

30
49c
979
P.N.

095756

UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10117818

CENTRO DE INVESTIGACION Y ESTUDIOS AVANZADOS

DEL

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COLORACION DE MoO_3
POR DIFUSION DE ELECTRONES
Y ELECTROCROMISMO

T R A B A J O

Que para obtener el grado académico de

MAESTRO EN CIENCIAS

FISICA

P R E S E N T A

Orlando Zelaya Angel

MEXICO, D.F.

1979



CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL I. P. N.

APARTADO POSTAL 14-740

MEXICO 14, D. F.

CABLE: POLINVEST.

TRABAJO DE TOPICO ESPECIAL

Título: "Coloración de MoO_3 por difusión de electrones y electrocromismo"

Nombre del Estudiante: Orlando Zelaya Angel

Comité que acepta este tópicó:

Nombre:

Firma:

DR. CORNELIUS A. MENEZES

Cornelius Menezes

DR. ALFONSO LASTRAS

Alfonso

DR. MOORAD ALEXANIAN

Moorad Alexanian

Fecha: 21 DE FEBRERO DE 1979

LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO FUE POSIBLE GRACIAS
AL AUSPICIO DEL PROYECTO MULTINACIONAL DE FISICA DE LA
ORGANIZACION DE ESTADOS AMERICANOS, Y QUE PATROCINA EL
PROYECTO DE INVESTIGACION DE FISICA DEL ESTADO SOLIDO
EN LA UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Cornelius Menezes por su valiosa orientación y enseñanza en el desarrollo del tema y por sus atinados consejos en la realización experimental.

Al Dr. Feliciano Sánchez Sinencio por la selección del tema y sus invaluable discusiones para la comprensión del tema.

Al compañero M. en C. Mario Farías por su gran colaboración en la preparación de las películas utilizadas, y su gran ayuda en el análisis de los resultados.

A la Srita. Ma. Eugenia López y al Sr. Miguel A. Vega por su colaboración en la mecanografía y dibujos respectivamente, de este trabajo.

RESUMEN

Películas delgadas y amorfas de MoO_3 fueron coloreadas por inyección de electrones a partir de una fuente puntual, este proceso permitió medir el valor $D_e = (7.5 \pm 1.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ para el coeficiente de difusión de los electrones en el óxido. En el electrocromismo se produce a través de contactos adecuados, una doble inyección de carga (e^- y H^+) en la muestra; se midió la característica I-V y se encontró que el proceso obedece la ecuación de Buttler-Volmer de la electroquímica. La celda electrolítica construida para la coloración por electrocromismo tiene su propia fem, la cual fue caracterizada como una función del número de H^+ ($6 e^-$) inyectados. En el electrocromismo si la polaridad del campo se invierte, respecto a la polaridad de coloración, la película se blanquea por extracción de e^- y H^+ , se demuestra que el mecanismo dominante obedece la teoría de corrientes limitadas por carga espacial.

INDICE

	Pág.
I. INTRODUCCION	1
II. DETALLES EXPERIMENTALES	3
III. COLORACION DE PELICULAS DE MoO_3	8
IV. ELECTROCROMISMO EN PELICULAS DE MoO_3	13
V. COLORACION A BAJOS VOLTAJES	17
VI. BLANQUEAMIENTO DE PELICULAS DE MoO_3 COLOREADAS ELECTROQUIMICAMENTE	25
VII. CONCLUSIONES	30
REFERENCIAS	32

CAPITULO I

INTRODUCCION

El electrocromismo es una propiedad que poseen algunos materiales de cambiar su color con el paso de corriente eléctrica a través de ellos o por la aplicación de un campo eléctrico.¹ La coloración o introducción de bandas de absorción óptica en cristales o en películas delgadas, recientemente ha despertado el interés de muchos investigadores por su aplicación como indicadores digitales en la industria electrónica.^{1,2} El electrocromismo ha sido reportado en varios óxidos de metales de transición tales como WO_3 ,¹ MoO_3 ,² V_2O_5 ,² TiO_2 ³ y últimamente en películas de óxido de iridio.⁴

En este trabajo se ha estudiado: a.- El mecanismo del cambio de color mediante difusión de electrones desde un alambre metálico hacia una película amorfa de MoO_3 . b.- La dinámica del electrocromismo, esto es coloración y blanqueamiento de películas de MoO_3 .

Nuestros resultados de coloración en muestras de MoO_3 por difusión de electrones son consistentes con el modelo de difusión en una superficie plana infinita a partir de una fuente puntual que inyecta electrones a razón constante.⁵ Mostramos también que el proceso está asociado a la difusión de protones en el óxido

para dar lugar a la formación del bronce hidrógeno de molibdeno $H_xMoO_3^5$. El valor encontrado para el coeficiente de difusión de electrones en el MoO_3 amorfo es $D = 0.00075 \pm 0.00015 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$.

En el electrocromismo, contactos eléctricos aplicados adecuadamente al MoO_3 permitieron la respectiva inyección de protones y electrones en la muestra. La coloración se efectuó simultáneamente con la formación del bronce hidrógeno de molibdeno^{6,7} H_xMoO_3 , como resultado de la difusión de las partículas inyectadas en el MoO_3 . Encontramos que el principal mecanismo que limita la corriente en el proceso de coloración es, una barrera térmicamente activada para la transferencia de carga a través de la interfaz electrolito- MoO_3 . La corriente que atraviesa la barrera satisface la ecuación de Butler-Volmer de la electroquímica.^{6,8}

Para el electrocromismo a bajos voltajes, los resultados que obtuvimos son consistentes con el modelo⁹ que establece un grado máximo de coloración, debida al decrecimiento hasta cero de la diferencia de potencial a través de la interfaz MoO_3 -electrolito, a causa del cambio del potencial químico del hidrógeno en el H_xMoO_3 .

Por último, mencionamos la consistencia del proceso de blanqueamiento de la muestra, que se verifica al invertir la polaridad, respecto al caso de la coloración, con la teoría de corrientes limitadas por campo de carga espacial.¹⁰

CAPITULO II

DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas utilizadas en este trabajo fueron preparadas por evaporación de trióxido de molibdeno (MoO_3). Polvo "J.T. Baker" con 99.8% de pureza fue cristalizado dos veces mediante el proceso de sublimación¹¹ y luego pulverizado para evaporarlo. Esta preparación aumentó el grado de pureza del óxido. El MoO_3 en esas condiciones fue evaporado en botes de Mo o de Ta, calentados a una temperatura entre 900 y 1000 °C. La deposición se hizo sobre sustratos de vidrio Pyrex cubiertos con una capa conductora, transparente y delgada de óxido de estaño dopado con antimonio. El MoO_3 fue calentado a 500°C durante 4 minutos antes de permitir la deposición del mismo sobre el sustrato. Este tratamiento previo sirve para evaporar humedad y otras impurezas absorbidas por el material al contacto con la atmósfera. Los sustratos fueron mantenidos a temperatura ambiente.² La evaporación fue hecha en una evaporadora Balzers BA-510 a presiones menores de 10^{-6} Torr. La distancia entre el bote y el sustrato fue 35.5 cm. El espesor de las películas varió entre 0.5 y 2.0 μm ; la razón de deposición varió entre 25 y 100 $\text{Å}/\text{seg}$. El espesor de las películas y la razón de deposición se controlaron con un oscilador de cristal de cuarzo.

La deposición de la película conductora de SnO_2 que cubre el

sustrato de vidrio fue hecha como se indica a continuación:

a.- Los vidrios Pyrex fueron sumergidos en ácido crómico por un período de aproximadamente dos horas, en seguida fueron lavados con agua destilada y después pasados a una solución de líquido limpiador "Extran", dentro de la cual estuvieron sometidos a limpieza ultrasónica durante 2 minutos. Posteriormente se lavaron en agua destilada y luego se introdujeron en agua des-ionizada para una nueva limpieza ultrasónica de 5 minutos. Finalmente se secaron con aire filtrado a presión. b.- Los vidrios fueron colocados en un horno eléctrico de cavidad cúbica de ~ 12 cm por lado. La temperatura del horno se elevó a 400°C . La medición de la temperatura fue hecha con un termopar de cromel-alumel. A continuación pasaron vapores de SnCl_4 impurificado con SbCl_3 , por medio de un tubo de vidrio. Los vapores residuales fueron extraídos del horno mediante bombeo mecánico.

El SnCl_4 es un reactivo de rápida evaporación por lo que se hace necesario retardar el efecto disolviéndolo en HCl , si con esta medida el proceso se vuelve demasiado lento se agrega alcohol etílico para que actúe como moderador sobre el ácido. El pequeño porcentaje (0.01%) de SbCl_3 en la solución sirve para aumentar la conductividad de la capa. Los vapores son inyectados por el tubo mediante una suave corriente de aire que se hace pasar a través de la solución. En contacto con la superficie caliente del vidrio los vapores de SnCl_4 reaccionan con el agua del medio ambiente, produciendo una hidrólisis, la cual permite que se forme SnO_2 sobre el vidrio.¹² La reacción llevada a cabo es

la siguiente:



Las películas de SnO_2 así obtenidas resultaron ser transparentes e insolubles en ácidos, su espesor es del orden de $0.5 \mu\text{m}$ con una resistividad entre 10^{-1} y 10^{-3} ohm-cm.

Estas películas se utilizaron como contacto eléctrico en los experimentos de electrocromismo del MoO_3 . Este contacto sirve para la inyección (o extracción) de electrones durante la coloración (o durante el blanqueamiento). Para el otro electrodo de contacto se utilizó una solución electrolítica² de H_2SO_4 1 molar con 60% de glicerina. Este electrolito es el encargado de proveer la inyección de protones durante la coloración y de extraerlos durante el blanqueamiento. Los iones H^+ que penetran a la muestra son sustituidos por iones In^{3+} que se disuelven en la solución provenientes de una barra de indio sumergida en el electrolito, como se muestra en la Figura 1. La capa de SnO_2 y la punta de Indio sirven como contactos externos para cerrar el circuito.

En el experimento de coloración por difusión, se dispuso de un depósito cerrado y plano consistente de dos cajas "Petrie" de vidrio, una de las cuales fue perforada en el centro y soldada en su parte externa con un tubo hueco de vidrio de 1mm de diámetro interno y 2.5 cm de altura, ver Figura 2a; por este tubo se in-

trodujo una delgada barra de indio de ~ 0.25 mm de radio en la punta, para hacer contacto con la película de MoO_3 sumergida en el fondo de la solución electrolítica contenida en la otra caja. La película de MoO_3 fue depositada por evaporación, en las mismas condiciones arriba mencionadas, sobre vidrio Pyrex sin capa conductora. El área coloreada se midió utilizando papel milimétrico que se colocó debajo del depósito.

Para la medición de cambios de coloración (densidad óptica), se hace pasar un rayo de luz a través de la película de MoO_3 . La parte del haz incidente que atraviesa la muestra es detectada por un tubo fotomultiplicador RCA-7102, el cual amplifica la señal que es registrada en un servograficador Hewlett-Packard Mod. 7132A de dos canales. La fuente de alto voltaje utilizada para operar el fotomultiplicador es una fuente regulada Keithley Modelo 241, operada entre 800 y 1000 volts. El rango típico de respuesta del tubo fotomultiplicador está entre 0 y 1.5 volts. Este arreglo experimental permite la obtención de espectros de absorción entre 5500 y 12500 Å . La fuente de luz utilizada fue una lámpara de tungsteno (Silvania, 45 watts). El monocromador utilizado fue uno para alta intensidad marca Bausch & Lomb, con red de difracción útil entre 2800 y 18000 Å . Las densidades ópticas que el arreglo permite registrar están en el rango 0-3. Para la obtención de espectros de absorción entre los 4000 y 38000 Å fue utilizado un espectrofotómetro Beckman D-K2, el cual permite

la medición de densidades ópticas hasta un máximo de 2. Para la calibración de densidades ópticas medidas con el tubo fotomultiplicador fueron utilizados filtros Kodak Wratten Cat. No. 96.

La corriente de coloración y blanqueamiento fue medida con un electrómetro Keithley modelo 610-C y registrada en uno de los canales de un servograficador. Para la medición de cambios de coloración y obtención de espectros se tuvo la precaución de evitar cualquier otra luz que no proviniera del monocromador.

En algunas mediciones fue necesario conocer únicamente la diferencia de potencial en la interfaz MoO_3 -electrolito. Para tal fin se utilizó un electrodo de calomel, el cual tiene la ventaja de no ser polarizable y durante su operación no presenta ningún cambio en la diferencia de potencial en la interfaz calomel-electrolito.

Durante el curso de esta investigación encontramos que las películas de MoO_3 sin colorear se disuelven en el electrolito. Cuando las películas se colorean la razón de disolución disminuye en un factor 50. Por lo anterior la caracterización del electrocromismo fue hecha iniciando con películas coloreadas levemente mediante electrocromismo. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

CAPITULO III

COLORACION DE PELICULAS DE MoO_3 POR
DIFUSION DE ELECTRONES

Las películas amorfas⁷ de MoO_3 pueden ser coloreadas como se muestra en la Figura 2a. Cuando el extremo de la delgada barra de indio toca la superficie de la película, que se encuentra en contacto con una solución de H_2SO_4 y glicerina, aparece un círculo de coloración en la superficie del MoO_3 alrededor del punto de contacto, como se muestra en la Fig. 2b. El diámetro del círculo aumenta si el tiempo de contacto entre el indio y la película aumenta.

El espectro de absorción óptica de las películas coloreadas como se explicó antes, puede verse en la Fig. 3. La banda de absorción presenta un máximo en 8500 \AA .

Se midió la evolución del radio R del frente de coloración (Fig. 2b) en función del tiempo. La gráfica R vs t obtenida se muestra en la Figura 4a. En la Figura 4b se presenta la gráfica R vs $t^{1/2}$, notándose una dependencia lineal. Estas mediciones fueron hechas en cuatro películas de diferentes espesores, resultando en todos los casos aproximadamente la misma dependencia lineal.

Estos resultados experimentales se ajustan razonablemente bien con el modelo de difusión a partir de una fuente puntual constante en una superficie plana infinita. Si en forma semejante a lo hecho por Crandall y Faughnan⁵ para el caso del WO_3 , consideramos el alambre de indio como una fuente puntual de electrones a razón constante, y la película como una superficie bidimensional, entonces la concentración de electrones $C(r, t)$ al tiempo t y a una distancia r de la fuente obedece la relación¹³

$$C(r, t) = C'_0 \int_z^{\infty} \frac{e^{-Y}}{Y} dY \quad (3-1)$$

Donde C'_0 es una constante, y el límite inferior en la integral viene dado por

$$z = \frac{r^2}{4Dt} \quad (3-2)$$

Aquí D es el coeficiente de difusión de los electrones. Como se muestra en la Figura 4b, el frente de coloración es una región de concentración constante de electrones ya que se mueve de manera que R^2/t permanece constante.

A fin de determinar la concentración relativa de electrones en función de la distancia r , se midió la densidad óptica moviéndose radialmente desde la fuente hacia el frente de coloración.

Las mediciones fueron hechas cada 0.5 mm, usándose para ello una máscara con un orificio de aproximadamente 0.25 mm de diámetro. El resultado está mostrado en la Fig. 5. La densidad óptica es directamente proporcional a la concentración de centros de color, o lo que es lo mismo, a la de electrones; por consiguiente una escala de concentración relativa C/C_0 fue agregada a la gráfica.

Como en el frente de coloración $R^2 = m^2 t$, siendo m la pendiente de la recta de la Figura 4b, el conocimiento de Z permite la determinación de D si se utiliza (3-2).

