

# UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con reconocimiento de validez oficial por decreto presidencial del  
3 de Abril de 1981.



## "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS ELECTROCRÓMICAS DE ÓXIDO DE MOLIBDENO POR DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR (CVD)"

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA  
**ARÁNZAZU CARMONA ORBEZO**

Directores de Tesis:  
**Dra. Esther Ramírez Meneses**  
**Dr. Felipe Cervantes Sodi**

# **DEDICATORIA**

**A MIS PADRES  
MARÍA DE LOURDES Y JOSÉ LUIS**

**A MIS HERMANOS  
JOSÉ Y SU ESPOSA GABRIELA**

## AGRADECIMIENTOS

**A Dios**, por darme la fuerza y la luz necesaria para cumplir mis sueños y por permitirme lograr culminar esta etapa.

**A mi Marilú, mi mamá**, porque has creído en mí desde antes de conocerme y porque siempre has apoyado incondicionalmente todas mis locuras, por vivir paso a paso conmigo este sueño, por ser mi mejor amiga. Sin toda la fuerza que me has brindado, esto no hubiera sido posible.

**A mi papá, Pepe**, por ser mi ángel estos últimos años, por que se que desde el cielo tu abrazo es mi abrigo y me cuidas de todo mal; gracias por caminar a mi lado colega.

**A mi hermano, José**, por impulsarme a ser mejor cada día y por siempre creer en mí; por todos los consejos que me has dado y por ser ese ejemplo de vida que me motiva a cumplir todos mis sueños.

**A mi cuñada, Gaby**, por todo el apoyo que me has dado, por regalarme tu tiempo y esas palabras de aliento que me motivaron a querer llegar más alto.

**A Armando**, por acompañarme, día a día, en la creación de este proyecto, por tus ideas, tus dibujos y por creer en mí y en mi sueño de ser investigadora; por darme el escape perfecto cuando se me agotaban las ideas. CNYPS.

**A mi asesora, Dra. Esther Ramírez**, por el apoyo incondicional durante todo el proceso de mi maestría; su guía, sus consejos, su paciencia y su disponibilidad fueron fundamentales para que llegara hasta donde estoy ahora. Gracias por enseñarme tanto y por convertirme en la investigadora que siempre soñé ser.

**A mi asesor, Dr. Felipe Cervantes**, por todo su apoyo, sus palabras, sus consejos, por creer en mi sueño e impulsarlo todos los días. Gracias por motivarme para sacar lo mejor que hay en mi y por ayudarme en convertirme en esa nano investigadora que siempre quise ser.

**A la Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez**, por todo su apoyo para llevar a cabo la caracterización en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), además de toda su disponibilidad, paciencia, amabilidad y asesoría.

**Al Dr. Arturo Manzo Robledo**, por todo su apoyo para llevar a cabo la caracterización electroquímica en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), además de toda su paciencia, amabilidad, disponibilidad y asesoría.

**A la Mtra. Aurora Flores Caballero**, por todo su apoyo para llevar a cabo la caracterización electroquímica en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), además de siempre recibirme con una sonrisa en el laboratorio, y por emocionarse junto conmigo de los resultados obtenidos.

**Al Mtro. Reynaldo Guerrero**, por colaborar con nosotros en la revisión de este documento.

**Al Dr. Jorge Ibáñez**, por haberme enseñado, hace más o menos 6 años, el hermoso fenómeno del electrocromismo y por siempre motivarme a hacer ciencia; por todas sus palabras de aliento y de apoyo en cada una de las presentaciones de este trabajo de investigación.

**A Miguel Sánchez**, por colaborar con nosotros en el armado de todo el sistema de síntesis dentro de las instalaciones de Nanolbero y por ayudarnos a resolver todos los problemas que se nos presentaron a lo largo del camino.

**A B. Samuel Macías, Ing. Eduardo Martínez, Geol. Eduardo Palacios**, por colaborar con nosotros en la obtención de resultados de caracterización, fundamentales para el completo desarrollo de este proyecto.

**Al Dr. Antonio Flores Tlacuáhuac**, por su comprensión, guía y apoyo durante los últimos años; por ayudarme a realizar todo el proceso de beca con CONACYT, sin su apoyo no hubiera podido perseguir mi sueño de dedicarme a mi maestría.

**A todos mis profesores, colegas y amigos**, que siempre creyeron en mí y me dieron las herramientas y el apoyo para concluir este logro.

## ÍNDICE GENERAL

### CONTENIDO

<b>Resumen</b>	<b>8</b>
Índice de Tablas	10
Índice de Figuras	11
<b>Introducción</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo 2. Objetivos</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo 3. Consideraciones Teóricas</b>	<b>24</b>
3.1. Óxidos Metálicos.	24
3.2. CVD - Depósito Químico en Fase Vapor	26
3.2.1. Tipos de Reactores CVD	27
3.2.2. Ventajas y Desventajas del CVD	28
3.2.3. Principio del Proceso y Mecanismo de Depósito	29
3.3. Electrochromismo	30
3.3.1. Dispositivos Electrocrómicos	32
<b>Capítulo 4. Desarrollo Experimental</b>	<b>34</b>
4.1. Depósito de Películas de MoO <sub>3</sub> por CVD	35
4.1.1. Sistema CVD de Baja Presión (LPCVD)	35
4.1.2. Sistema CVD a Presión Ambiente (APCVD)	36
4.1.3. Efecto de la Temperatura y Presión	39
4.1.4. Efecto del Flujo de O <sub>2</sub>	39
4.2. Caracterización Morfológica y Estructural de los Depósitos Obtenidos	40
4.2.1. Difracción de Rayos X	40
4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	40
4.3. Caracterización Electrocrómica	41
4.3.1. Preparación del Electrodo de Trabajo	41

4.3.2. Evaluación Electroquímica	42
4.3.2.1. Voltametría Cíclica	43
4.3.2.2. Voltametría Lineal e Impedancia	43
<b>Capítulo 5. Resultados y Discusión</b>	<b>44</b>
5.1. Efecto de la Presión y la Temperatura	44
5.2. Efecto del Flujo de O <sub>2</sub>	59
5.2.1. Resultados de los depósitos a 400°C sobre sustratos de cuarzo	59
5.2.2. Resultados de los depósitos a 500°C sobre sustratos de cuarzo	62
5.3. Caracterización Electrocrómica	64
5.3.1. Voltametría Cíclica	65
5.3.2. Impedancia	68
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>Perspectivas</b>	<b>73</b>
<b>Referencias</b>	<b>74</b>
<b>Apéndice</b>	<b>77</b>
A. Perfiles de Temperatura de Horno Tubular	

## RESUMEN

Los óxidos de metales de transición se utilizan en diversas aplicaciones industriales y han ganado interés reciente desde un punto de vista tecnológico y de ciencia básica; las películas delgadas de óxido de molibdeno son materiales prometedores para dispositivos electroquímicos de estado sólido, como lo son los dispositivos electrocrómicos y las micro baterías, así como sensores de gases y catalizadores. El óxido de molibdeno presenta diferentes fases cristalinas y morfologías superficiales, las cuales se analizan o se estudian dependiendo de las características finales deseadas o de su aplicación. Basado en esto, se han preparado películas delgadas de óxido de molibdeno por una gran variedad de técnicas, las cuales se han enfocado principalmente en electrodeposición, sol-gel o evaporación térmica y depósito químico en fase vapor (CVD), entre otras. La técnica CVD es una opción atractiva ya que se pueden obtener depósitos sobre diversos sustratos y permite un control directo sobre las condiciones de depósito. Debido a que la metodología CVD no ha sido explorada ampliamente para la obtención del óxido de molibdeno, resulta de interés un estudio detallado que relacione las variables del sistema con las características morfológicas y estructurales de las películas delgadas obtenidas por este método.

