viceversa) es definido como el tiempo de respuesta. En la figura 5.27 se puede observar la gráfica que se obtiene de la prueba de cronoamperometría de la película *b*) depositada a  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{tot}} = 1\text{ torr}$ . El comportamiento corresponde a la película que mostró el mejor efecto electrocrómico al aplicarle un salto de potencial de  $-0.7\text{ V}$  a  $1.0\text{ V}$  en  $\text{KOH } 0.1\text{ M}$ , para asegurar los estados oscuro y claro (ver figura 5.23), respectivamente. El tiempo requerido para el oscurecimiento fue alrededor de 7 segundos y para alcanzar de nuevo el estado claro fue de 4 segundos. Los tiempos de respuesta para películas NiO preparadas por spray pirólisis fueron de 5 segundos para oscurecimiento y 4 segundos para el estado claro [2].

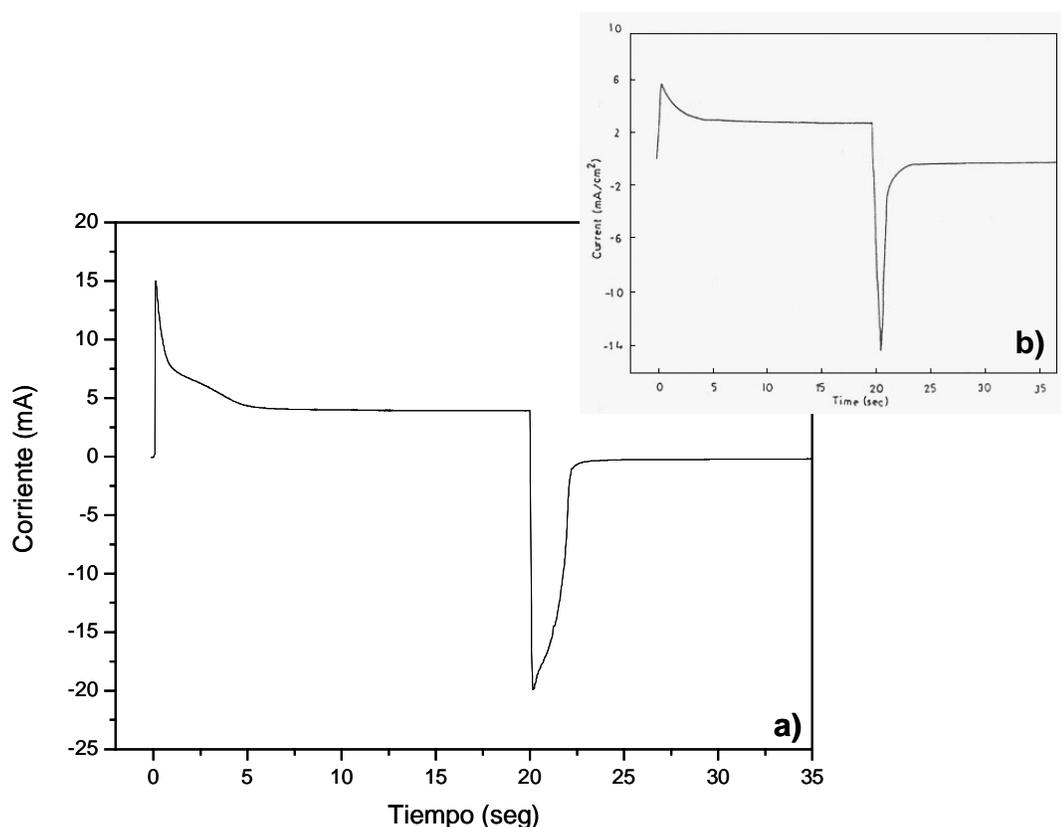


Figura 5.27. Curva de cronoamperometría de la película NiO depositada por CVD a  $T_{\text{dep}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{tot}} = 1\text{ torr}$

### VIII. Transmitancia Óptica de las películas NiO

Para poder realizar la prueba de transmitancia óptica primero fue necesario llevar la película al estado oxidado para oscurecerla, esto se llevó a cabo con la prueba de cronoamperometría. En esta prueba se aplicó un voltaje constante (1 V) para asegurar el estado oxidado de la película después de haber rebasado el pico anódico  $A_2$  por un periodo de 3 min. Posteriormente, se desconectó la película, se extrajo de la celda electroquímica y se le dio un enjuague con agua desionizada para dejarla lista para la prueba de transmitancia óptica.