La relación entre C/C_0 en la Figura 5 y la Ec. (3-1) está dada por

$$\frac{C}{C_0} = a \frac{C}{C_0} = a \int_Z^{\infty} \frac{e^{-Y}}{Y} dY = a E_1(Z) \quad (3-3)$$

Donde a es una constante. La ecuación (3-2) indica que para t constante, Z es proporcional a r^2 . Si el cociente del radio del frente de coloración (3mm) entre el radio 0.6 mm es 5 ($\frac{3\text{mm}}{0.6\text{mm}}$), entonces el cociente de los valores de Z para estos mismos radios es 25. En la Figura 5 se muestra el valor $\frac{C}{C_0} = 0.21$ para la concentración relativa en el frente de coloración y el valor $\frac{C}{C_0} = 1$ para el inicio de la misma (a 0.6 mm de radio).

Del análisis de la curva $E_1(z)$ vs z es posible determinar que el único par de puntos $[z_1, E_1(z_1)]$ y $[z_2, E_1(z_2)]$ que satisface las igualdades $z_1 = 25 z_2$ y $E_1(z_1) = 0.21 E_1(z_2)$ es:¹⁴ $[0.36, 0.78]$ y $[0.014, 3.70]$.

Con el valor $z_1 = 0.36$, el coeficiente de difusión de los electrones, tomando en cuenta los resultados de cuatro experimentos y haciendo análisis de mínimos cuadrados, es

$$D = 0.00075 \pm 0.00015 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

A fin de detallar el proceso de coloración por difusión de electrones es conveniente mencionar que la solución electrolítica que cubre la superficie del MoO_3 y que rodea la barra de indio, es la que provee de protones al óxido para neutralizar la carga espacial electrónica en su interior; permitiendo así que electrones adicionales entren desde el indio. La fuerza impulsora⁵ del proceso es química, es decir depende de la disolución del indio en el ácido para dar In^{3+} ; así, los electrones que quedan en la barra son libres de penetrar en la película, aunque los protones difundan más lentamente que los electrones en el MoO_3 , los protones solamente necesitan difundirse una pequeña distancia dentro del material; es entonces la difusión de electrones la que limita el progreso del frente de coloración. El valor del coeficiente de difusión de H^+ en monocristales de MoO_3 a temperatura ambiente es $D_p = 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{seg}$,¹¹ este valor es se-

mejante al obtenido en el trióxido de tungsteno amorfo.⁵ Es posible esperar que el coeficiente de difusión de protones en películas amorfas de MoO_3 sea del mismo orden de magnitud.

Debe notarse que siendo el MoO_3 soluble en ácidos¹⁵ y en agua⁷, se hizo necesario agregar una cierta cantidad de glicerina a la solución de H_2SO_4 . Con esto, conseguimos mantener por más tiempo la película en el ácido y hacer las observaciones. A pesar de tomar esta precaución, el frente de coloración durante el tiempo de medición, no alcanzó los bordes de la película (~ 1.2 cm a partir del centro). Conviene aclarar que la muestra una vez coloreada ya no es soluble en el electrolito utilizado.

CAPITULO IV

ELECTROCROMISMO EN PELICULAS AMORFAS DE MoO_3

Las películas amorfas de MoO_3 pueden ser coloreadas electroquímicamente si se disponen de modo conveniente contactos inyectoros de protones y electrones². En la Figura 1 mostramos un esquema del arreglo utilizado en la coloración. La capa de óxido de estaño sobre la cual se deposita la película de MoO_3 es transparente y sirve como inyector de electrones en el material. La solución electrolítica de H_2SO_4 diluido en agua y glicerina es el contacto inyector de protones. Si se aplica una diferencia de potencial (0-1.5 volts) estando la capa de óxido de estaño negativa respecto al electrodo de indio, la película de MoO_3 toma rápidamente una coloración azul; si se invierte la polaridad, la película se blanquea. La solución provee de iones hidrógeno a la muestra, estos iones son repuestos en el electrolito por iones In^{3+} que resultan de la disolución de la barra de indio en el ácido.⁶ La inyección doble asegura la neutralidad de la carga, la cual alcanza densidades del orden de 10^{22} cm^{-3} .

Es importante hacer notar que la fem que es intrínseca a la celda In-Electrolito- MoO_3 favorece la coloración. Esta fem disminuye cuando el MoO_3 se colorea. Cuando se desea blanquear el MoO_3 es necesario aplicar un voltaje opuesto en polaridad y mayor en magnitud al de la fem; en lo que sigue dentro de este capítulo el voltaje aplicado debe entenderse como la suma algebrai

ca de la fem de la celda y la de la fuente de poder externa. En el siguiente capítulo se analiza en detalle la fem intrínseca de la celda.

Cambiando la polaridad de los contactos repetidas veces, se puede colorear y blanquear la muestra por varios ciclos. En un experimento que realizamos se repitió dicho proceso 20 veces sin dañar la película usada y su aspecto daba indicación que pudo haberse continuado. En la figura 6 se muestra un ciclo de coloración y blanqueo de una película. En la Fig. 6a se puede observar el cambio en la densidad óptica (medido a 550 nm) de la muestra durante los dos procesos. En la Fig. 6b está graficada la corriente en función del tiempo. Nótese que el óxido inicialmente presentaba una densidad óptica de 0.1, esto significa que en el experimento se partió de una cierta coloración inicial que se le había hecho a la muestra.

La figura 6b indica que la carga removida durante el pulso de blanqueo es igual a la carga inyectada en el pulso de coloración, ya que las áreas son aproximadamente iguales.

En la Figura 7 se muestra la densidad óptica en función de la carga inyectada. Puede observarse que para cambios de coloración moderados, la densidad óptica de la película es directamente proporcional a la cantidad de carga inyectada durante el proceso de coloración. Si la coloración es muy intensa, la den-

alidad óptica ya no es directamente proporcional a la cantidad de carga medida en el proceso: tal situación es presentada en la Figura 8.

Este comportamiento posiblemente sea causado por electrones que se difunden por todo el volumen de la película, de manera que lleguen a atravesarla, estos electrones pueden combinarse con los iones H^+ en la interfaz del electrolito, formar átomos de hidrógeno, y posteriormente, moléculas de gas¹ H_2 , las cuales son estables e incluso pueden abandonar la solución electrolítica. Este problema hace necesario que para coloraciones muy intensas, la medida de la carga que se utiliza en la formación de centros de color se haga por medio de la densidad óptica.

En la Fig. 9 se muestra la característica J-V obtenida durante el proceso de coloración. Si se considera que la capa conductora de óxido de estaño hace un contacto óhmico con el material, el mecanismo que puede limitar la corriente de coloración es una barrera en el contacto inyector de protones⁶, o sea en la interfaz MoO_3 -Electrolito.

La barrera en la interfaz entre una solución electrolítica y un electrodo es bien conocida en la electroquímica, siendo la expresión que da la corriente a través de ella la llamada ecuación de Buttler-Volmer⁸

$$J_P = J_O \left[e^{\frac{(1-\beta)e\eta}{kT}} - e^{-\frac{\beta e\eta}{kT}} \right] \quad (4-1)$$

Aquí, J_P es la densidad de corriente de protones a través de la interfaz, J_O la densidad de corriente de intercambio, la cual fluye en ambas direcciones, β el llamado factor de simetría y η el sobrepotencial, que es la caída de potencial a través de la interfaz. Esta ecuación es correcta siempre que las concentraciones de carga en los dos planos cargados con signos opuestos que surgen en la interfaz, permanezcan constantes.

El ajuste de la ecuación (4-1) con el resultado experimental es razonablemente bueno para valores de $\beta = 0.78$ y de $J_O = 4.5 \times 10^{-6}$ amp. cm^{-2} .

El espectro de absorción de la película coloreada presenta una banda de absorción óptica centrada en 850 nm, como está mostrado en la Figura 10; este espectro está de acuerdo con el resultado para películas de MoO_3 coloreadas electroquímicamente.² Es importante señalar que las películas una vez coloreadas presentaron un gran aumento en su conductividad. La resistividad eléctrica entre la capa de SnO_2 y la superficie exterior de la película antes de la coloración fue $\rho > 10^{13}$ ohms-cm. En películas donde la densidad óptica es de 1.0 la resistividad es $\rho \sim 10^7$ ohms-cm.

CAPITULO V

COLORACION A BAJOS VOLTAJES

La celda electrolítica mostrada en la Figura 1 tiene la estructura $\text{Cu/In/H}_2\text{SO}_4 + \text{glic./HxMoO}_3/\text{SnO}_2/\text{Cu}$; Cu representa las terminales externas; esta celda posee su propia fuerza electromotriz. Cuando el circuito se cierra, la diferencia de potencial entre el indio y la capa de óxido de estaño tiene la polaridad dispuesta de modo que la película se colorea. En la Figura 11a se indica la forma en que los electrones libres pasan del indio al SnO_2 y posteriormente al MoO_3 . La fuerza electromotriz proviene de las diferencias de potencial entre el electrolito y los electrodos, y las diferencias de potencial de contacto en las otras uniones.⁸ Para la medición de la fem de interés, se usó el arreglo mostrado en la Figura 11b. Mediante el uso de electrodo de calomel es posible medir únicamente el sobrepotencial n en la doble capa cargada MoO_3 -Electrolito. Para controlar esta fem se hace necesario colocar una fuente regulada de voltaje (o una batería) en serie con la celda. Para evitar la electrólisis del agua, que conduce a una corriente extra, el potencial total aplicado no debe exceder 1.67 volts.¹

Si se inicia el proceso de electrocoloración en una película, con un cierto valor de voltaje aplicado, resulta que el voltaje medido con el electrodo de calomel no permanece constante. Lo

anterior se debe a que el potencial químico de la película de MoO_3 cambia a medida que se está transformando en el bronce hidrógeno de molibdeno H_xMoO_3 ; esto se manifiesta externamente en un cambio de la fuerza electromotriz que proviene de la interfaz electrolito- H_xMoO_3 . Midiendo este efecto encontramos que los cambios de la fuerza electromotriz producidos por el cambio del potencial químico del hidrógeno en el H_xMoO_3 son una función del parámetro x , ($x = \text{iones H}^+/\text{átomos de Mo}$).

Cerrando el interruptor por un instante, Figura 11b, se obtiene un bronce H_xMoO_3 de pequeño valor de x , el cual es determinado por la cantidad de carga que fluye durante la coloración a través de la expresión⁹ $x = q/\rho ev$, donde q es la carga inyectada; ρ la densidad numérica de átomos de Mo; e , la carga electrónica y v , el volumen de la película. El valor de x fue obtenido de la medición de la densidad óptica en 550 nm.

El voltaje entre el óxido de estaño y el electrodo de calomel se midió una vez que fue abierto el interruptor; este proceso se llevó a cabo cada vez que un Δx era introducido. Debido a que la difusión de H^+ en el MoO_3 es en cierto modo lenta, hubo que esperar suficiente tiempo para que se distribuyera uniformemente en todo el volumen de la película y su potencial químico llegara al equilibrio, para lo cual se esperaba que la fuerza electromotriz que se estaba midiendo llegara a un punto de saturación. Al

voltaje medido en cada inyección de H^+ , fue necesario sumarle + 0.242 volts¹⁶, que es el potencial del electrodo de calomel respecto a la escala standard del hidrógeno (actividad del H^+ en la solución) y así referir la fem del hidrógeno en el H_xMoO_3 a la misma escala.

En la mayoría de los casos no fue posible medir la fuerza electromotriz, debido al hecho que las películas no alcanzan rápidamente el potencial químico de equilibrio después del corto período de coloración. Mientras se espera la saturación, puede acontecer que la muestra comience a blanquearse y entonces ya no es posible saber con certeza a que valor de x corresponde tal valor de la fem. Cabe señalar que este fenómeno se observa solamente para valores de x pequeños ($\lesssim 0.05$); para x mayor, el potencial químico siempre tarda en equilibrarse, pero la coloración de la muestra se conserva estable. El blanqueamiento sin campo aplicado, mencionado arriba, solo es explicable si la película se disuelve lentamente para ese rango de valores de x . Un tiempo típico de espera para la saturación, en el rango de x grande ($\gtrsim 0.09$) es 40 minutos.

La Figura 12 muestra los resultados de un experimento en que el potencial de equilibrio se alcanzó de manera relativamente rápida para x pequeño y el blanqueamiento no fue tan marcado como en los otros casos. Se puede observar que la fuerza electromotriz (referida a la escala standard del hidrógeno) que presenta la celda, disminuye a medida que aumenta el parámetro x . La

curva mostrada es semejante a la observada en WO_3 .⁹ La fuerza electromotriz en el caso de componentes no estequiométricas está dada por⁹

$$\epsilon = A + Bx - nkT/e \ln \frac{x}{1-x} \quad (5-1)$$

aquí ϵ es la fuerza electromotriz, A y B son parámetros ajustables. Esta ecuación es derivada a partir del cambio en el potencial químico del material; el término constante, y el lineal en x, provienen del cambio de energía de la red respecto a la adición de hidrógeno; el término logarítmico resulta de la entropía de mezcla cuando protones y electrones son agregados al sólido; n es un parámetro que puede tomar los valores 1 ó 2, según haya o no correlación espacial entre los electrones y los protones dentro de la película.

En el caso del MoO_3 , los resultados se ajustaron razonablemente dentro del error experimental a la ecuación (5-1), para valores de los parámetros $A = -0.31$, $B = -0.143$ y $n = 1$.

Sea ahora el caso de una celda con muestra de cierta coloración inicial (x_0) y fem $\epsilon(x_0)$. Si se aplica mediante una batería una fem (V_{BAT}), igual en magnitud pero de polaridad opuesta, la d.d.p. resultante en los extremos de la celda es nula, i.e. $\epsilon(x_0) - V_{\text{BAT}} = 0$; si en forma repentina el voltaje de la batería es disminuído ligeramente hasta el valor V'_{BAT} ,

el proceso de coloración comienza. Es de esperarse que, debido a que la fem de la celda $\epsilon(x)$ disminuye cuando el parámetro x aumenta, se llegue a un instante en que el proceso de coloración se suspende. Al final de este proceso el parámetro x tendrá un valor máximo x_m . Si despreciamos las caídas de potencial a través del electrolito y de la película de MoO_3 ; el sobrepotencial η de la ecuación (4-1) vendrá expresado por

$$\eta = \eta_0 - \Delta\epsilon(x) = \eta_0 - [\epsilon(x_0) - \epsilon(x)] \quad (5-2)$$

donde $\Delta\epsilon(x)$ es el cambio dado en la fem de la celda electrofítica a medida que el MoO_3 se colorea y $\eta_0 = \epsilon(x_0) - V'_{\text{BAT}}$ como para x_m , $\eta = 0$ se obtiene que para cualquier tiempo, t

$$\eta = \epsilon(x) - \epsilon(x_m) \quad (5-3)$$

y de (5-1)

$$\eta(x) = 0.143 (x_m - x) + \frac{KT}{e} \ln \frac{x_m}{x} \frac{1-x}{1-x_m} \quad (5-4)$$

Como $dx/dt = J_p/\rho_{el}$, de la ecuación de Buttler-Volmer (4-1) y de la ecuación (5-4) se sigue que

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_m}{2\tau_0} \left[\frac{x}{x_m} \right]^\beta c^\beta \left[\frac{x_m}{x} c^{-1} - 1 \right] \quad (5-5)$$

Donde ρ es la densidad numérica de átomos de Mo, e la carga electrónica, l el espesor de la película,

$$\tau_0 = \frac{\rho e x_m l}{2J_0} \quad \text{y} \quad C = \frac{1-x_m}{1-x} e^{-0.143e(x_m-x)/kT}$$

Para cambios pequeños en x , $C \sim 1$. Como fue visto en el Capítulo IV, $\beta = 0.78$ y para la solución de (5-5) haremos la aproximación $\beta = 0.75$. De lo anterior se sigue que

$$4 \int_{(x_0/x_m)^{1/4}}^{(x/x_m)^{1/4}} \frac{y^4 dy}{1-y^4} = \int_0^t \frac{dt}{2\tau_0} \quad (5-6)$$

Y de aquí se obtiene

$$t = 4\tau_0 \left\{ -2(x/x_m)^{1/4} + 2\left(\frac{x_0}{x_m}\right)^{1/4} + \frac{1}{2} \ln \frac{(x_m^{1/4} + x^{1/4})(x_m^{1/4} - x_0^{1/4})}{(x_m^{1/4} - x^{1/4})(x_m^{1/4} + x_0^{1/4})} \right. \\ \left. + \tan^{-1}(x^{1/4}/x_m^{1/4}) - \tan^{-1}(x_0^{1/4}/x_m^{1/4}) \right\} \quad (5-7)$$

También se tiene de (5-5) que, para cambios pequeños en x ,

la densidad de corriente en la interfaz electrolito-MoO₃ queda expresada por

$$J_P = \frac{\rho e l x_m}{2\tau_0} \left(\frac{x}{x_m} \right)^{0.75} \left[\frac{x_m}{x} - 1 \right] \quad (5-8)$$

La Figura 13 muestra el comportamiento de x vs t para $\eta_0 = 0.023$ volts, se puede ver que para valores grandes de t se llega al valor máximo x_m . La ecuación (5-7) se ajusta razonablemente bien a los resultados experimentales para tiempos mayores que 5 minutos. El valor encontrado para τ_0 fue de 10 minutos.