Debido a lo anterior, este trabajo de investigación se enfoca en la influencia de las condiciones de depósito en las características morfológicas y estructurales de las películas delgadas de óxido de molibdeno.

Como resultado de esto, se obtuvieron películas policristalinas de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  en temperaturas superiores a los  $400^\circ\text{C}$ , bajo un rango amplio de presiones. La presión tiene efectos estructurales solamente cuando el depósito se lleva a cabo a  $300^\circ\text{C}$ , obteniendo películas de  $\text{MoO}_3$  amorfo en presiones menores a 280 Torr, y cambiando a  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  cuando las presiones son superiores a ese valor. La variación del flujo de  $\text{O}_2$  en el sistema lleva a variaciones de espesor y morfología de las películas, obteniendo películas mayormente dispersas cuando el flujo de oxígeno aumenta.



Con el fin de obtener el desempeño electrocrómico de los depósitos obtenidos, se realizó una valoración electroquímica, en la que se pudo observar un cambio de coloración en las películas de  $\alpha\text{-MoO}_3$ , de transparente a azul, en aquellas que fueron obtenidas con un flujo de  $\text{O}_2$  de  $200\text{ cm}^3/\text{min}$ , temperatura de  $400^\circ\text{ C}$ , presión de 17 Torr y a partir de 80 mg de precursor.

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título de la Tabla</b>	<b>Página</b>
1	Antecedentes de los trabajos reportados para la preparación de películas delgadas de óxido de molibdeno.	20
2	Estructuras relacionadas a los empaquetamientos cercanos de los aniones	25
3	Materiales Electrocrómicos Catódicos más estudiados	31
4	Materiales Electrocrómicos Anódicos más estudiados	32
5	Distancias de Colocación de Precursor y Substratos dentro del Reactor	38
6	Experimentos Realizados para el Análisis del Efecto del Flujo de O <sub>2</sub>	40
7	Experimentos Realizados para la Obtención del Electrodo de Trabajo	42
8	Resumen de Resultados de las Condiciones Exploradas	44
9	Resultados cuantitativos de Análisis EDS de las películas de MoO <sub>3</sub> obtenidas a temperaturas de 200° C (todos los rangos de presión) y 300° C (con presiones de 5 a 280 Torr)	45
A1	Valores obtenidos para los perfiles de temperatura del horno tubular	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Título de la Figura	Página
1	Celdas unitarias y modelos de esferas sólidas de las dos principales estructuras cristalinas del $\text{MoO}_3$ : a) $\alpha\text{-MoO}_3$ y b) $\beta\text{-MoO}_3$	19
2	Diagrama Esquemático de CVD	26
3	Esquema de las etapas principales que ocurren dentro del sistema de CVD	29
4	Sección transversal de las diferentes capas de un Dispositivo Electrocrómico	33
5	Sistema CVD de Baja Presión	35
6	Sistema CVD a Presión Ambiente	36
7	DSC y TGA de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	37
8	Esquema del reactor de cuarzo mostrando la distribución del precursor y substratos dentro del horno	37
9	Diseño de Experimentos - Condiciones de temperatura y presión de cada experimento	39
10	Celda Electroquímica utilizada en la experimentación	43
11	Análisis EDS de las películas de $\text{MoO}_3$ obtenidas a temperaturas de $200^\circ\text{C}$ (todos los rangos de presión) y $300^\circ\text{C}$ (con presiones de 5 a 280 Torr)	45
12	Patrón de Difracción del Substrato de Cuarzo Utilizado - Blanco	46
13	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 5$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	47
14	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 50$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	48
15	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 100$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	49
16	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 200$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	50
17	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 300$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	51
18	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 400$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	52
19	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 500$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	53
20	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 600$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	54
21	Patrones de Difracción de las Películas de $\text{MoO}_3$ a diferentes temperaturas de depósito, a $P = 760$ Torr, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{O}_2$ y $t_{\text{depósito}} = 5$ min.	55
22	Diagrama de Estabilidad de Fases en el Proceso CVD, en Función de la Temperatura y Presión de Depósito de $\text{MoO}_3$ , empleando $\text{Mo}(\text{CO})_6$ como precursor y $\text{O}_2$ como gas de arrastre y de reacción.	56
23	Diagrama de Estabilidad de Fases en el Proceso CVD y apariencia física de los depósitos, en Función de la Temperatura y Presión de Depósito de $\text{MoO}_3$ , empleando $\text{Mo}(\text{CO})_6$ como precursor y $\text{O}_2$ como gas de arrastre y de reacción.	58
24	Micrografías de depósitos obtenidos a partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $400^\circ\text{C}$ y 300 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min	60
25	Micrografías de depósitos obtenidos a partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $400^\circ\text{C}$ y 760 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min	61
26	Micrografías de depósitos obtenidos a partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $500^\circ\text{C}$ y 300 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min	63

27	Micrografías de depósitos obtenidos a partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $500^\circ\text{C}$ y 760 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min	63
28	Voltametría Cíclica de los depósitos de $\text{MoO}_3$ realizados con $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de oxígeno, $400^\circ\text{C}$ y $\text{Mo}(\text{CO})_6$ como precursor, utilizando $\text{LiClO}_4$ en PC 1 M como electrolito, 2 ciclos de barrido y una velocidad de barrido de 20 mV/s	65
29	Respuesta electrocrómica del depósito de $\text{MoO}_3$ obtenido con un flujo de $\text{O}_2$ de $200\text{ cm}^3/\text{min}$ , $T = 400^\circ\text{C}$ , $P = 17\text{ Torr}$ y 80 mg de precursor ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ )	66
30	Voltametría Lineal de los depósitos de $\text{MoO}_3$ realizados con $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de oxígeno y $400^\circ\text{C}$ , a partir del precursor de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	67
31	Análisis de Impedancia: $Z_{\text{im}}$ vs $Z_{\text{re}}$ de los depósitos de $\text{MoO}_3$ realizados con $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de oxígeno, $400^\circ\text{C}$ y 17 Torr, a partir del precursor $\text{Mo}(\text{CO})_6$	68
A1	Sistema experimental para verificación de perfiles de temperatura	77
A2	Variación de temperatura en el horno redondo en un punto fijo del mismo	78
A3	Perfiles de Temperatura del Horno Redondo	79

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, los óxidos de metales de transición han adquirido más atención debido a que se ha encontrado que, en algunos casos, pueden ofrecer propiedades superiores a las del grafeno. Dentro de los óxidos más estudiados están el  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{MoO}_x$  y  $\text{WO}_x$ <sup>[1]</sup>, debido a las diversas aplicaciones que pueden tener, como en dispositivos de energía solar<sup>[2]</sup> y electrónicos u ópticos<sup>[3]</sup>, por sus propiedades electrocrómicas, con posibles aplicaciones en ventanas inteligentes y en dispositivos tipo *display*<sup>[3]</sup>.