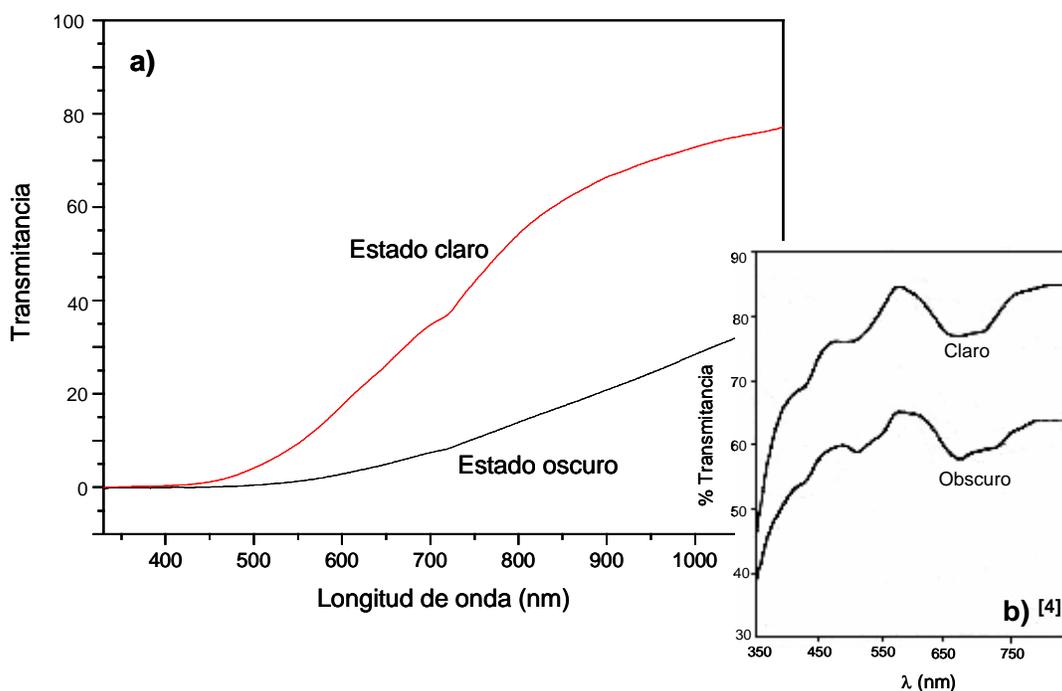


Figura 5.28. a) Espectro de la transmitancia óptica de la película NiO depositada por CVD a  $T_{\text{dep}} = 500$  °C y  $P_{\text{tot}} = 1$  torr; b) Película NiO depositada por spray pirólisis <sup>[2]</sup>.



La figura 5.28 muestra el espectro de transmitancia óptica de la película *b*) en los dos diferentes estados, oxidado (estado oscuro) y reducido (estado claro). En el estado de reducción, la película es esencialmente transparente pero después de la oxidación, la luz es fuertemente absorbida en la región visible del espectro. Esto hace que la transmitancia en el estado claro sea mayor que en el estado oscuro. En este espectro se puede observar que para una longitud de onda de alrededor de 800 nm se tiene la mayor diferencia de transmitancia óptica de aproximadamente el 40 %. El inserto de la figura 5.28 muestra el espectro de transmitancia óptica de una película NiO depositada por spray pirólisis <sup>[2]</sup>. En ese espectro se reporta que el máximo cambio de transmitancia entre los estados claro y oscuro no excede el 25%.



## VI. CONCLUSIONES

### Condiciones de depósito

1. La formación de la fase NiO por CVD a partir del precursor metal-orgánico acetilacetonato de níquel puede lograrse a temperaturas de depósito mayores de 450 °C en un amplio intervalo de presiones (desde 1 a 500 torr).
2. Las condiciones apropiadas para generar películas NiO transparentes se encuentran a  $T_{\text{dep}} = 500 - 550$  °C y presiones de 1 a 500 torr.

### Propiedades electrocrómicas

1. Las características estructurales y morfológicas de las películas de NiO asociadas a un mejor efecto electrocrómico son:

Película transparente  
Tamaño de grano fino (partículas entre 20 y 80 nm)  
Elevada área superficial (conglomerados de partículas finas)  
Espesor de la película alrededor de 3500 nm.

2. Las condiciones para generar una película con el mejor efecto electrocrómico son  $T_{\text{dep}} = 500$  °C y  $P_{\text{tot}} = 1$  torr.