En esta muestra la relación de señal a ruido fue muy pequeña, lo que imposibilitó la medición de la corriente eléctrica en función del tiempo.

En la Figura 14 se presenta la gráfica x vs t , obtenida en un experimento de coloración con $\eta_0 = 0.065$ volts. La película utilizada tuvo un espesor de $1.2 \mu\text{m}$ y $\sim 1.8 \text{ cm}^2$ de área. Extrapolando en la curva se puede apreciar $x_m = 0.095$, este dato junto con $x_0 = 0.021$, permitieron trazar la curva teórica representada por la ecuación (5-7) y tal como se muestra en Figura 14, se ajusta bastante bien al resultado experimental para un valor de $\tau_0 = 49.6$ min.

Si mediante la ecuación (5-7) se encuentra el tiempo t correspondiente a cada valor de x , es posible analizar el resultado experimental de J_p vs t . El resultado es mostrado en la Figura 15, donde $I = J_p \cdot A$ y $A = 1.8 \text{ cm}^2$. Nótese que el resultado del ajuste de la ecuación (5-8) es bueno excepto en los primeros instantes de la coloración donde posiblemente la disolución de la película juegue un papel relevante. Para tiempos mayores la estabilidad de la película aumenta y el resultado experimental es más confiable.

Es importante señalar que el parámetro τ_0 indica en forma aproximada el tiempo en el cual la corriente de coloración ha disminuido e^{-1} veces su valor inicial, y que el grado de coloración (parámetro x) se ha elevado de cero a la fracción $(1 - e^{-1})$ de su valor final x_m .

CAPITULO VI

BLANQUEAMIENTO DE PELICULAS DE MoO_3

COLOREADAS ELECTROQUIMICAMENTE

En el blanqueamiento, la capa de óxido de estaño debe estar positivamente cargada respecto a la barra de indio. En esta condición, los electrones son retirados de la película a través del SnO_2 , y los iones H^+ por la interfaz electrolito- MoO_3 . Es interesante mostrar ahora que en el blanqueamiento no es la barrera en la interfaz electrolito- MoO_3 la que domina el proceso; el comportamiento está regido por la teoría de corrientes limitadas por carga espacial.

Una película de MoO_3 con una previa coloración, es decir H_xMoO_3 con un valor inicial en x , y con sus electrones y protones distribuidos en el volumen, será el punto de partida para la coloración y el punto final para el blanqueamiento. Si a partir de esa referencia se colorea la película, supondremos que el exceso de protones y electrones inyectados se distribuye en toda la muestra formando un plasma neutro superpuesto al ya existente.

Al instante de cerrar el circuito, con la polaridad adecuada para que el blanqueamiento se inicie, en la región de la película de MoO_3 adyacente al electrolito habrá una corriente

constituida únicamente por protones que pasan de la muestra al ácido, y en la región adyacente al SnO_2 la corriente será exclusivamente de electrones. Es de esperar que debido a que $\mu_p \ll \mu_e$, sea la corriente de H^+ la que domine la dinámica de blanqueamiento.¹⁰

La Figura 16a muestra el plasma neutro total en la película antes de aplicar el campo para blanquear. El campo es aplicado en $t = 0$, los electrones se mueven hacia la capa de SnO_2 , y los protones hacia el electrolito, como se aprecia en la Figura 16b. En ella, se han distinguido tres regiones que aparecen por el movimiento de la carga y que tomando como origen la interfaz ácido- MoO_3 , son: Región I $0 < x < x_1(t)$, Región II $x_1(t) < x < x_2(t)$ y Región III $x_2(t) < x < \ell$; siendo ℓ el espesor de la película. Como fue mencionado antes, se tendrá la Región I libre de electrones y con una corriente pura de protones, la Región II un plasma neutro y la Región III libre de protones con una corriente neta de electrones. Los anchos de estas regiones son funciones del tiempo, el cual al aumentar, hace que las regiones I y III crezcan y que la Región II disminuya, significando esto que $x_1(t)$ aumenta y que $x_2(t)$ disminuye.

Como discutimos en el Capítulo III, el coeficiente de difusión de los electrones es mucho mayor que el de protones; esto implica que las respectivas movilidades guardan la misma relación¹⁷,

por esta razón, si se denomina V_I , V_{II} , V_{III} las caídas de potencial en cada una de las regiones, se tendrá que $V_I \gg V_{II}$ y $V_I \gg V_{III}$; de esta manera se hace la aproximación de que todo el voltaje aplicado cae en la Región I

Si en la Región I se tiene una corriente limitada por carga espacial, debe satisfacerse que¹⁸

$$J(t) = K\epsilon_0 \mu_P \frac{V^2}{x_1^3(t)} \quad (6-1)$$

Donde $K = 18 \pm 1^{19}$ y $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ coul²/Nm². Como la carga fluye del plasma neutro la Región II se hace cada vez más angosta, así la carga extraída en un tiempo dt es:

$$dQ = J(t)dt = P'dx_1 \quad (6-2)$$

Aquí $P' = P_0 + P$, es la densidad total de protones en la Región II, P_0 es la densidad inicial y P es la densidad inyectada posteriormente; dx_1 es la distancia que se mueve x_1 en el tiempo dt . Por consiguiente, de la Ec. (6-1) y de la Ec. (6-2) se obtiene después de integrar

$$x_1^4(t) = \frac{4K\epsilon_0\mu_P}{P'} V^2 t \quad (6-3)$$

En donde hemos considerado que en $t = 0$, $x_1 = 0$, y no hemos

tomando en cuenta efectos transitorios de capacitancia. De la Ec. (6-1) y la Ec. (6-3) se sigue que

$$J(t) = (P'^3 K \epsilon_0 \mu_p)^{1/4} V^{1/2} (4t)^{-3/4} \quad (6-4)$$

En la Figura 17 se muestra Log I vs Log V, con los valores obtenidos de un experimento en que se blanqueó parcialmente una muestra. Como se puede observar en la gráfica la pendiente es 1/2, lo cual es consistente con lo estimado en la Ec. (6-4), el área que relaciona J e I es constante. Para la realización de este experimento la película fue coloreada hasta aumentar la densidad de protones en un valor P, a continuación se blanqueó a voltaje constante hasta que la densidad de protones regresara a P₀. Se repitió este proceso para varios voltajes de blanqueamiento; se obtuvo el valor de la corriente graficado en la Figura 17 para un mismo t.

La Figura 18 muestra Log I vs Log t para un voltaje constante de 1.1 volt. Se obtuvo una pendiente de -3/4, valor que está de acuerdo con la Ec. (6-4).

Es interesante hacer notar que si para V y t constantes se grafica Log I vs Log P' (P' = P₀ + P) no se obtiene el exponente 3/4 que señala la Ec. (6-4). Sin embargo este exponente es obtenido cuando se grafica Log I vs Log P; este resultado es mostrado en la Figura 19, donde en realidad el exponente es 0.72 ± 0.04. El comportamiento parece indicar que el plasma neutro

en exceso P , se mueve de modo independiente respecto al P_0 inicial. Esta situación obliga a modificar la ecuación (6-4) sustituyendo P' por P .

Con la modificación anterior, el plasma neutro que se presenta en la Figura 16, es el de exceso P , y se toma el inicial P_0 como fijo en el volumen de la película. En estas condiciones, podemos deducir a partir de la Ec. (6-3) que el tiempo total t_T para extraer toda la carga doble en exceso es

$$t_T = \frac{x_1^4(t_T)P}{4K\epsilon_0\mu_P V^2} \quad (6-5)$$

La Figura 20 muestra la gráfica $\text{Log } t_T$ vs $\text{Log } P$, donde P está en unidades arbitrarias. La pendiente resultó ser 1, lo que es consistente con la Ec. (6-5). Lo anterior viene a reforzar la suposición que el movimiento del plasma neutro en exceso es independiente del inicial en la muestra. Experimentalmente P_0 es aproximadamente un orden de magnitud mayor que P .

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo pueden ser resumidas a través de las siguientes contribuciones originales de la presente tesis:

- 1.- La difusión de electrones en MoO_3 puede ser explicada mediante un modelo de difusión donde la fuente es puntual.
- 2.- Se midió el coeficiente de difusión de electrones en MoO_3 obteniéndose el valor $D_e = 0.00075 \pm 0.00015$ cm^2/seg .
- 3.- La característica I-V obtenida durante la coloración de MoO_3 puede ser explicada mediante la ecuación de Buttler-Volmer de la electroquímica.
- 4.- Se demuestra que el contacto eléctrico entre SnO_2 y MoO_3 es óhmico.
- 5.- Se caracterizó la fuerza electromotriz presente en celdas In-electrolito- MoO_3 en función del parámetro de sub-estequiometría del óxido.

- 6.- Se determinó el grado de coloración del MoO_3 para pequeños voltajes aplicados, a través del parámetro de sub-estequiometría.

- 7.- Se demuestra que el proceso de blanqueamiento de películas de MoO_3 puede ser explicado por la teoría de corrientes limitadas por carga espacial.

REFERENCIAS

1. B.W. Faughnan, R.S. Crandall y P.M. Heyman. R.C.A. Review 36, 177 (1975).
2. R.J. Colton, A.M. Guzmán y J.W. Rabalais. J. Appl. Phys. 49, 409 (1978).
3. E. Inoue, H. Kokado y A. Izawa. Oyo Butsuri 43, 54 (1974).
4. S. Gottesfeld y J.D.E. McIntyre, Appl. Phys. Lett. 33, 208 (1978).
5. R.S. Crandall y B.W. Faughnan. Appl. Phys. Lett. 26, 120 (1975).
6. R.S. Crandall y B.W. Faughnan. Appl. Phys. Lett. 28, 95 (1976).
7. T.C. Arnoldussen. J. Electrochem. Soc. 123, 527 (1976).
8. J.G.M. Bockris y A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Plenum/Roseltor, Capítulos 7 y 8 (1970).
9. R.S. Crandall, P.J. Wojtowicz y B.W. Faughnan. Sol. St. Com. 18, 1409 (1976).
10. B.W. Faughnan, R.S. Crandall y M.A. Lampert. Appl. Phys. Lett. 27, 275 (1975).
11. J.L. Peña, Tesis doctoral no publicada.
12. J.A. Aboaf, V.C. Marcotte y N.J. Chou. J. Electrochem. Soc. 120, 701 (1973).
13. H.S. Carslaw y D.L. Staebler, "Conduction of Heat in Solids" p. 261, Oxford (1959).

14. M. Abramowitz y I.A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions" p. 229, Dover Pub. (1970).
15. G.V. Samsonov, "The Oxide Handbook". IFI/Plenum (1973).
16. E.C. Potter, "Electrochemistry", p. 112 Cleaver-Hume Press, London.
17. J.P. McKelvey, "Solid State and Semiconductor Physics", Harper & Row Pub. p. 234 (1966).
18. R. Williams, "Física de Aislantes" Edit. Trillas p. 36 (1974).
19. S.K. Deb. Proc. Roy. Soc. London A 304, 211 (1968).

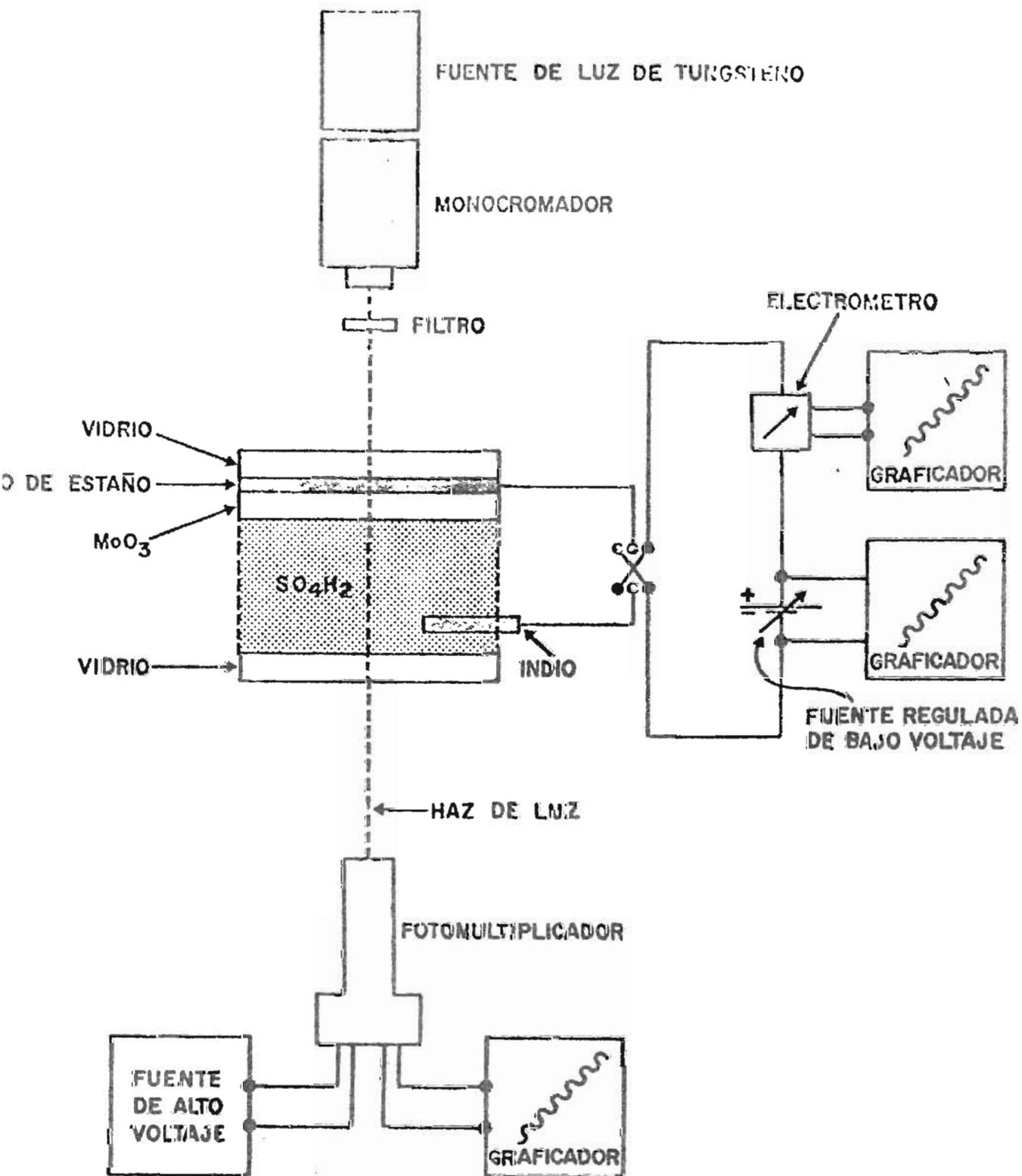


Figura 1. Arreglo experimental para colorear por electrocromismo.