En particular, las películas delgadas de óxido de molibdeno son de gran interés debido a que, a pesar de tener una eficiencia en cambio de coloración menor para una carga eléctrica aplicada en comparación con otros dicalcogenuros, de fórmula general  $\text{MX}_n$  (M = metal de transición, X = calcogenuro o elemento miembro de la familia del oxígeno), su pico de absorción óptica se encuentra en una posición cercana al pico de sensibilidad óptica del ojo humano<sup>[3]</sup>, haciéndolo sumamente atractivo para diferentes aplicaciones como microbaterías<sup>[4]</sup>, sensores de gas<sup>[5,6]</sup>, electrodos pasivos de *display*, catalizadores<sup>[7]</sup> y sistemas electrocrómicos<sup>[8]</sup>, siendo estos últimos los de mayor interés debido a que la propiedad de electrocromismo la presentan los materiales inteligentes.

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. Esta propiedad permite que los dispositivos ópticos constituidos con un material electrocrómico puedan modular su transmitancia óptica, reflectancia, absorbancia y emitancia, haciendo que se puedan aplicar en pantallas de alto contraste, ventanas inteligentes, etcétera<sup>[9]</sup>. Con el fin de simplificar los dispositivos con esta característica y mejorar las propiedades del material, se ha estudiado que el uso de películas delgadas del material electrocrómico puede ser una opción viable para su aplicación. Con el fin de poder integrar un ciclo completo dentro de este tipo de dispositivos, es necesario integrar películas anódicas y catódicas separadas por un electrolito sólido, formando así una celda electroquímica<sup>[9]</sup>.

En general, las características estructurales y morfológicas de las películas electrocrómicas son esenciales para poder obtener el desempeño que se desea. Los retos principales en la preparación de películas electrocrómicas son la obtención de la fase cristalina requerida, el espesor apropiado, el control del tamaño de grano y su característica de transparencia (previa a la coloración debida a la aplicación de voltaje)<sup>[10]</sup>.

De manera específica, el trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , presenta propiedades electrocrómicas, con aplicación en películas catódicas, en medios ácidos<sup>[11]</sup>.

El óxido de molibdeno presenta diferentes fases cristalinas: ortorrómbica (fase  $\alpha$ ), monoclinica (fase  $\beta$ ) y hexagonal<sup>[12]</sup>. Polvos y, en específico, películas delgadas de óxido de molibdeno han sido preparadas por una diversidad de técnicas, las cuales incluyen electrodeposito<sup>[13,14]</sup>, evaporación térmica<sup>[15,16]</sup>, *sputtering*<sup>[17]</sup>, sol-gel<sup>[18]</sup>, evaporación flash<sup>[19]</sup>, depósito por pulsos láser<sup>[20]</sup>, y depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition)<sup>[3,8,12,21]</sup>. Dentro del contexto anterior, la mayoría de los estudios publicados respecto a estas películas se ha enfocado principalmente en metodologías tales como electrodeposito, sol-gel o evaporación térmica, y en casi todos los casos se reporta que es necesario realizar un tratamiento térmico posterior para lograr las fases cristalinas deseadas del  $\text{MoO}_3$ .

Con base en lo anterior, el proceso CVD es una opción atractiva para ser empleado en la integración de dispositivos constituidos por películas delgadas ya que se puede lograr un recubrimiento excelente sobre el sustrato y permite controlar directamente las condiciones de depósito<sup>[3,8,12,21]</sup>.

El proceso CVD consiste en una reacción química activada por una fuente de energía térmica que promueve la formación de una película. En este proceso, los reactivos en fase vapor se transportan a la cámara del reactor en donde se descomponen sobre un sustrato activado térmicamente para formar una película sólida y otros productos volátiles que se eliminan. Los precursores deben ser compuestos químicos volátiles, ya sea orgánicos, inorgánicos o metal-orgánicos. En general, se utilizan gases de transporte

tales como argón y nitrógeno. También pueden emplearse gases reactivos como  $H_2$ ,  $NH_3$  u  $O_2$ , los cuales participan en la reacción química con los precursores y se lleva a cabo en la fase gaseosa y los productos y/o subproductos caen sobre la superficie del sustrato y contribuyen a la formación de la película sólida<sup>[22]</sup>.

En lo que concierne a la obtención de óxido de molibdeno mediante el proceso CVD, a pesar de encontrar numerosos reportes en la literatura, no existe un estudio detallado respecto a la relación que existe entre el cambio de las variables del sistema de reacción CVD y las propiedades electrocrómicas/ópticas del material, así como los efectos inherentes de las características morfológicas y estructurales de las películas obtenidas mediante este proceso.

Debido a lo anteriormente expuesto, en este trabajo de investigación se propone emplear la técnica de CVD para la obtención de  $MoO_3$  a partir del precursor hexacarbonil de molibdeno,  $Mo(CO)_6$ , empleando oxígeno como gas de arrastre y de reacción, con el fin de determinar la influencia que tienen las condiciones de depósito, tales como temperatura, presión, flujo de gas de transporte/reacción, tiempo de depósito y tipo de sustrato, sobre las características estructurales y morfológicas de las películas obtenidas. Así mismo, se presenta la caracterización electrocrómica de las películas con el fin de conocer la influencia de las características morfológicas y estructurales en la respuesta electrocrómica del material; con lo anterior se plantea evaluar si esta técnica es viable para obtener las películas con las propiedades deseadas para esta aplicación y, en su caso, reportar las mejores condiciones de depósito para el desempeño óptimo del material.

El trabajo de investigación está conformado por seis capítulos con la siguiente estructura:

- **Capítulo 1: Antecedentes.**

En este capítulo se describe la importancia actual del óxido de molibdeno, sus diferentes estructuras cristalinas, así como la variedad de metodologías de síntesis que han sido reportadas para su obtención.

- **Capítulo 2: Objetivos.**

En este capítulo se describen los objetivos generales y específicos.

- **Capítulo 3: Consideraciones Teóricas.**

En esta sección se detallan los aspectos teóricos acerca de la obtención de las películas delgadas de  $\text{MoO}_3$ , por CVD, así como del electrocromismo, propiedad específica que exhibe este material.