### Competitividad de la técnica CVD

1. Las películas electrocrómicas NiO preparadas por CVD tienen una durabilidad comparable ( $3 \times 10^3$  ciclos) con la mostrada por películas electrocrómicas preparadas por otras técnicas ( $5 \times 10^2 - 2 \times 10^4$  ciclos).
2. El cambio en la transmitancia óptica de las películas NiO-CVD (40%) es comparable con el observado para películas NiO producidas por otras técnicas (25%).
3. La técnica CVD puede ser considerada una ruta competitiva para la preparación de películas electrocrómicas de óxido de níquel.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Granqvist, C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, 1995.
2. L. D. Kadam y P. S. Patil. Solar Energy Materials and Solar Cells, 69, 2001, 361-369.
3. C. M. Lampert, T. R. Omstead y P. C. Yu. Solar Energy Materials, 14, 161 (1985).
4. L. D. Kadam. Solar Energy Materials and Solar Cells, 69, 2001, 415-419.
5. Robert S. Conell, Dennis A. Corrigan y Bob R. Powell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 25, 1992, 301-313.
6. Pramod K. Sharma, M. C. A. Fantini y A. Gorenstein. Solid State Ionics, 113, 1998, 457-463.
7. Carl, M. Lampert. Solar Energy Materials, 11, 1984, 1-27.
8. F. F. Ferreira, M. H. Tabacniks, M. C. A. Fantini, I. C. Faria y A. Gorenstein. Solid State Ionics, 86-88, 1996, 971-976.
9. A. Azens, L. Kullman, G. Vaivas, H. Nordborg y C. G. Granqvist. Solid State Ionics, 113-115, 1998, 499-456.
10. Xu Yanzhong, Qiu Muqing, Qiu Sichou, Dai Ping, Hunag Hanrou y Cao Guangjun. Journal Physics, 5, 1995, 1491-1499.
11. Junichi Nagai, Solar Energy Materials and Solar Cells, 31, 1993, 291-299.
12. P. C. Yu, G. Nazri y C. M. Lampert. Solar Energy Materials, 16, 1987, 1-17.
13. C. M. Lampert, T. R. Omstead y P. C. Yu. Solar Energy Materials, 14, 1986, 161-174.
14. Nilgun Ozer y Carl M. Lampert. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54, 1998, 147-156.
15. Anoop Agrawal, John P. Cronin y Raymond Zhang. Solar Energy Materials and Solar Cells, 31, 1993, 9-21.
16. Toshiro Maruyama y Susumu Arai. Solar Energy Materials and Solar Cells, 30, 1993, 257-262.
17. Esteban Damián Avendaño Soto. Electrochromism in Nickel-based Oxides, 2004.
18. Jin-Kyu Kang y Shi-Woo Rhee. Thin Solid Films, 391, 2001, 57-61.
19. Yoshiyuki Sato, Masanori Ando y Kensuke Murai, Solid State Ionics, 113-115, 1998, 443-447.



20. E. L. Millar, R. E. Roceleau. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1995.
21. J. S. E. M. Svensson y C. G. Granqvist. *Applied Physics Letters*, 49, 1566 (1986).
22. J. D. E. Mc Intyre, W. F. Peak y G. P. Schwartz. *Electronic Materials Conference* (1979).
23. D. A. Corrigan y R. M. Bendert. *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 723 (1989).
24. D. A. Corrigan y R. M. Bendert. *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 1369 (1989).
25. Walter Estrada, Anne M. Andersson y Claes G. Granqvist. *Journal Applied Physics*, 64, 1988.
26. Shoji Yamada, Tatsuo Yoshioka y Masatoshi Miyashita. *Journal Applied Physics*, 63, 1988.
27. D. D. Ragan, P. Svedlindh y C. G. Granqvist. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54, 1998, 247-254.
28. J. S. E. M. Svensson y C. G. Granqvist. *Solar Energy Materials*, 16, 1987, 19-26.
29. Z. Crnjak Orel, M. G. Hutchins y G. Mc Meeking. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 30, 1993, 327-337.
30. S. H. Baeck, T. F. Jaramillo, C. Brandli y E. W. Mc Farland. *Journal Chemistry*, 4, 2002, 563-568.
31. C. G. Granqvist. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32, 1994, 369-382.
32. Carl M. Lampert. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32, 1994, 307-321.
33. Toivo Kodas, y Mark Hampden-Smith. *The Chemistry og Metal CVD*, 1994.
34. C. E. Morosazo. *Thin Films by Chemical Vapor Deposition*, 1990.
35. *Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C. Crecimiento de Cristales Artificiales y Minerales*.
- 36.