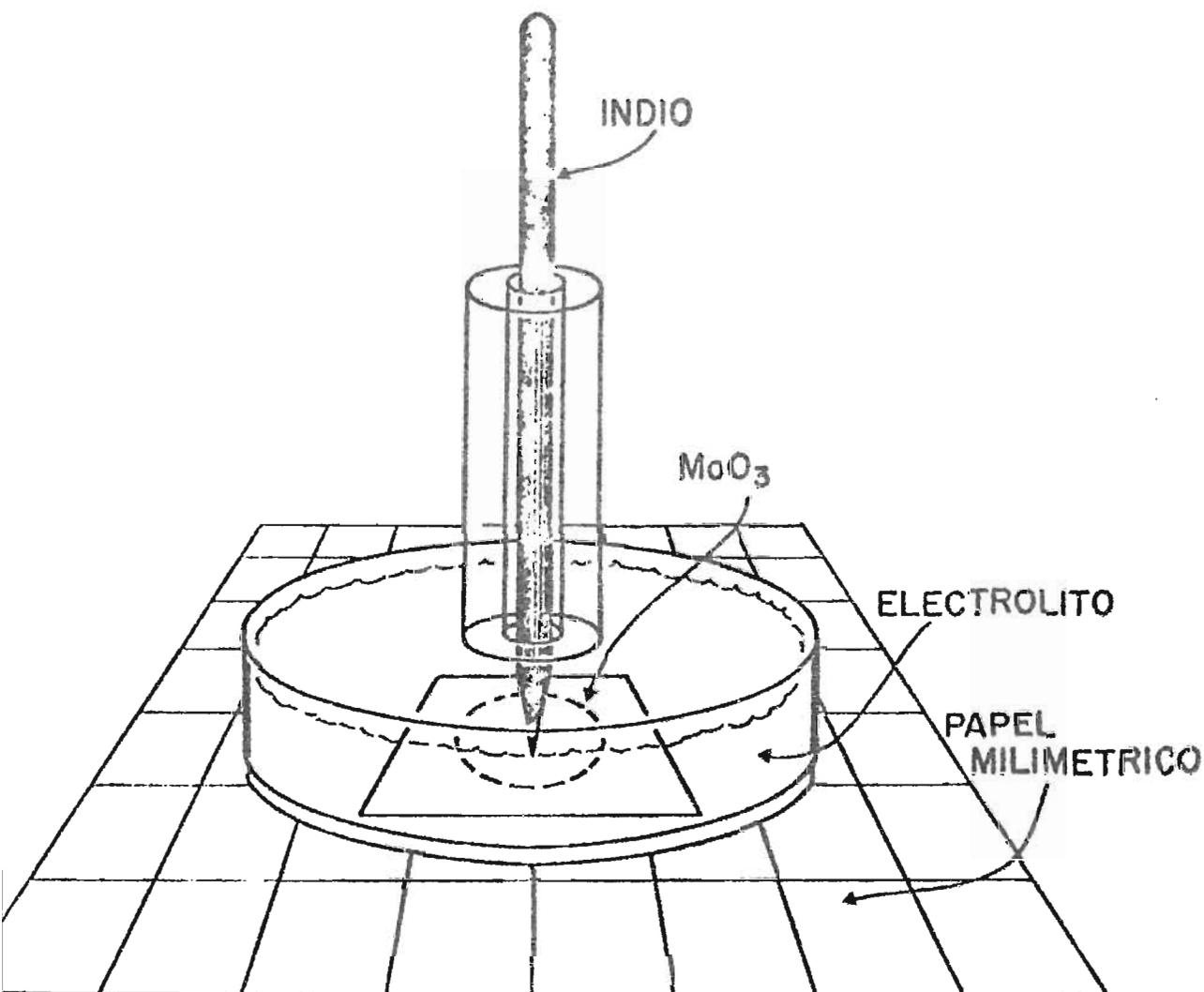


Figura 2. (a) Procedimiento para la coloración por difusión.



(b) Región de coloración de una muestra después de un cierto tiempo de la difusión de los electrones.

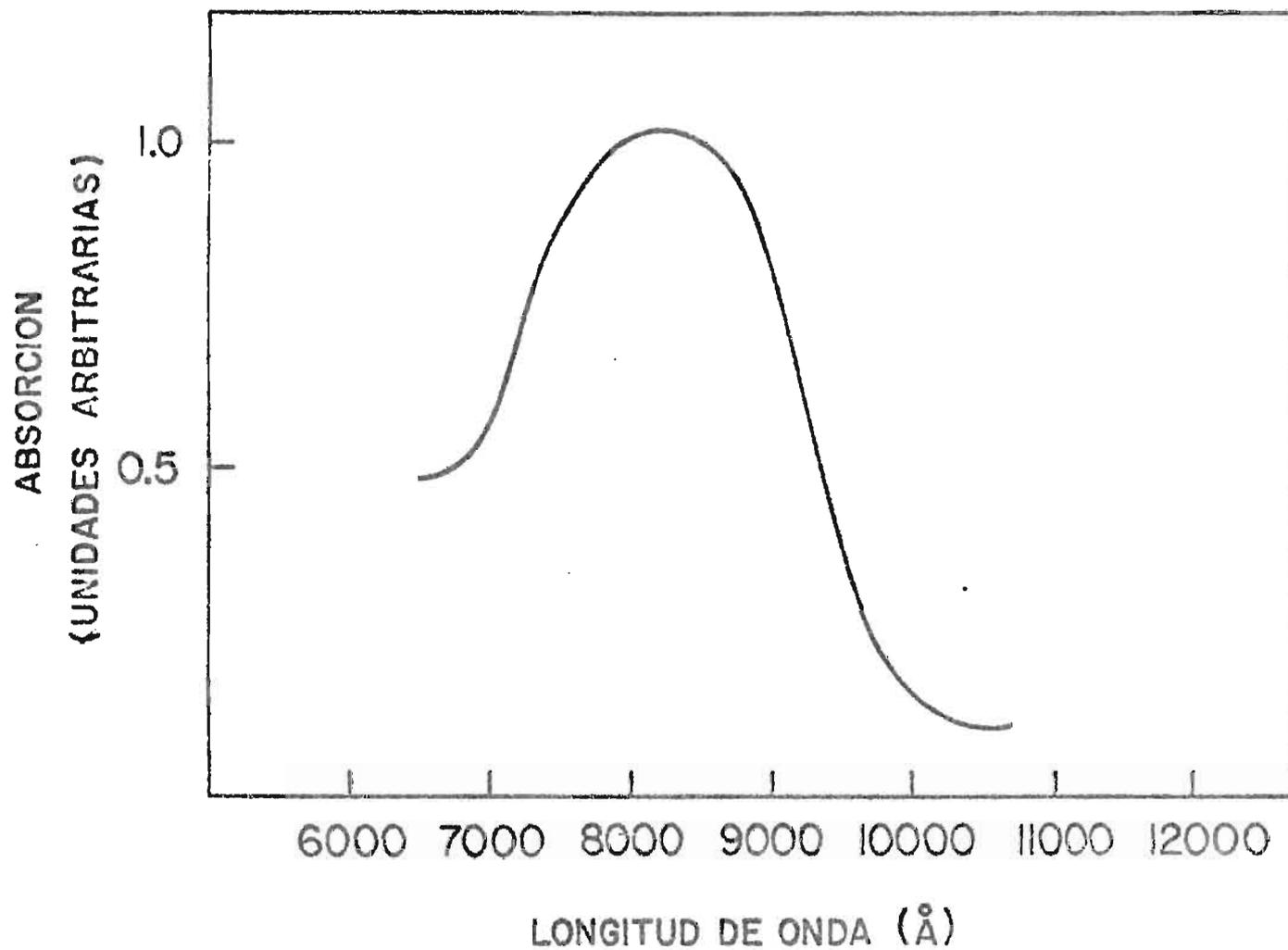


Figura 3. Espectro de absorción óptica de una película coloreada por difusión. Este espectro fue obtenido utilizando el tubo fotomultiplicador.

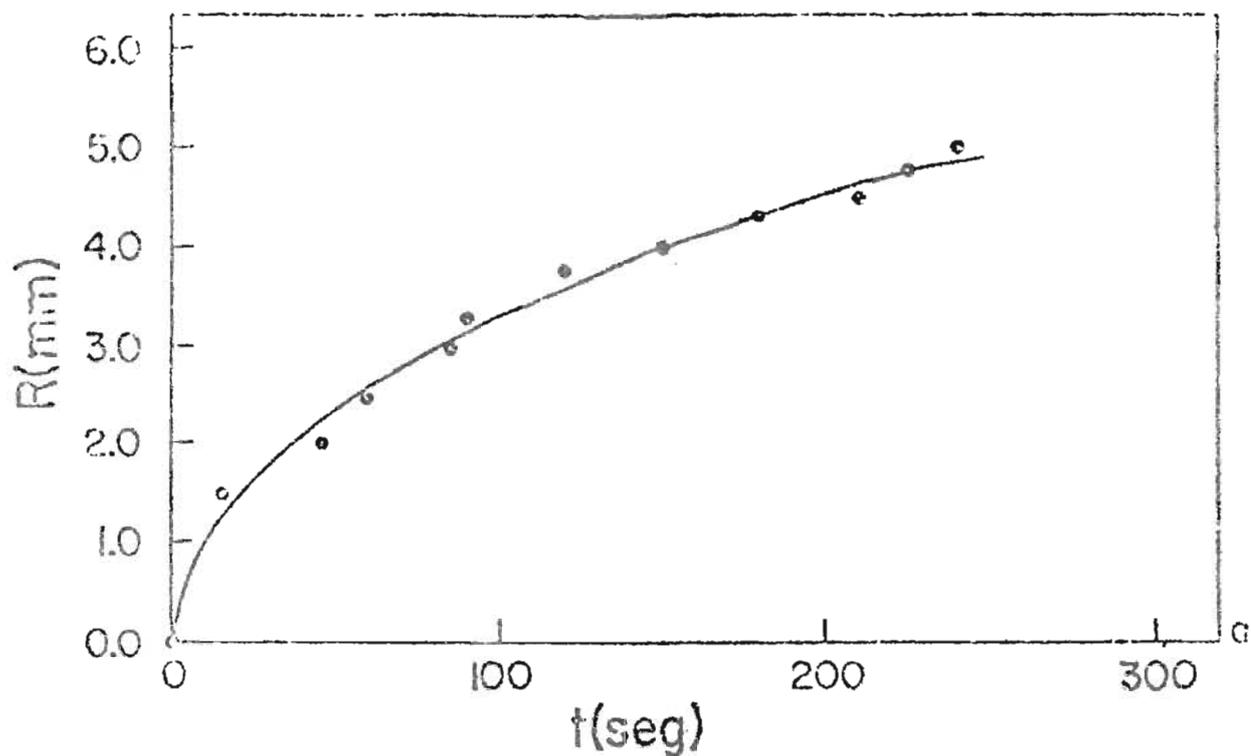
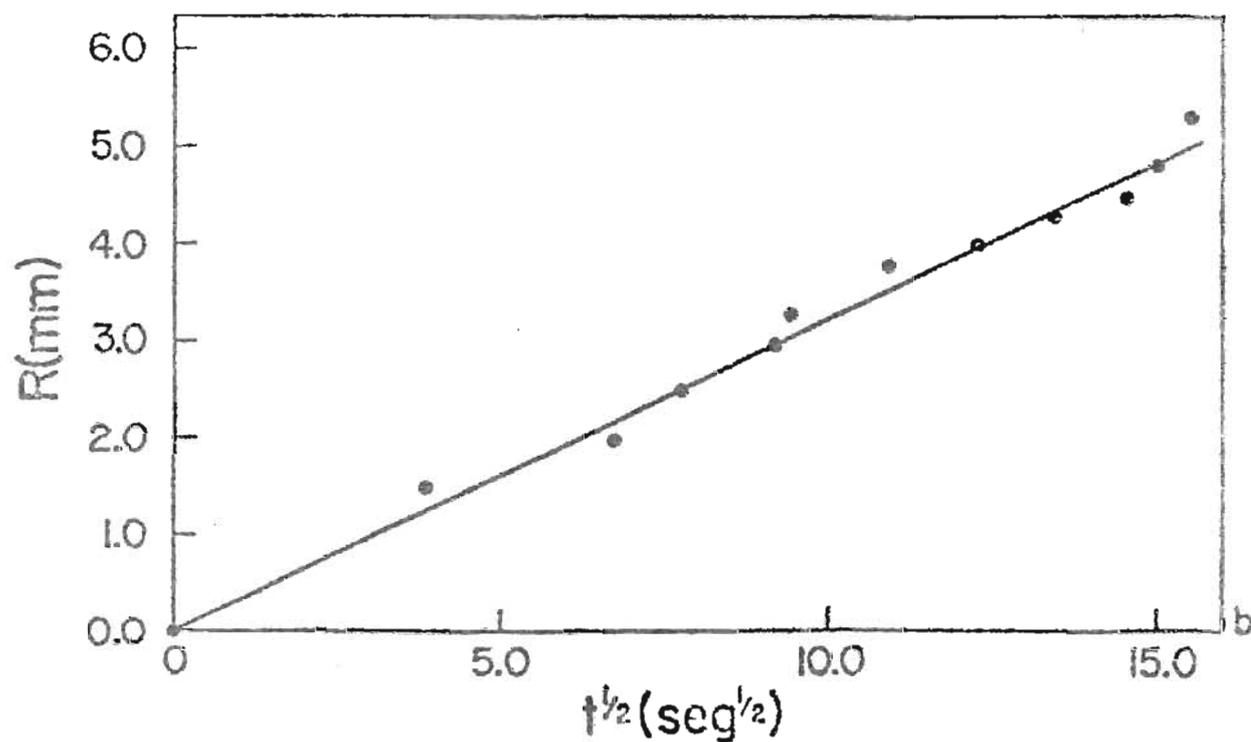


Figura 4. (a) Radio del frente de coloración R en función del tiempo, tomando en cuenta que a $t = 0$, $R = 0$.



(b) Radio del frente de coloración R en función de la raíz cuadrada del tiempo.