- **Capítulo 4: Desarrollo Experimental.**

En este apartado se detalla la metodología experimental que se llevó a cabo para realizar los depósitos de óxido de molibdeno, la caracterización morfológica y estructural realizada, así como la evaluación de la propiedad electrocrómica y óptica de las películas obtenidas.

- **Capítulo 5: Resultados y Discusión.**

Dentro de este capítulo se presentan los resultados de la investigación, su análisis y discusión. Se incluye también el análisis respecto al efecto que tienen la temperatura, presión y flujo de gas reactivo en el sistema CVD para la obtención de diferentes películas de óxido de molibdeno, así como los resultados obtenidos de la caracterización de las películas en difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Adicionalmente, se incluyen los resultados de la caracterización de las propiedades electroquímicas de las películas de óxido de molibdeno obtenidas.

- **Capítulo 6: Conclusiones.**

En este último apartado se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.



## CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

Las singulares propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas delgadas de óxido de molibdeno han dado lugar a diferentes aplicaciones. El óxido de molibdeno exhibe la propiedad de electrocromismo, la cual consiste en el cambio de color de la película, producido por la intercalación de iones dentro del material; debido a que el proceso de intercalación es reversible y controlable, por lo general, la aplicación de estas películas en dispositivos ópticos como pantallas y "ventanas inteligentes" es muy prometedora; si se lograra la completa reversibilidad de la intercalación de iones, por ejemplo de  $\text{Li}^+$ , las películas de óxido de molibdeno tendrían mucho potencial en su uso como microbaterías de alta densidad energética. Debido a que la mayoría de las películas de óxido de molibdeno son semiconductoras (con un *band gap* aproximado de  $3 \text{ eV}^{[23]}$ ) y la adsorción superficial de algunas especies moleculares produce cambios en su conductividad eléctrica, se han reportado estudios de películas de óxido de molibdeno como sensores de gases en determinados dispositivos, con una sensibilidad de 10 ppm en aire para CO y para  $\text{NO}^{[24]}$ . Adicionalmente, las superficies de óxido de molibdeno muestran actividad catalítica fuerte y pueden ser utilizadas para promover reacciones como la oxidación de nitrito y la oxidación parcial de moléculas orgánicas<sup>[24]</sup>.

Las principales fases cristalinas que han sido estudiadas para el trióxido de molibdeno son  $\alpha\text{-MoO}_3$  (fase ortorrómbica) y  $\beta\text{-MoO}_3$  (fase monoclinica), Figura 1. Los parámetros de red teóricos para la fase ortorrómbica son  $a = 3.962 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.855 \text{ \AA}$  y  $c = 3.699 \text{ \AA}^{[25]}$ . La estructura de la fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  consiste en dos capas de octaedros de  $\text{MoO}_6$  unidas por fuerzas covalentes en los planos (100) y (001), y con fuerzas de van der Waals en el plano (010). Dichas bicapas formadas por octaedros de  $\text{MoO}_6$  permiten tres sitios de oxígenos cristalográficamente no equivalentes; éstas involucran oxígenos O(1) coordinados individualmente (terminales), oxígenos O(2) coordinados doblemente y oxígenos O(3) coordinados triplemente. Cada oxígeno O(1) está enlazado solamente a un átomo de molibdeno por un enlace Mo-O pequeño con una longitud de  $1.67 \text{ \AA}$ . Los oxígenos O(2) se coordinan dos veces y se localizan asimétricamente en medio de dos centros de Mo con enlaces de una longitud de  $1.73$  y  $2.23 \text{ \AA}$ . Finalmente, los oxígenos

O(3) se colocan simétricamente en medio de dos centros de Mo en una subcapa con un enlace de longitud 1.94 Å, el cual también está conectado a otro centro de Mo en otra subcapa con una longitud de enlace de 2.33 Å, Figura 1(a)<sup>[25]</sup>. La fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> se obtiene a altas temperaturas, superiores a 400° C <sup>[13,16]</sup>. La estructura en capas permite una fácil intercalación de los iones, lo cual es un parámetro importante para la generación del efecto electrocrómico<sup>[26]</sup>. Las fases  $\alpha$  y  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, difieren en sus propiedades ópticas, mostrando valores distintos en los índices de refracción y las energías de *band gap* óptico<sup>[27]</sup>. Los parámetros de red teóricos para la fase monoclinica son  $a = 5.6109$  Å,  $b = 4.8562$  Å y  $c = 5.6285$  Å, con un ángulo monoclinico de 120.95°<sup>[25]</sup>. La estructura está relacionada cercanamente con la del rutilo, pero la celda unitaria contiene cuatro MoO<sub>2</sub> unidades, mientras que en el rutilo solamente se encuentran dos unidades. La estructura principal del rutilo es tetragonal y basada en cadenas de octaedros de MO<sub>6</sub> los cuales comparten límites opuestos a lo largo del eje cristalográfico *c*. Cada átomo metálico está rodeado por seis átomos de oxígeno, mientras que cada oxígeno está rodeado por 3 átomos metálicos en las esquinas de un triángulo equilátero. La separación más cercana de M-M es igual al parámetro de red *c*. La coordinación metálica no es estrictamente octaédrica, y existen dos longitudes diferentes para enlaces metal-oxígeno. En la estructura de rutilo distorsionada de MoO<sub>2</sub>, las distancias Mo-Mo a lo largo del eje *c* del rutilo están alternadas para proporcionar las distancias de enlace metal - metal distintivas de 2.51 Å y 3.02 Å; esto también resulta en dos ambientes de coordinación distintivos para el oxígeno, cada uno con tres distancias de enlaces M-O, Figura 1(b)<sup>[25]</sup>.

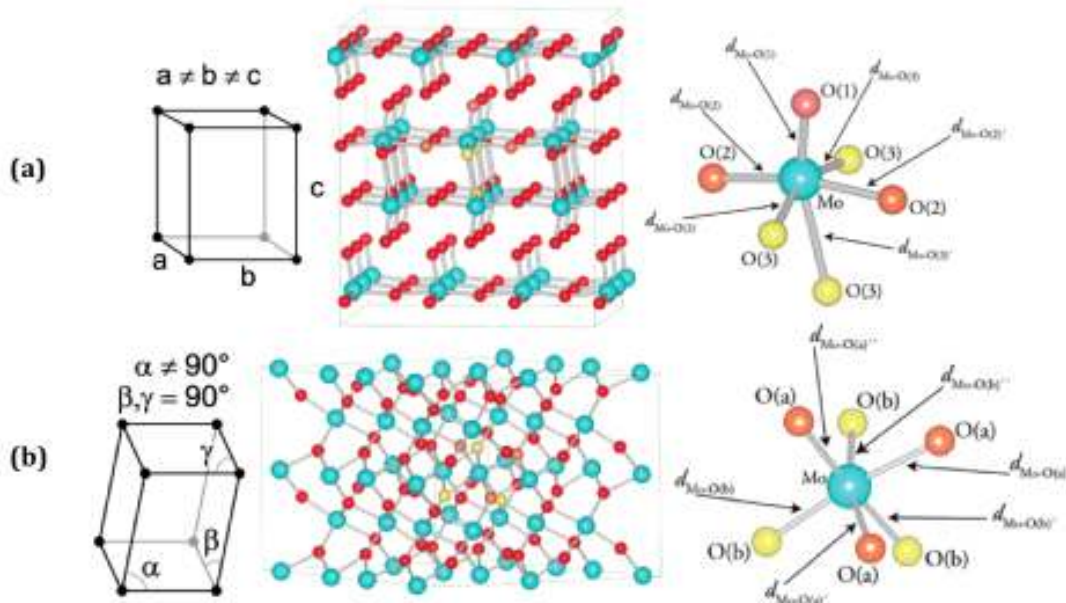


Figura 1. Celdas unitarias, modelos de esferas sólidas y octaedro distorsionado de  $\text{MoO}_6$  en el que se muestra el orden de los enlaces, correspondientes a las dos principales estructuras cristalinas del  $\text{MoO}_3$ : a)  $\alpha\text{-MoO}_3$  y b)  $\beta\text{-MoO}_3$ .<sup>[25]</sup>

En la literatura se encuentran reportadas diversas técnicas para producir películas delgadas de óxido de molibdeno, entre las que se encuentran: electrodeposición, evaporación térmica, *sputtering*, sol-gel, evaporación flash, depósito por pulsos láser y depósito químico en fase vapor. Dependiendo de la técnica utilizada, las películas delgadas presentan características morfológicas y estructurales diferentes, las cuales determinan sus propiedades. En particular, son de nuestro interés las propiedades electrocromáticas del material. En la Tabla 1 se presenta un resumen de las técnicas que se han reportado en la literatura para obtener películas delgadas de óxido de molibdeno, incluyendo los precursores, substratos y post-tratamientos utilizados.

Como se mencionó anteriormente, de entre las investigaciones realizadas empleando la técnica de CVD para la obtención de óxidos de molibdeno, no se ha reportado un estudio a profundidad respecto a los efectos que tienen los diferentes parámetros del sistema (temperatura, presión, flujo de gas inerte/reactivo, utilizando  $\text{Mo(CO)}_6$  como precursor) en las características finales de las películas obtenidas, especialmente enfocado en la aplicación de electrocromismo y capacidades ópticas del material.

Tabla 1. Antecedentes de los trabajos reportados para la preparación de películas delgadas de óxido de molibdeno.

Técnica Empleada	Precursor	Substrato	Tratamiento posterior a depósito	Características de las películas obtenidas	Espesor de película [nm]	Propiedades de las películas obtenidas	Año de publicación
<b>Electrodeposición [13]</b>	MoO <sub>3</sub> (Polvos)	Óxido de estaño dopado con flúor (FTO)	Tratamiento térmico a 450° C, 1h	Películas con buena adherencia, color café/transparente antes del tratamiento térmico. Después del tratamiento, coloración blanquecina. Morfología con cristales tipo barra de orientación aleatoria.	nm*	Propiedades electrocrómicas: $MoO_3 + xH^+ + xe^- \leftrightarrow H_xMoO_3$ Cambio de transparente a azul. $\Delta T = -34\%$ Eficiencia de coloración = 34 cm <sup>2</sup> /C a $\lambda=630$ nm.	2008
<b>Evaporación Térmica [15,16]</b>	Mo metálico (Polvo)	Cuarzo	Ninguno	Morfología de nano cintas compuestas por $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> , en dirección (001). Capas se "apilan" una encima de otra.	85	No se evaluaron propiedades	2008
	MoO <sub>3</sub> (Polvos)	Si, SiO <sub>2</sub>	Algunas muestras recibieron tratamiento térmico a 300° C.	Películas de $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> con orientaciones en direcciones (100), (001), normales a la dirección (010). Se separaron nano cintas por exfoliación mecánica, obteniendo estructuras 2D.	2.8 a 14	No se evaluaron propiedades	2009
<b>Sputtering [17]</b>	Mo metálico (Polvo)	Cuarzo, Si	Tratamiento Térmico a 300, 400, 500 y 650° C, 1h.	Al aumentar temperatura de tratamiento térmico, fase $\beta$ -MoO <sub>3</sub> desaparece, persistiendo la fase $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> . Se evalúa el efecto de la presión, a mayor presión persiste la fase $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> .	473.3 y 504.6	Transmitancia de las películas decrece al aumentar la temperatura de tratamiento térmico (sin exceder el 15% de cambio).	2006

Técnica Empleada	Precursor	Substrato	Tratamiento posterior a depósito	Características de las películas obtenidas	Espesor de película [nm]	Propiedades de las películas obtenidas	Año de publicación
<b>Sol-Gel [18]</b>	MoO <sub>3</sub> (Polvos)	ITO (indium doped tin oxide) sobre vidrio	Tratamiento térmico a 200 - 500° C en diferentes atmósferas (vacío, N <sub>2</sub> , aire, O <sub>2</sub> ) por 10 min, con el fin de remover H <sub>2</sub> O y solventes orgánicos	Películas, buena homogeneidad. Con tratamiento térmico, se obtuvieron cambios en la fase cristalina: de amorfo a cristalino (fase β). Las películas presentan micro grietas, por la evaporación de los solventes orgánicos, resultando en una estructura porosa. La temperatura y la atmósfera de tratamiento influyó directamente en las propiedades electrocrómicas de la película.	76 - 130	Propiedades electrocrómicas: MoO <sub>3</sub> + xLiClO <sub>4</sub> + xe <sup>-</sup> ↔ Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> Cambio de coloración de transparente a azul. Resultados de propiedades electrocrómicas evaluado de película tratada a 300°C a λ = 550 nm (mejores características): ΔT = -30.9% Eficiencia de coloración = 25.1 cm <sup>2</sup> /C	2010
<b>Evaporación Flash [19]</b>	MoO <sub>3</sub> (Polvos)	Si	Tratamiento térmico a 350° C en aire.	Películas estructuradas en capas, obteniendo la fase cristalina α-MoO <sub>3</sub> después del tratamiento térmico.	500 - 600	Película delgada empleada como cátodo en una batería de Li. Se observa que el voltaje decrece continuamente con el grado de inserción de Li en el material huésped. Sus características son mejores que las de una película de V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> .	1992