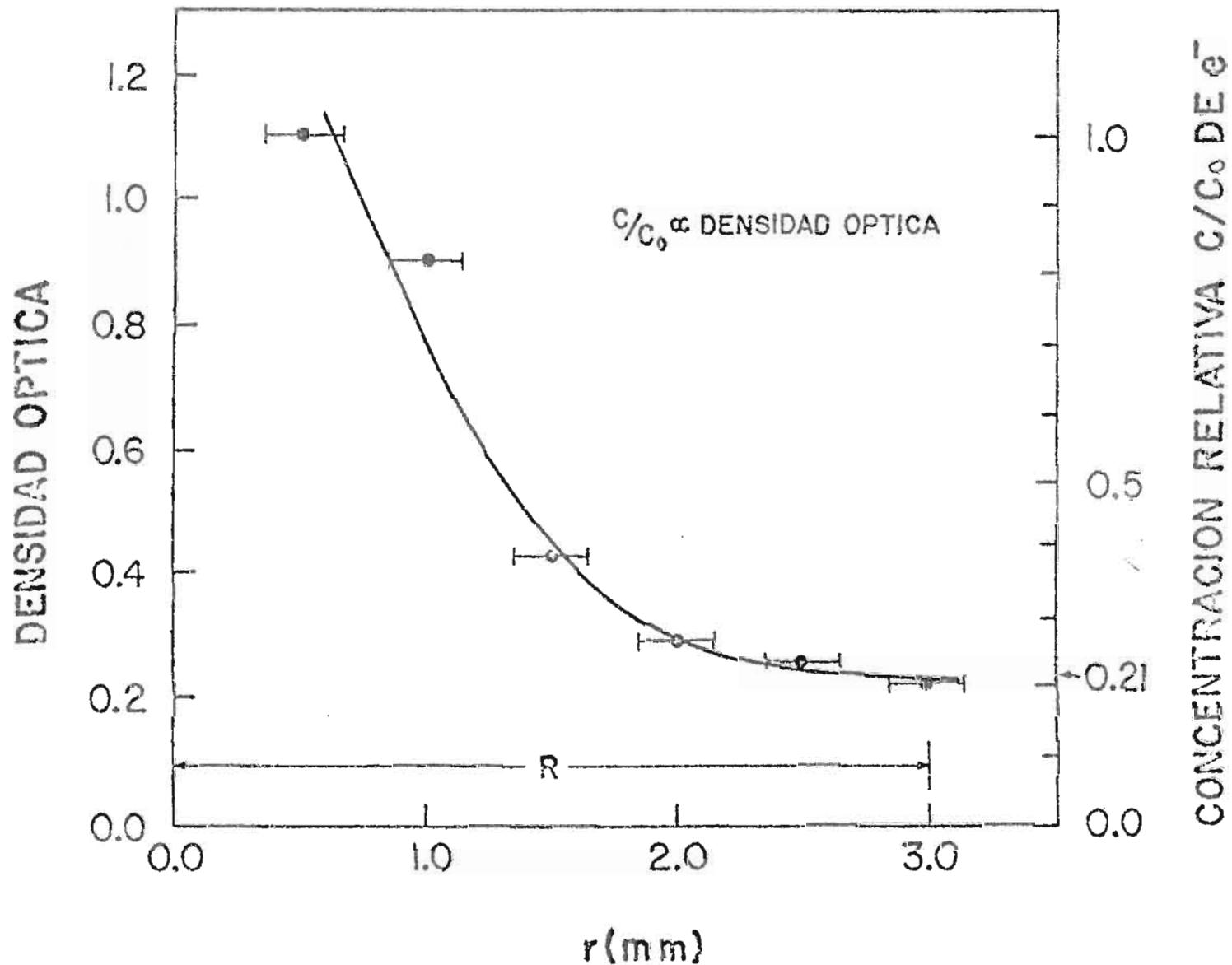


Figura 5. Densidad óptica de la muestra (concentración relativa) en función del radio de la zona de coloración. R denota el radio del frente de coloración en el instante de suspender el experimento.

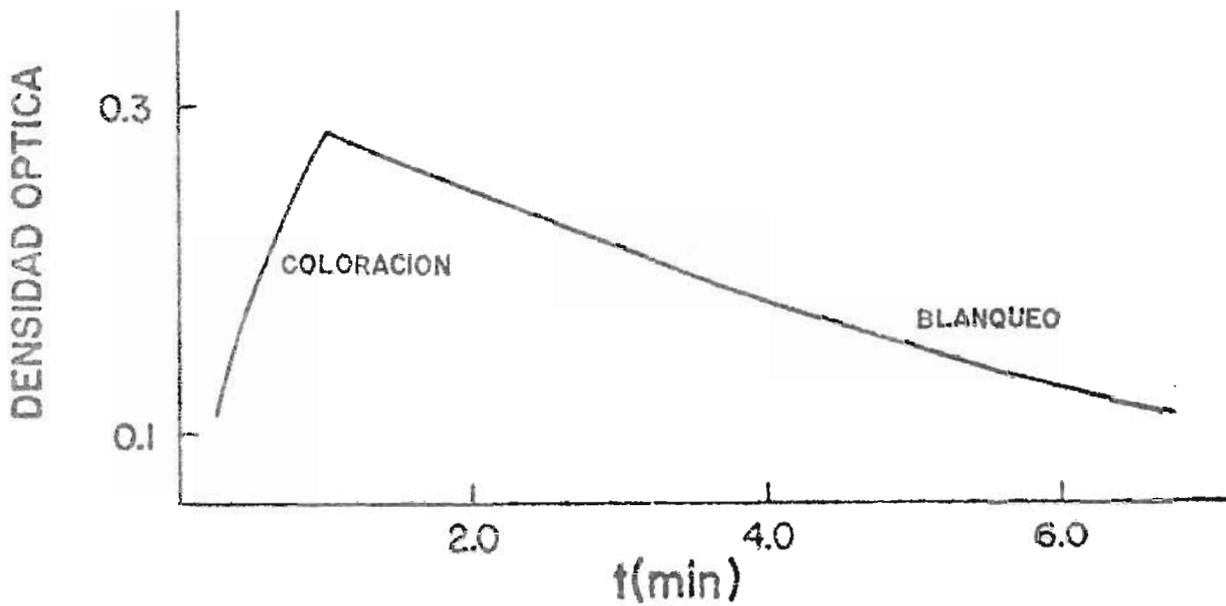
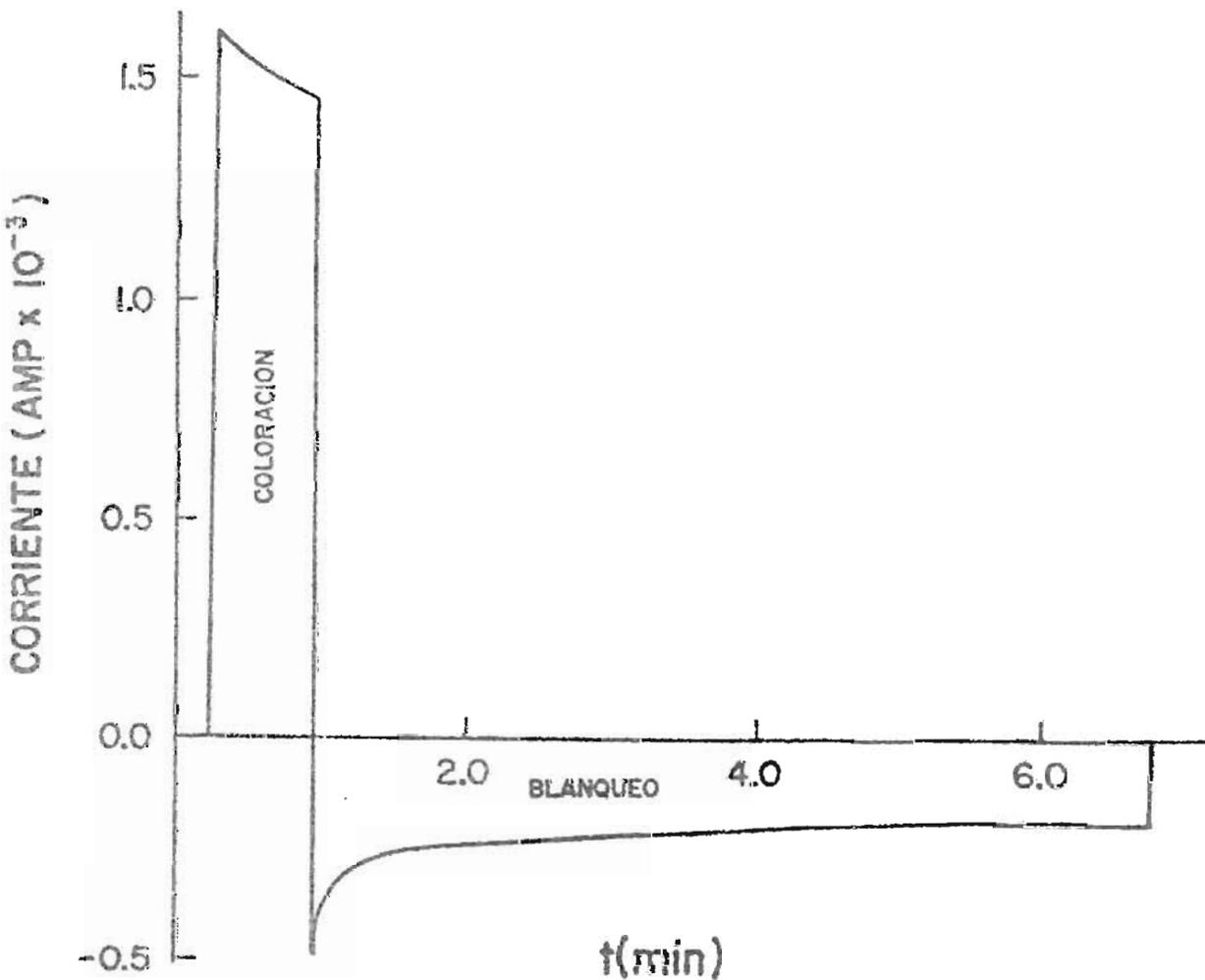


Figura 6. (a) Cambio de la densidad óptica de la película de MoO₃, durante la coloración y durante el blanqueamiento.



(b) Gráfica de la corriente eléctrica en función del tiempo en los procesos de coloración y blanqueamiento respectivamente.

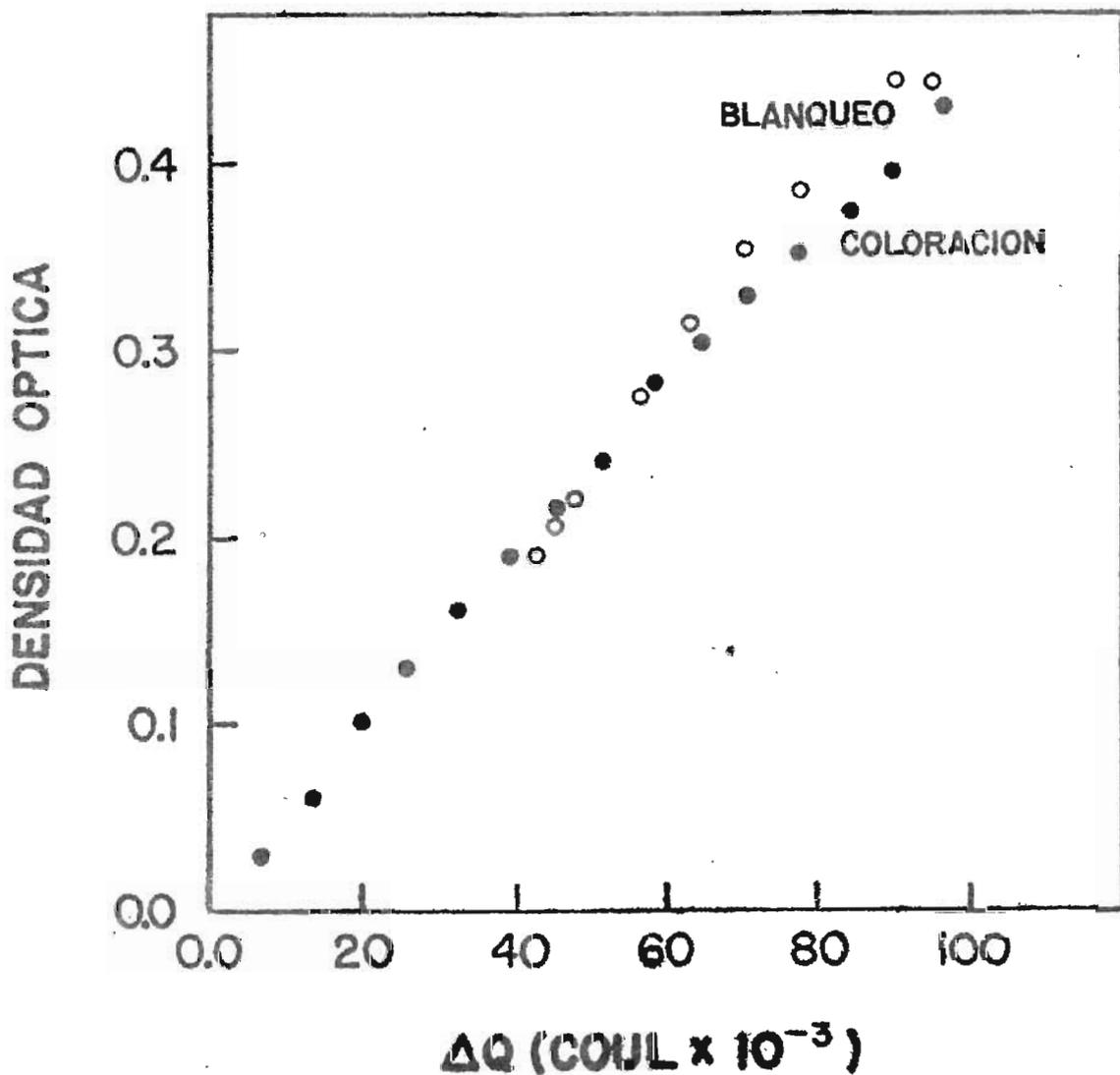


Figura 7. Densidad óptica en función de la carga inyectada (extraída) durante la coloración (blanqueamiento), para coloraciones moderadas (≤ 0.8 de densidad óptica).

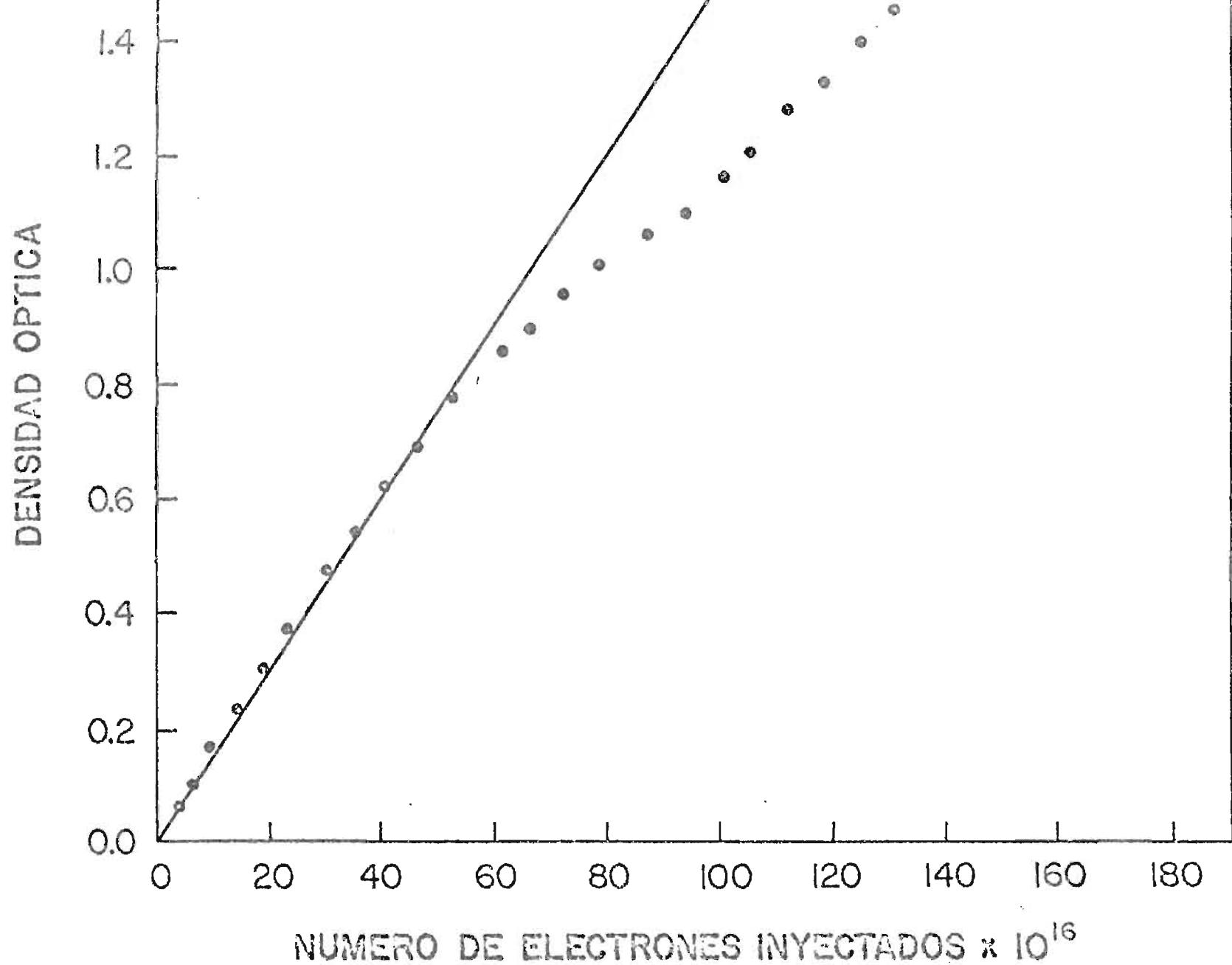


Figura 8. Densidad óptica en función de el número de electrones inyectados, para coloraciones intensas.