Técnica Empleada	Precursor	Substrato	Tratamiento posterior a depósito	Características de las películas obtenidas	Espesor de película [nm]	Propiedades de las películas obtenidas	Año de publicación
<b>Pulsos Láser [20]</b>	Mo metálico y MoO <sub>2</sub> (Polvos)	Zafiro	Tratamiento térmico a 250° C en aire.	Películas con cristales de MoO <sub>x</sub> crecieron en el plano c, con una orientación (100) y con estructuras monoclinicas, con Mo en diferentes estados de oxidación	60	Propiedades ópticas: transmitancia incrementa con el tratamiento térmico, y decrece en la conductividad de la película al aumentar el tiempo de tratamiento.	2005
<b>CVD [3,12,21]</b>	Mo(CO) <sub>6</sub>	Vidrio	Tratamiento térmico a 200 - 500° C en aire.	Antes del tratamiento térmico, películas amorfas, con cierto grado de cristalización. Después del tratamiento, películas con un mayor grado de cristalización.	nm*	Transmitancia de las películas. Con tratamiento térmico, aumentan los valores de transmitancia de las película, porque la cristalización las vuelve más transparentes. Propiedades electrocrómicas, intercalando iones de Li en la película. Se obtiene coloración, la cual también se ve afectada por los diferentes tratamientos térmicos.	2003
	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> (acac=CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> COCH)	Vidrio Amorfo	Sin tratamiento térmico posterior.	Películas delgadas conformadas por α-MoO <sub>3</sub> , observando la variación de los resultados dependiendo de la temperatura de depósito. Al incrementar la temperatura de depósito, el color de las películas delgadas cambiaba de azul a transparente.	nm*	No se evaluaron propiedades	2007

\* nm - no se determinó.

## CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

### General.

Depositar películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  utilizando el método de Depósito Químico en Fase Vapor (CVD por sus siglas en inglés), estudiando las características morfológicas y estructurales de las películas obtenidas, con el fin de obtener las mejores condiciones de depósito de la fase cristalina  $\alpha\text{-MoO}_3$ , para un desempeño electrocrómico deseado.

### Específicos.

- Depositar películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  utilizando el método de CVD.
  - Analizar el efecto de la temperatura y la presión en el sistema CVD, estudiando las características morfológicas y estructurales de las películas obtenidas.
  - Generar un diagrama de estabilidad de fases en el proceso CVD, a partir del cual obtener las condiciones bajo las cuales se genera la fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  en las películas delgadas.
  - Analizar el efecto del flujo de  $\text{O}_2$  en el sistema CVD, estudiando las características morfológicas y estructurales de las películas obtenidas.
  
- Evaluar las propiedades electrocrómicas de las películas delgadas obtenidas.

## CAPÍTULO 3 CONSIDERACIONES TEÓRICAS

### 3.1. Óxidos Metálicos.

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad en la que los átomos o iones están acomodados uno con respecto de otro. El interés principal de este trabajo es enfocarse en materiales formados por sólidos iónicos. Los iones tienden a ser formados por los elementos de los Grupos que se encuentran en el extremo izquierdo de la Tabla Periódica; así que, esperamos que los metales de los Grupos I y II formen cationes y los no metales de los Grupos VI (16) y VII (17), así como el nitrógeno, formen aniones, debido a que, al hacer esto, pueden formar una configuración de gas noble. Los cationes también pueden estar formados por algunos elementos del Grupo III (13) (como el aluminio), por metales de transición de bajo estado de oxidación y, ocasionalmente, por elementos con mayor número atómico en el Grupo IV (14), como lo son el estaño y el plomo<sup>[28]</sup>. El empaquetamiento atómico basado en modelos de esferas sólidas pueden describir la estructura sólida de los cristales: en las estructuras cristalinas, los centros de los átomos, iones o moléculas se colocan en los puntos de la red. Los átomos se asumen como esféricos para explicar el enlace y estructuras de los cristales metálicos. Un empaquetamiento cercano es un arreglo denso de iones congruentes en un enrejado infinito y regular de los átomos. Existen dos métodos en los que se puede maximizar la eficiencia de empaquetamiento de una colección de esferas del mismo tamaño: empaquetamiento cercano cúbico y empaquetamiento cercano hexagonal. La eficiencia de empaquetamiento es de 74.05% en las estructuras cúbicas y hexagonales<sup>[29]</sup>. En la Tabla 2 se muestran las estructuras relacionadas a los empaquetamientos cercanos de los aniones.

Dentro de estas clasificaciones mostradas en la Tabla 2, se encuentran los óxidos metálicos. Los óxidos metálicos son compuestos que están formados por átomos metálicos y oxígeno, los cuales son utilizados en muchas aplicaciones industriales y han ganado mucho interés recientemente desde un punto de vista tecnológico y de ciencia básica, cuando estos son nanoestructurados<sup>[30]</sup>. Estos compuestos son capaces de adoptar un vasto número de estructuras cristalinas con propiedades electrónicas que



pueden exhibir carácter metálico, semiconductor o aislante. Dentro de las aplicaciones tecnológicas mencionadas, los óxidos se utilizan en la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, celdas de combustible, recubrimientos para la pasivación de superficies contra la corrosión y como soportes para catalizadores<sup>[31]</sup>. Estas aplicaciones son consecuencia de las estructuras cristalinas de los mismos, ya que los átomos que los conforman están ordenados, generalmente, en capas, logrando que se puedan intercalar iones en una gran variedad de sitios entre dichas capas<sup>[32]</sup>.

Tabla 2. Estructuras relacionadas a los empaquetamientos cercanos de los aniones<sup>[28]</sup>.

Fórmula	Número de Coordinación Cation-Anión	Tipo y número de sitios intersticiales	Ejemplos	
			Empaquetamiento Cúbico	Empaquetamiento Hexagonal
MX	6:6	Todos octaédricos	Cloruro de Sodio: NaCl, FeO, MnS, TiC.	Arsenuro de Níquel: NiAs, FeS, NiS
	4:4	Mitad tetraédricos; cada sitio alterno ocupado	Blenda de Zinc: ZnS, CuCl, $\gamma$ -AgI	Wurtzita: ZnS, $\beta$ -AgI
MX <sub>2</sub>	8:4	Todos tetraédricos	Fluorita: CaF <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	Ninguno
	6:3	Mitad octaédricos; capas alternas tienen sitios completamente ocupados	Cloruro de Cadmio: CdCl <sub>2</sub>	Ioduro de Cadmio: CdI <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub>
MX <sub>3</sub>	6:2	Un tercio octaédrico; pares de capas alternas tienen dos tercios de los sitios octaédricos ocupados	Óxido de Molibdeno VI: MoO <sub>3</sub>	Ioduro de Bismuto: BiI <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>3</sub> , VCl <sub>3</sub>
M <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	6:4	Dos tercios octaédrico		Corundum: $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

$ABO_3$		Dos tercios octaédrico		Ilmenita: $FeTiO_3$
$AB_2O_4$		Un octavo tetraédrico y una mitad octaédrico	Spinel: $MgAl_2O_4$ Spinel inverso: $MgFe_2O_4, Fe_3O_4$	Olivina: $Mg_2SiO_4$

### 3.2. CVD – Depósito Químico en Fase Vapor.

El depósito químico en fase vapor involucra la disociación y/o la reacción química de reactivos gaseosos en un ambiente activado por calor, luz o plasma, seguido por la formación de un producto sólido estable. El depósito involucra reacciones homogéneas en fase gaseosa, y/o reacciones químicas heterogéneas que ocurren cerca de la vecindad de una superficie activada térmicamente, lo cual lleva a la formación de polvos o películas dependiendo de la presión dentro del sistema <sup>[22,33]</sup>.

En la Figura 2 se puede observar un esquema que muestra las generalidades del depósito por CVD. El proceso comienza al llevar a fase gaseosa el precursor que se utilizará para obtener el compuesto deseado. Este precursor en fase gaseosa es transportado al interior de un reactor con la ayuda de un gas, pudiendo ser inerte o de reacción. En el interior de dicho reactor se encuentra un sustrato, colocado sobre un suscepter que permite colocarlo en la posición deseada, sobre el cual se obtendrá la película. A la salida del reactor se obtendrán los subproductos gaseosos, resultado de las reacciones homogéneas llevadas a cabo en la fase gaseosa.

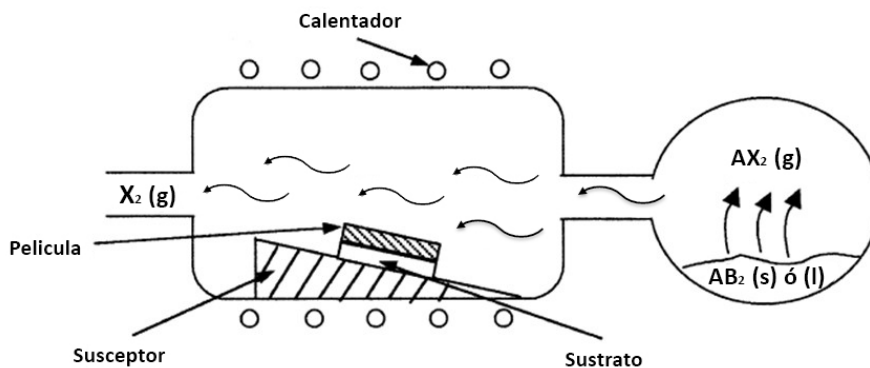


Figura 2. Diagrama esquemático del CVD <sup>[22]</sup>.

### 3.2.1. Tipos de Reactores CVD.

El proceso CVD puede llevarse a cabo con diferentes configuraciones en el equipo, dependiendo de las condiciones de operación, tipo de reactor, o de la forma en la que se inician las reacciones químicas dentro del mismo. A continuación se describen algunas de las clasificaciones existentes<sup>[8,22,33]</sup>.

- Por la temperatura de las paredes del sistema.
  - CVD de paredes calientes (HWCVD) - El sistema está en calentamiento.
  - CVD de paredes frías (CWCVD) - No se cuenta con un sistema de calentamiento alrededor del equipo.
  - CVD de calentamiento rápido (RTCVD) - Utiliza lámparas de calentamiento para calentar rápidamente el sustrato, en lugar de calentar las paredes de la cámara de reacción.
  
- Por la presión de operación:
  - CVD en presión atmosférica (APCVD) - Realizado a presión atmosférica.
  - CVD en bajas presiones (LPCVD) - Realizado a presiones menores a la atmosférica.
  - CVD en alto vacío (UHVCVD) - Realizado a presiones típicamente por debajo de  $10^{-8}$  Torr.
  
- Por las características físicas del vapor.
  - CVD asistido por aerosol (AACVD) - Los precursores son transportados al sustrato a través de un aerosol generado ultrasónicamente; se utiliza para precursores no volátiles.
  - CVD de inyección líquida directa (DLICVD) - Los precursores se tienen en forma líquida, los cuales se inyectan en una cámara de vaporización a través de inyectores específicos e ingresados, posteriormente, al sistema CVD.

- Por la forma en la que se llevan a cabo las reacciones químicas.
  - CVD de capas atómicas (ALCVD) - Depósito capas sucesivas de diferentes sustancias para producir películas cristalinas en capas.
  - CVD por combustión - Técnica realizada en una atmósfera abierta, basada en flamas para depositar películas delgadas de alta calidad y nanomateriales.
  - CVD de filamento caliente (HFCVD) / CVD catalítico (Cat-CVD) - Utiliza un filamento caliente para descomponer los gases del precursor.
  - CVD metalorgánico (MOCVD) - Se basa en el empleo de precursores metalorgánicos, con fórmula general M-R, en donde M es un elemento metálico y R es una cadena de compuestos orgánicos.

### **3.2.2. Ventajas y Desventajas del proceso CVD.**

A pesar que el CVD es un sistema químico complejo, tiene las siguientes ventajas distintivas<sup>[22]</sup>:

- a) Capacidad de producir materiales altamente densos y puros.
- b) Produce películas uniformes con buena reproductibilidad y adhesión con tasas de depósito razonablemente altas.
- c) El proceso CVD puede ser usado para obtener depósitos uniformes sobre sustratos con formas complejas.
- d) Habilidad de controlar estructura cristalina, morfología superficial y orientación de los productos al controlar los parámetros de reacción.
- e) La tasa de depósito puede ser ajustada fácilmente.
- f) Costo razonable, en el caso de los sistemas convencionales de CVD.
- g) Flexibilidad de usar un amplio rango de precursores químicos como los haluros, hidruros, organometálicos, los cuales permiten obtener depósitos de una gran variedad de materiales.
- h) Temperaturas de depósito relativamente bajas para obtener fases cristalinas deseadas a través de un proceso de nucleación y crecimiento en la superficie del sustrato.

Por otra parte, el proceso CVD presenta las desventajas siguientes<sup>[22]</sup>:

- a) Existen riesgos químicos y de seguridad causados por el uso de gases tóxicos, corrosivos, flamables y/o explosivos. Sin embargo, esta desventaja ha sido minimizada utilizando variantes del CVD, con el empleo de precursores más amigables con el medio ambiente.
- b) Dificultad para depositar materiales multi componentes con estequiometría bien controlada usando precursores con diferentes características químicas que presentan tasas de vaporización desiguales. Esta desventaja se puede evitar utilizando precursores con las mismas características químicas.
- c) El uso de sistemas de reactores o vacío más sofisticados para las diferentes variantes de CVD, como sistemas de baja presión o ultra vacío, CVD asistido por plasma y CVD foto asistido, tienden a incrementar el costo de fabricación del equipo.

### 3.2.3. Principio del Proceso y Mecanismo de Depósito.

La Figura 3 muestra un esquema sobre las etapas principales que se llevan a cabo en el proceso CVD.