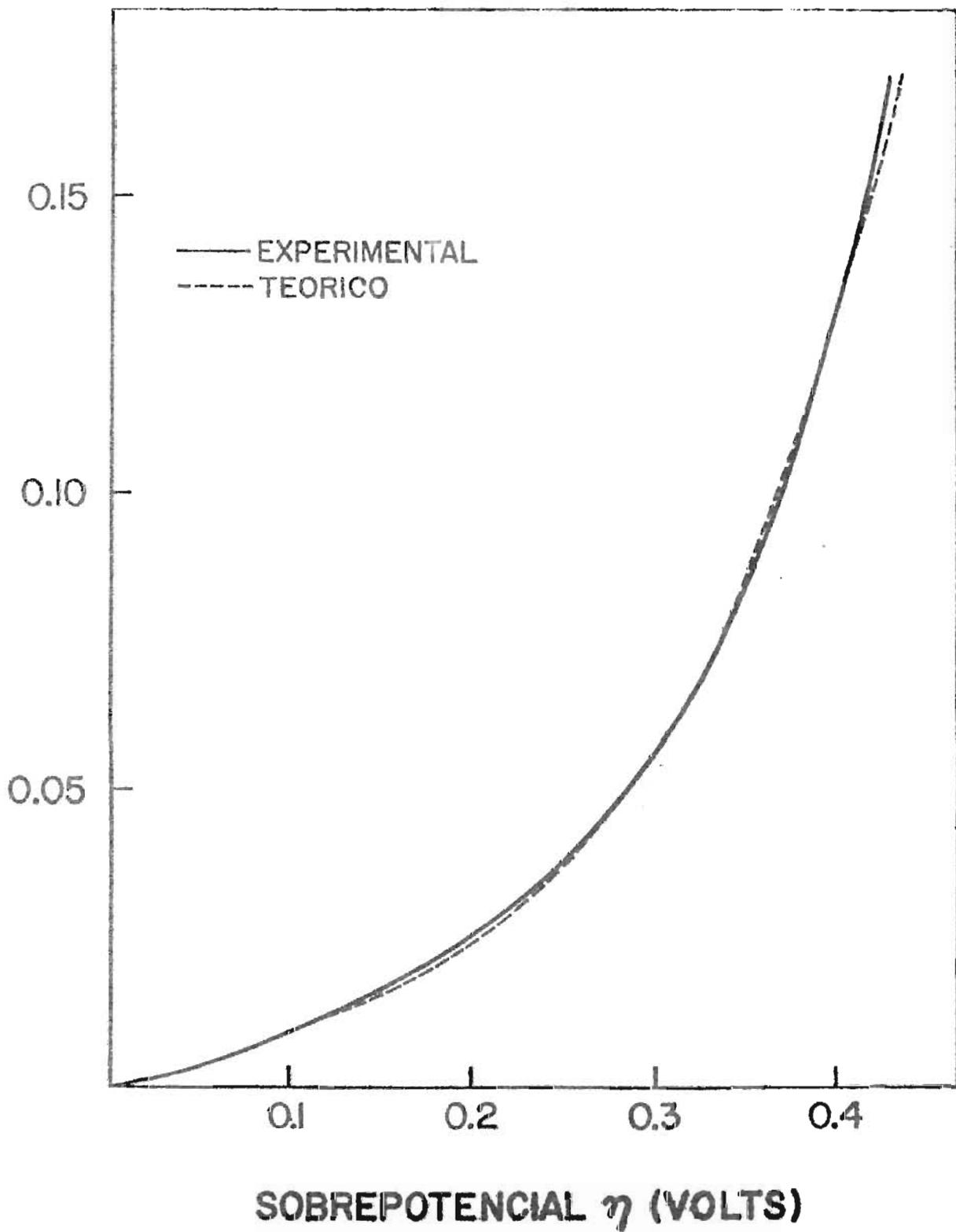


Figura 9. Característica J-V durante el coloreado electroquímico de una muestra.

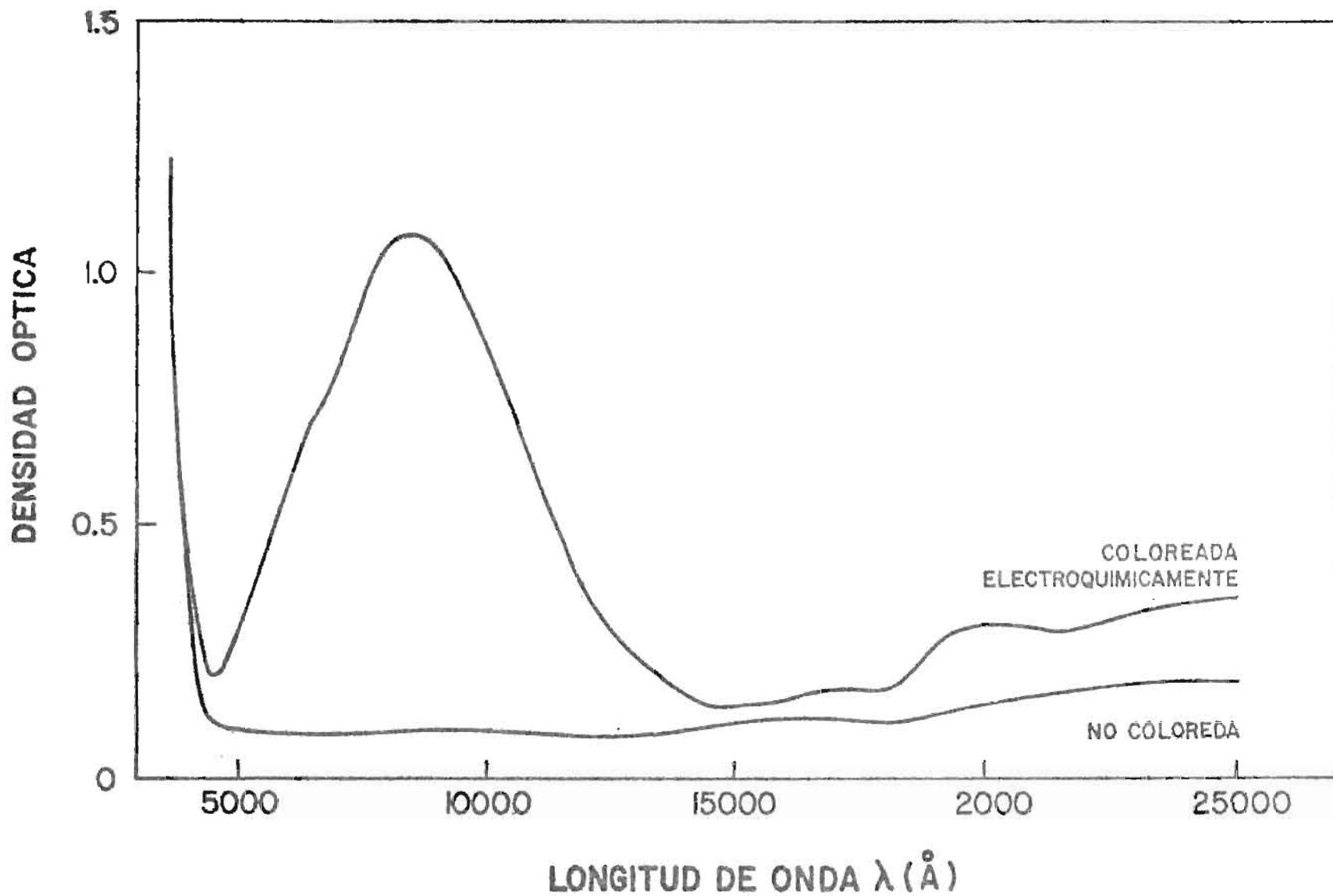


Figura 10. Espectros de absorción de una película de MoO_3 , antes y después del electrocromismo.

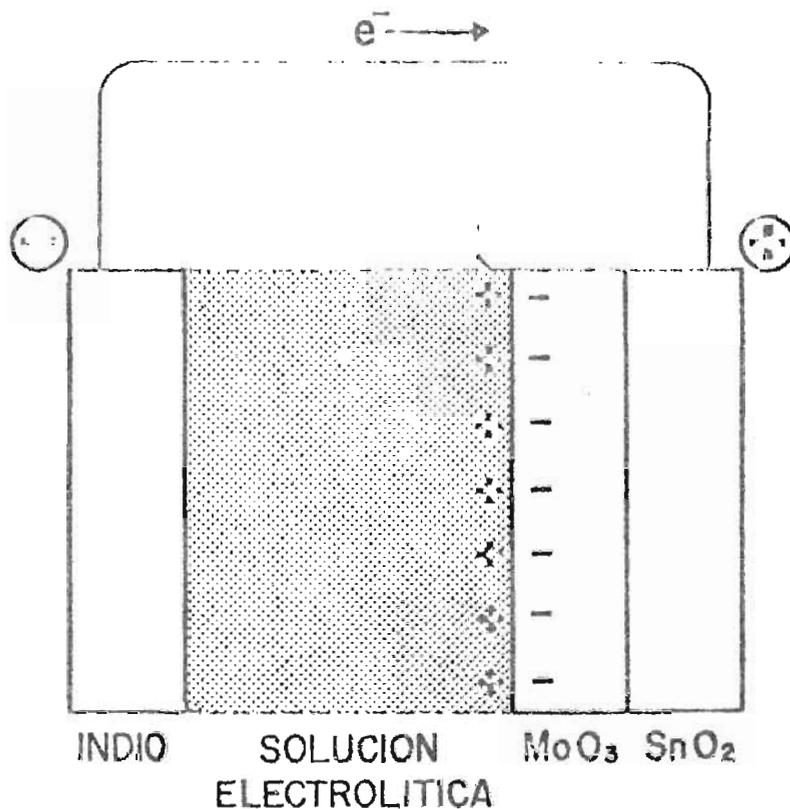
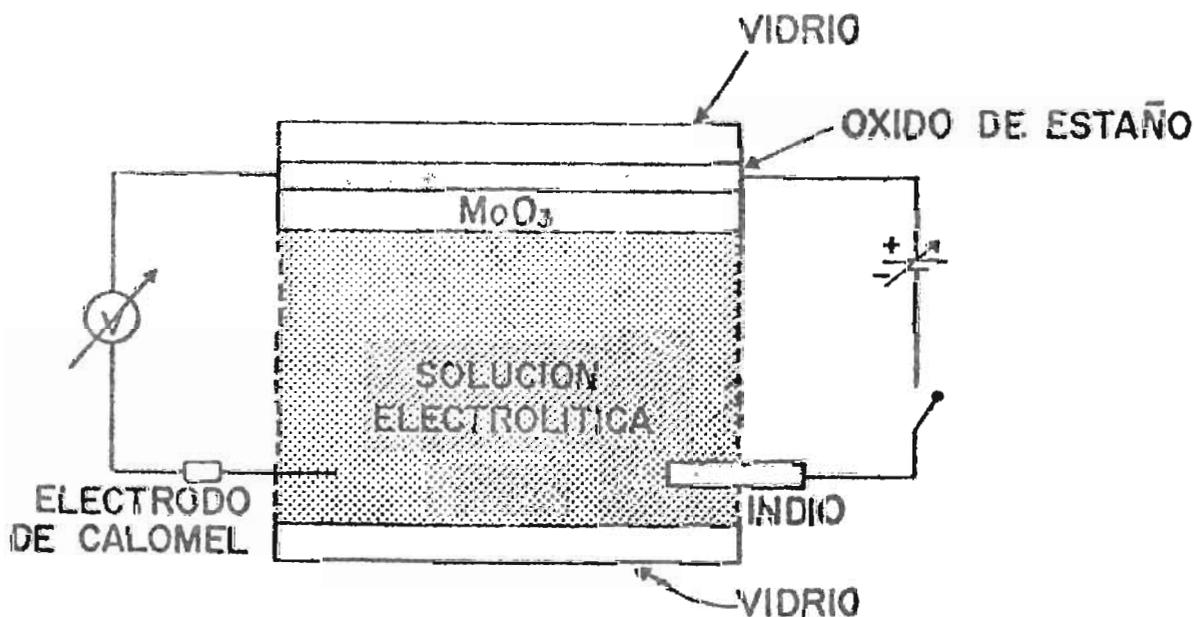


Figura 11. (a) Celda electroquímica para la coloración de películas de MoO_3 . Los signos en los extremos de la celda, indican la polaridad antes de cerrar el circuito.



(b) Arreglo experimental para la medición de la diferencia de potencial en la interfaz electrolito- MoO_3 .

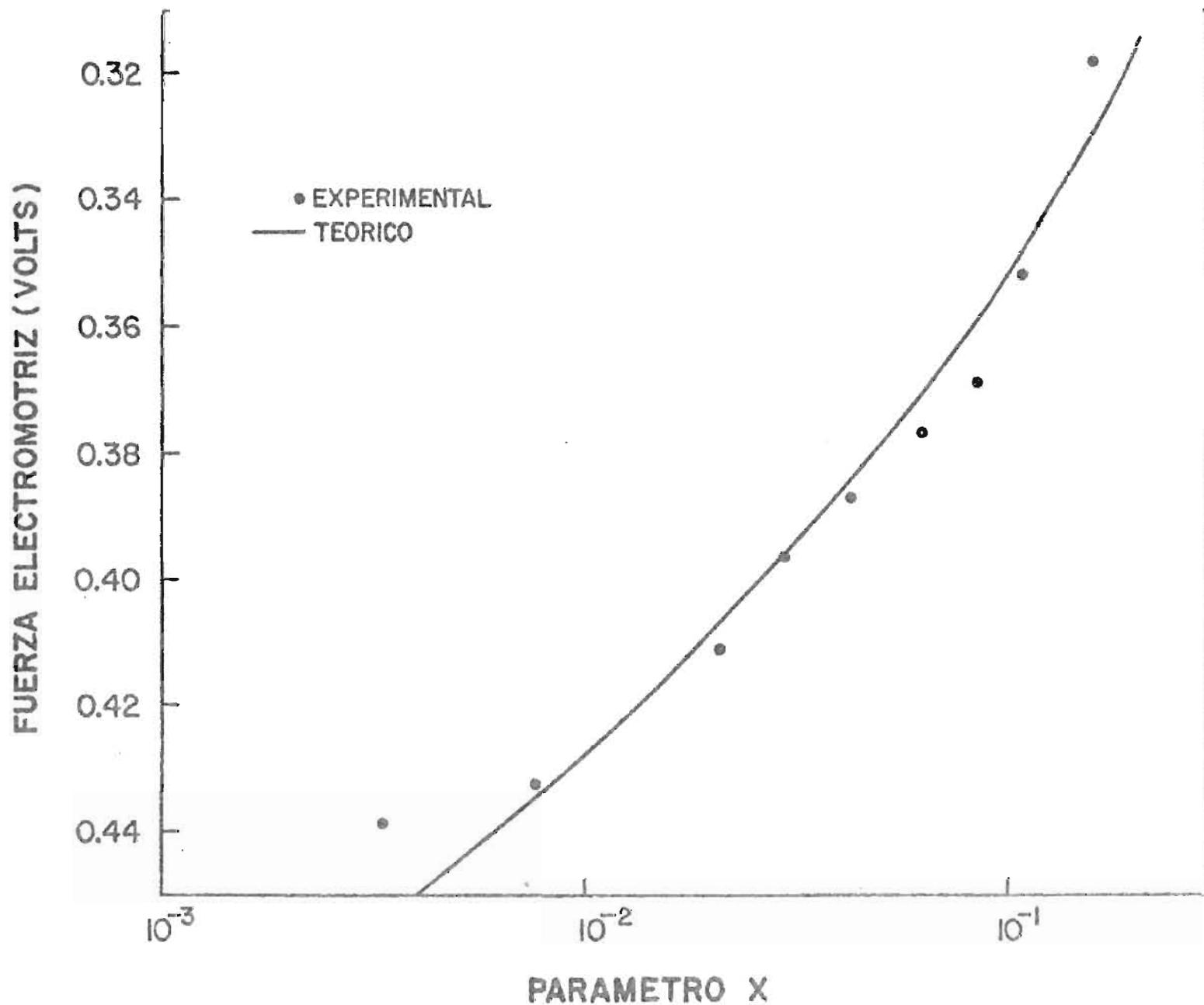


Figura 12. Gráfica de la fuerza electromotriz del H_xMoO_3 en el electrolito, como función del parámetro X de la relación α :

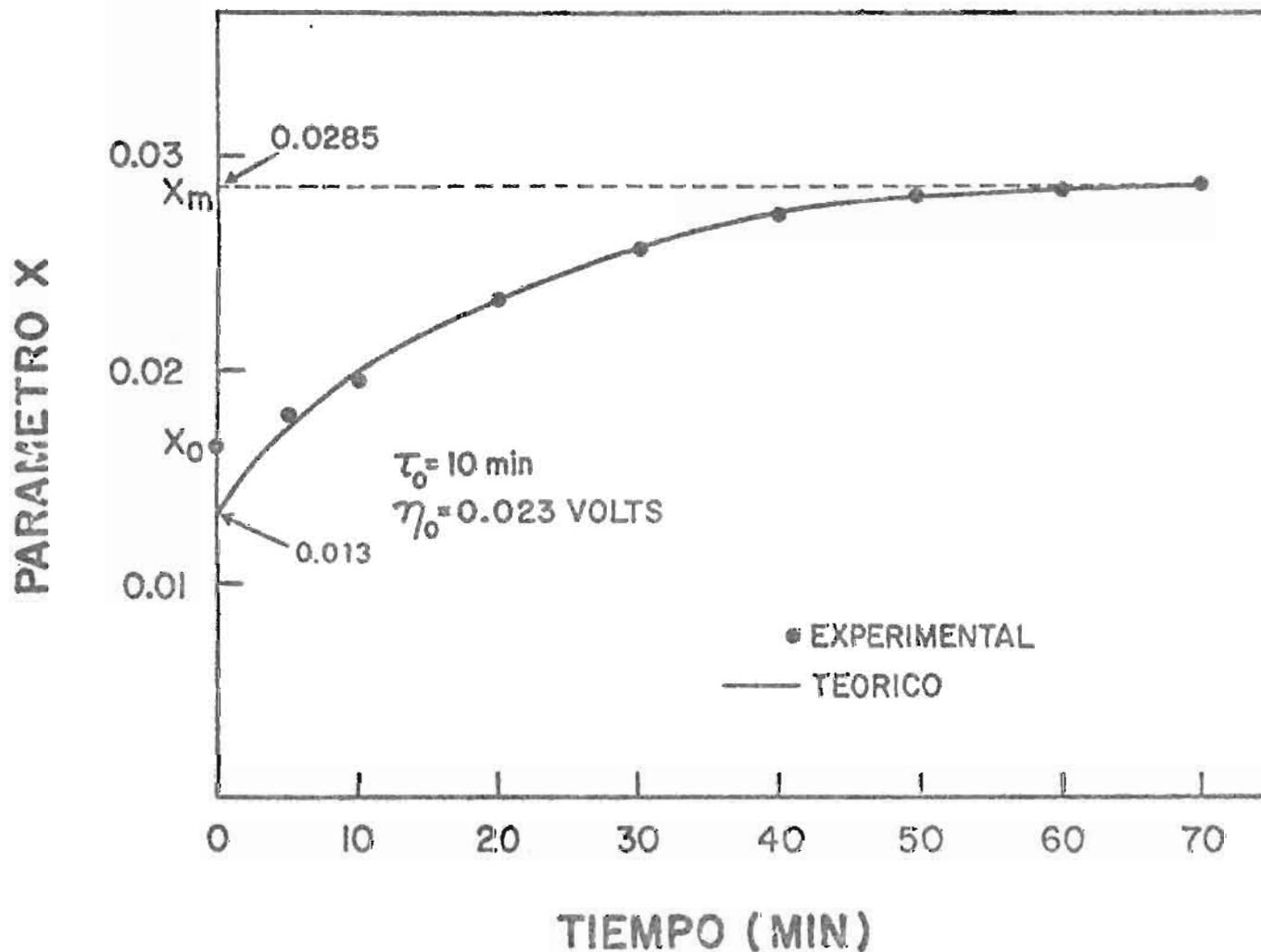


Figura 13. Coloración de una muestra representada por el parámetro de sub-estequiometría x (proporcional al número de centros de color) en función del tiempo, para un sobrepotencial aplicado $\eta = 0.023$ volts.

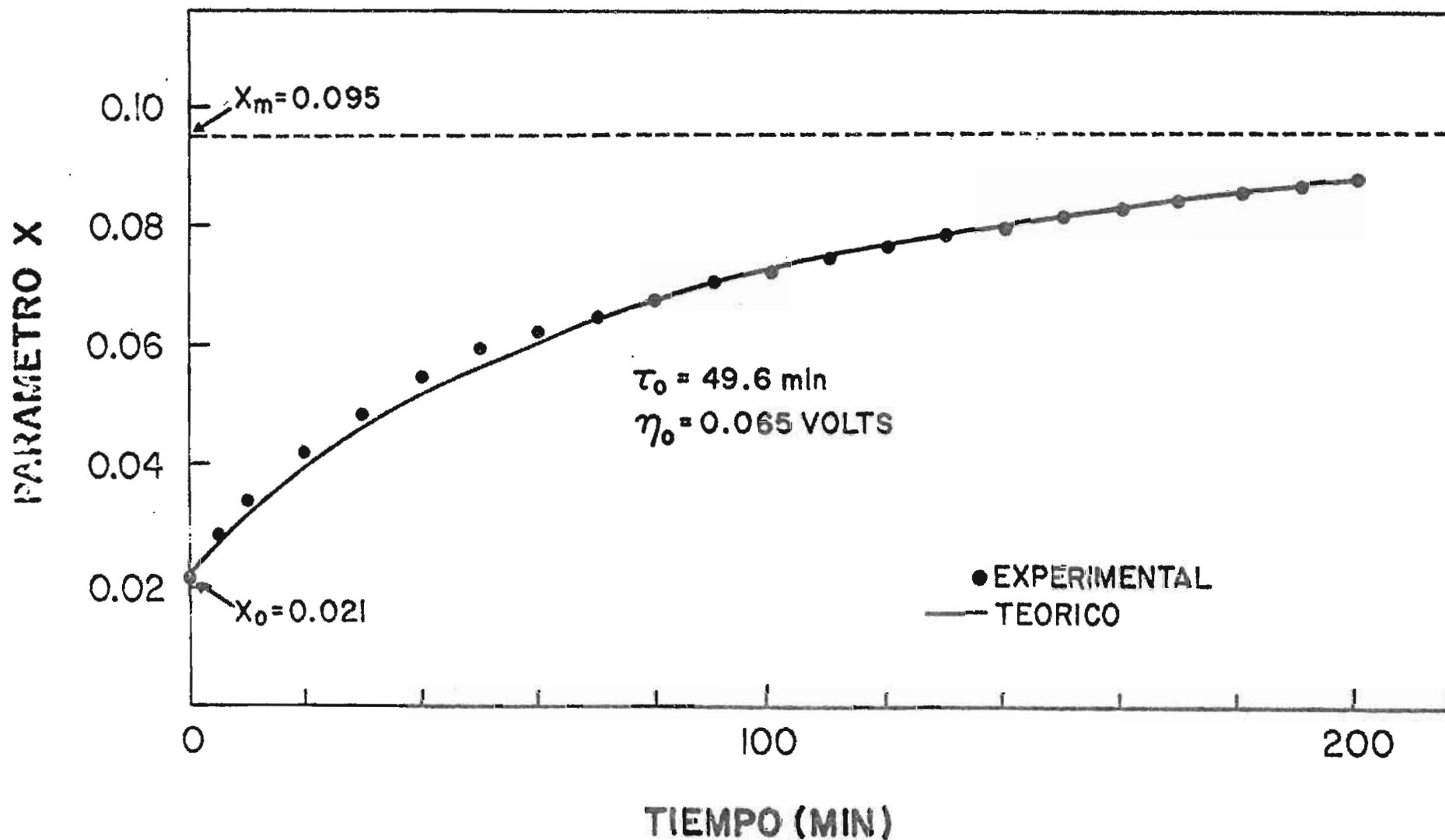


Figura 14. Parámetro de sub-estequiometría x en función del tiempo, para una muestra coloreada con un valor del sobrepotencial η de 0.065 volts.

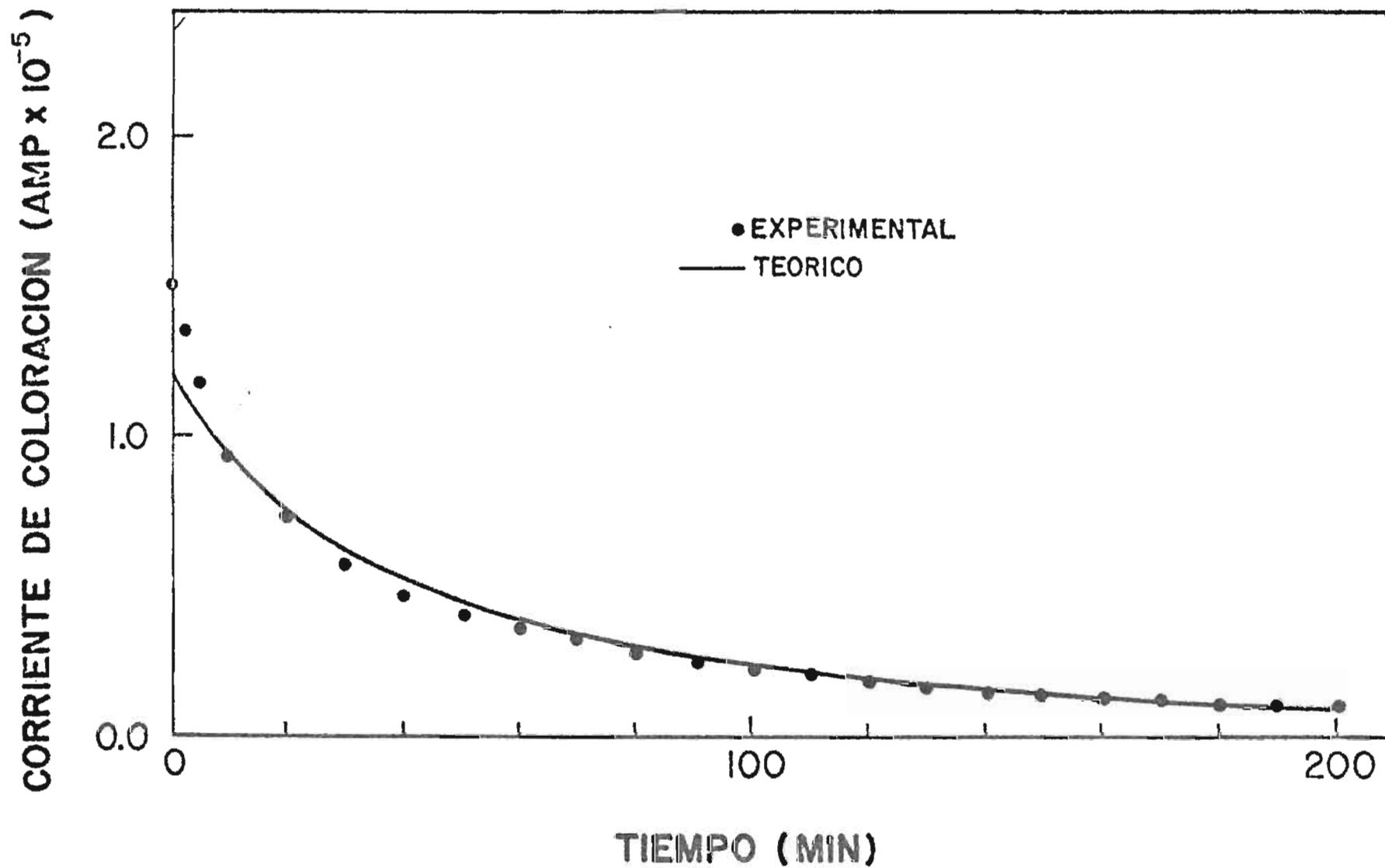


Figura 15. Corriente de coloración de una película, en función del tiempo para un sobrepotencial aplicado de 0.065 volts.

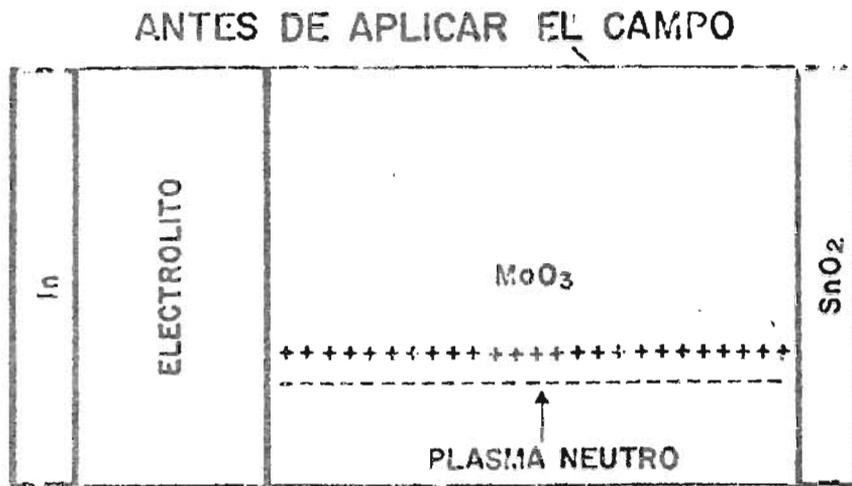
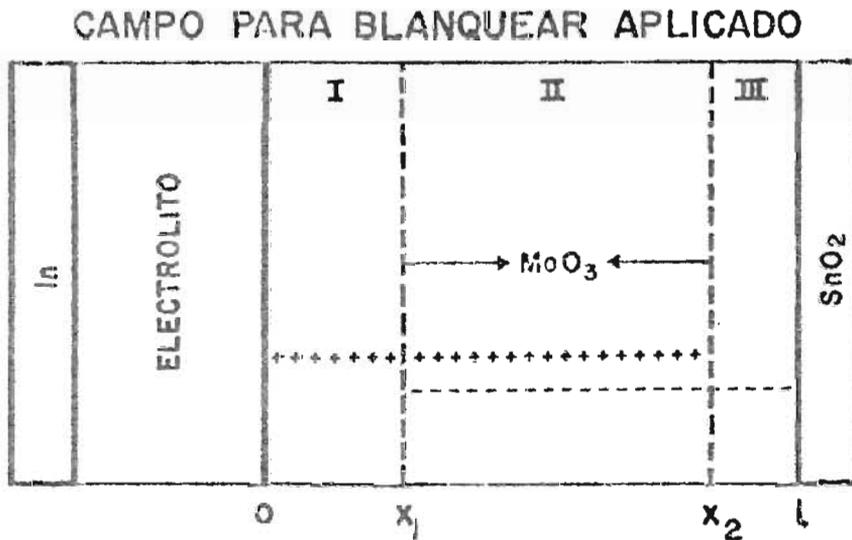


Figura 16. (a) Distribución de la carga inyectada en el volumen de la película, después de la coloración.



(b) Distribución de la carga después de conectado el campo con la polaridad aplicada para el blanqueamiento.

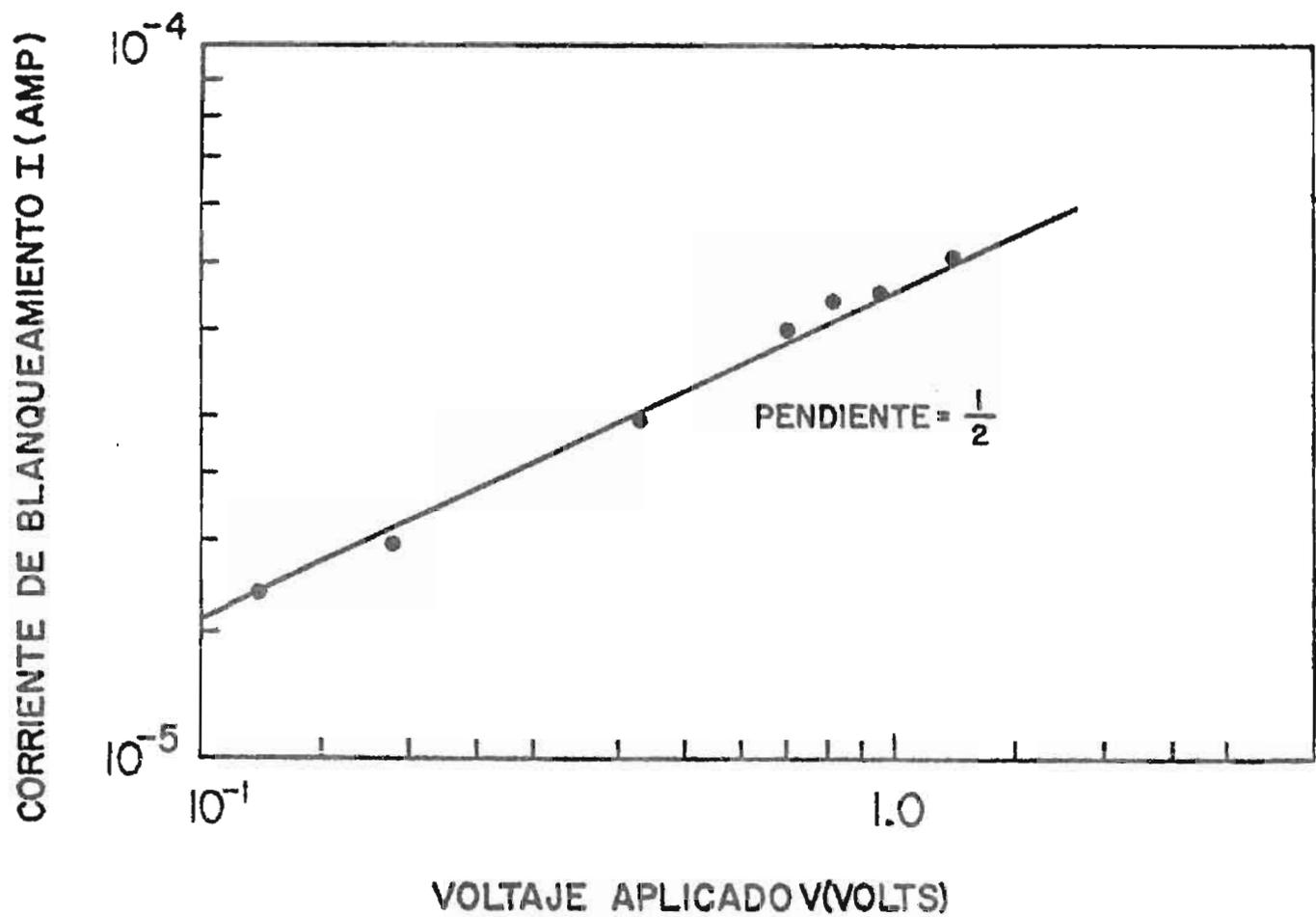


Figura 17. Gráfica del logaritmo de la corriente de blanqueamiento en función del logaritmo del voltaje aplicado.

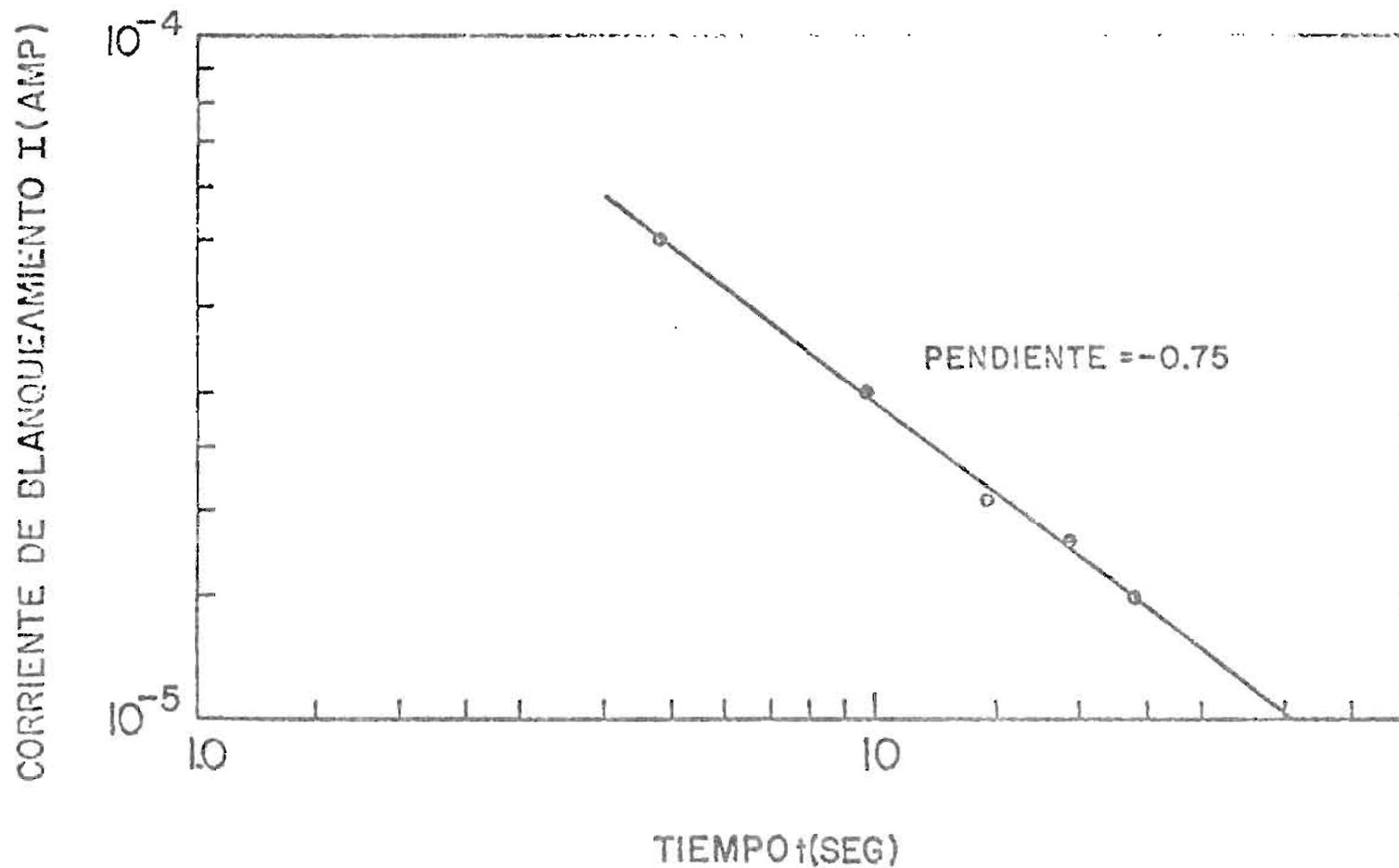


Figura 18. Gráfica del logaritmo de la corriente de blanqueamiento en función del logaritmo del tiempo para un voltaje constante de 1.1 volts.

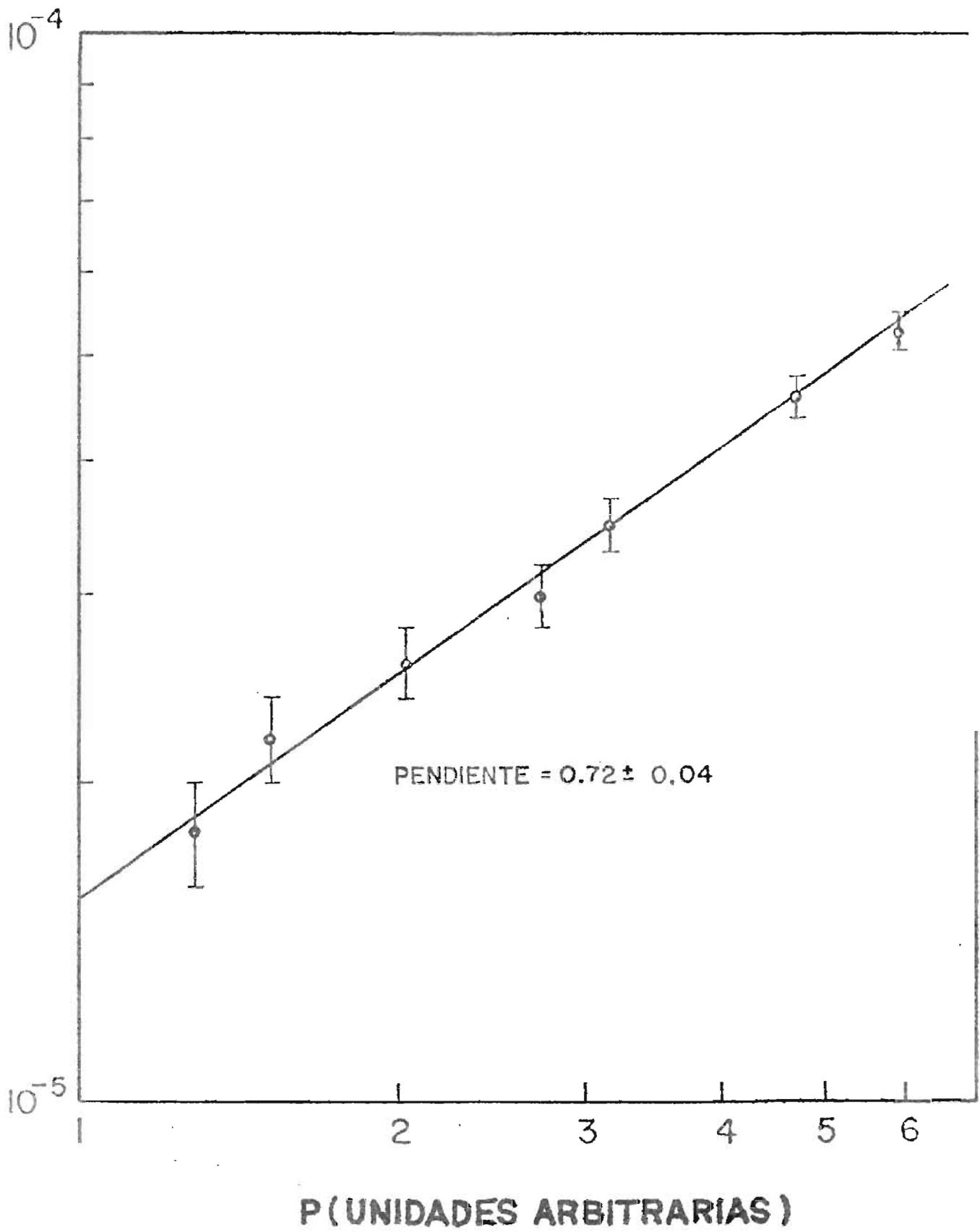


Figura 19. Gráfica del logaritmo de la corriente de blanqueamiento vs el logaritmo de la densidad de carga volumétrica extraída en el proceso.

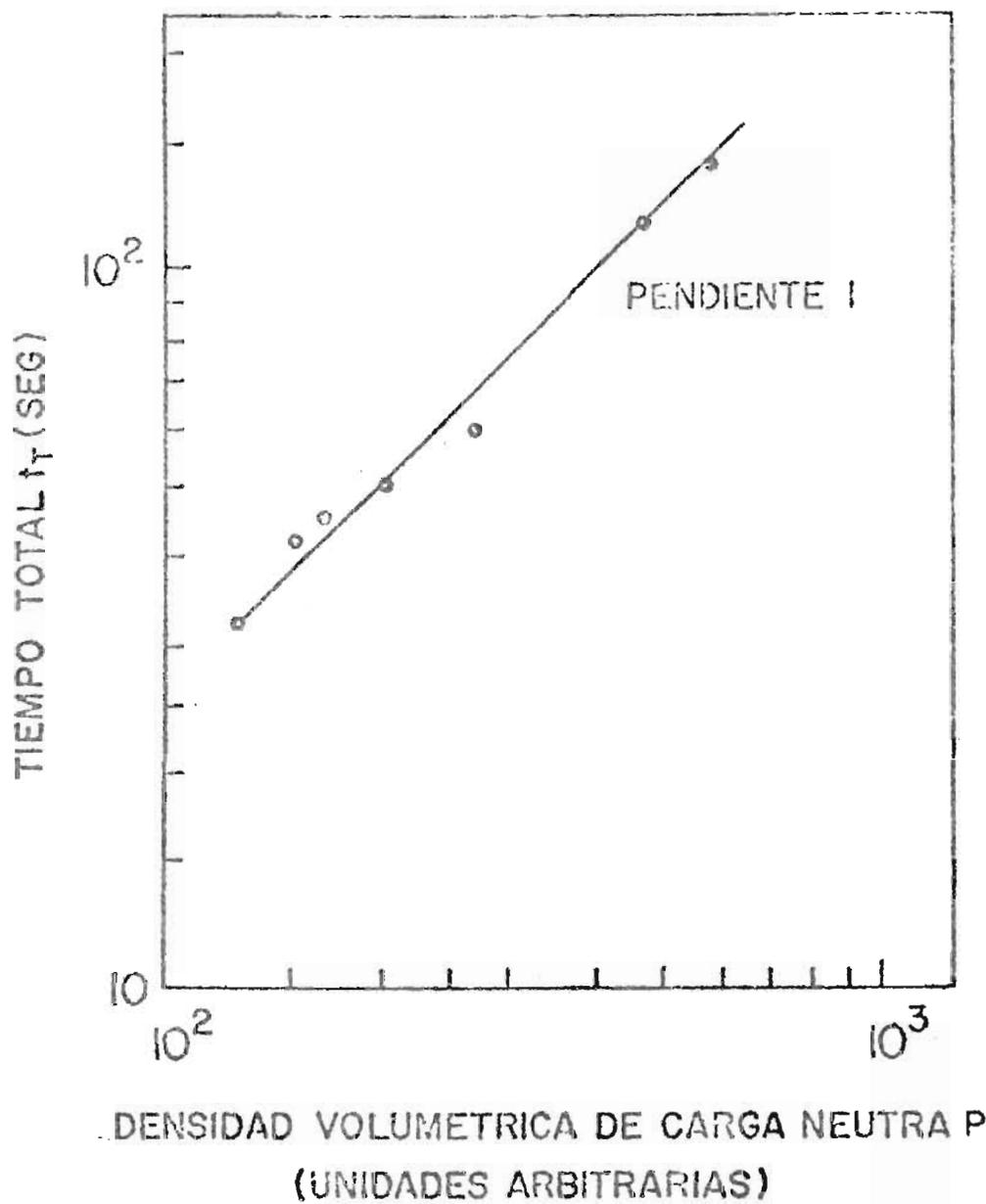


Figura 20. tiempo total t_T para el blanqueamiento parcial de la muestra como función de la densidad de carga volumétrica extraída.