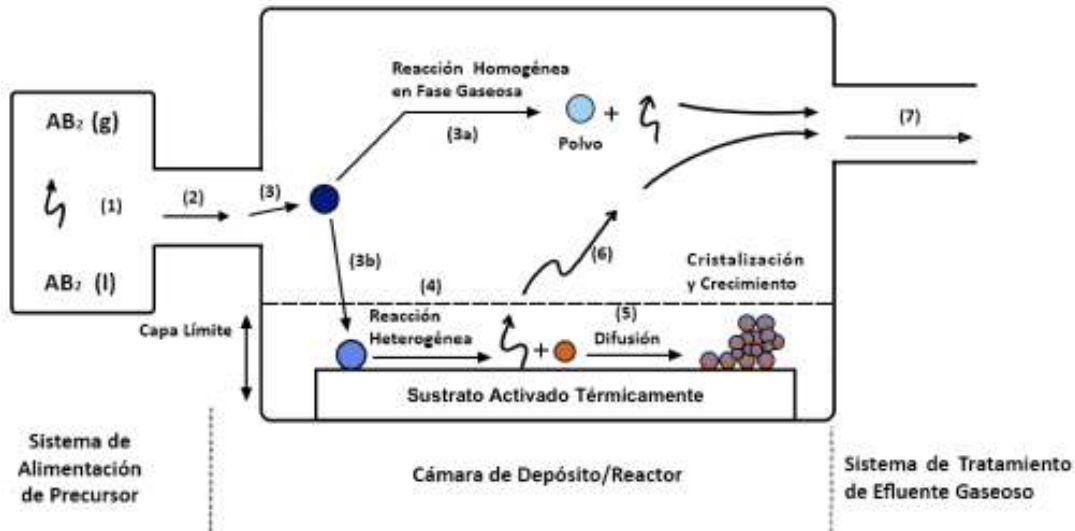


Figura 3. Esquema de las etapas principales que ocurren dentro del sistema de CVD<sup>[22]</sup>.

La secuencia de pasos que ocurre durante el proceso CVD es el siguiente<sup>[22]</sup>:

- 1) Generación de especies reactivas en fase gaseosa.

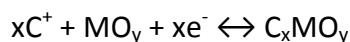
- 2) Transporte de especies gaseosas hacia la cámara de reacción.
- 3) Los reactivos gaseosos reaccionan en fase gas, formando especies intermedias:
  - a. A una temperatura elevada por arriba de las temperaturas de descomposición de las especies intermediarias al interior del reactor, pueden ocurrir reacciones homogéneas en fase gaseosa donde las especies intermediarias sufren de descomposición y/o reacción química subsecuente, formando polvos y sub productos volátiles en la fase gaseosa. El polvo será recolectado en la superficie del sustrato y puede actuar como centro de cristalización. Sub productos se transportan fuera de la cámara de depósito. La película depositada puede tener una adhesión pobre.
  - b. A temperaturas más bajas a la temperatura de disociación de la fase intermediaria, ocurre la difusión/convección de las especies intermediarias a través de la capa límite. Estas especies intermediarias siguen los pasos 4 a 7.
- 4) Se da la absorción de los reactivos gaseosos en el sustrato caliente y ocurre una reacción heterogénea en la interfaz gas-sólido, lo cual produce el depósito y las especies que son sub productos.
- 5) El depósito se difundirá a través del sustrato caliente, formando el centro de cristalización y el crecimiento de la película.
- 6) Se remueven los sub productos gaseosos de la capa límite a través de difusión o convección.
- 7) Los gases precursores sin reaccionar y los sub productos serán transportados fuera de la cámara de depósito.

### **3.3. Electrochromismo.**

El electrocromismo es una propiedad que exhibe un material, por la cual puede mostrar un cambio de color reversible con la aplicación de un voltaje o una corriente eléctrica. Un material electrocromático 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>[9,10,11,18]</sup>.

Existen dos tipos de materiales electrocrómicos: óxidos de metales de transición y compuestos orgánicos. Los materiales electrocrómicos de óxidos de metales de transición, a su vez, se subdividen en materiales catódicos y materiales anódicos. Los materiales que cambian de tonalidad debido a la inserción de carga son llamados catódicos, mientras que los que toman color debido a la extracción de carga son llamados anódicos.

Para el caso de los materiales catódicos, éstos requieren una reacción de reducción de la especie para formar una nueva; como ejemplo se tienen los materiales compuestos por tungsteno, molibdeno y titanio. Estos procesos se llevan a cabo por la siguiente reacción:



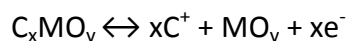
En donde  $C^+$  puede ser cualquiera de los iones  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , etcétera y M corresponde a un catión de un elemento metálico de transición.

En la Tabla 3 se muestran los materiales electrocrómicos catódicos más estudiados.

Tabla 3. Materiales Electrocrómicos Catódicos más estudiados <sup>[9,11,18]</sup>.

Material	Coloración	Electrolito
WO <sub>3</sub>	Transparente /Azul	No acuoso, acuoso, sólido, Li <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>
MoO <sub>3</sub>	Blanco/Púrpura Azul	Acuoso
WO <sub>2</sub>	Roj/Azul	Acuoso
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Amarillo/Café, Verde	Li en medio acuoso
TiO <sub>2</sub>	Transparente/Azul	Acuoso Ácido
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Azul Claro/Azul Obscuro	Acuoso Li <sup>+</sup> , en medio no acuoso

Los materiales anódicos requieren una reacción de oxidación de la especie para formar una nueva; por ejemplo, los materiales pueden estar compuestos por níquel, iridio y cobalto. La reacción que se lleva a cabo en dichos procesos es:



En la Tabla 4 se muestran los materiales electrocrómicos anódicos más estudiados.

Tabla 4. Materiales Electrocrómicos Anódicos más estudiados <sup>[9,11]</sup>.

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

### 3.3.1. Dispositivos electrocrómicos.

Un dispositivo electrocrómico (ECD, ElectroChromic Device) es una pantalla no emisiva capaz de ajustar el color de una placa a través de una reacción química de algún material electrocrómico, al aplicar una carga eléctrica<sup>[9]</sup>.

La composición típica de un ECD se describe como<sup>[10,34]</sup>:

- Substrato de vidrio (GS): Base sólida que soporta al dispositivo; puede estar constituida de vidrio o de un polímero flexible. Este material es no conductor.
- Conductor transparente (TC): Capa compuesta de un óxido/óxido dopado conductor transparente, el cual permitirá el paso de electrones dentro del dispositivo; los más comunes son In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO), SnO<sub>2</sub>:F (FTO), SnO<sub>2</sub>:Sb y el ZnO:Al.
- Recubrimiento electrocrómico (EC): Capa de material electrocrómico, anódico o catódico, dependiendo de lo que se requiera.
- Conductor de iones (IC): Interfaz que permitirá la conducción de iones de una parte del dispositivo a otra, del ánodo al cátodo de la celda. Normalmente se utilizan películas sólidas de óxidos metálicos o polímeros electrolíticos viscosos.

En la Figura 4 se puede observar representada la sección transversal de los elementos que constituyen un dispositivo electrocrómico. En la figura se puede ver el dispositivo completo, incluyendo una parte anódica y una catódica, adicionalmente se muestra la representación del transporte de los iones positivos bajo la acción de un campo eléctrico externo.



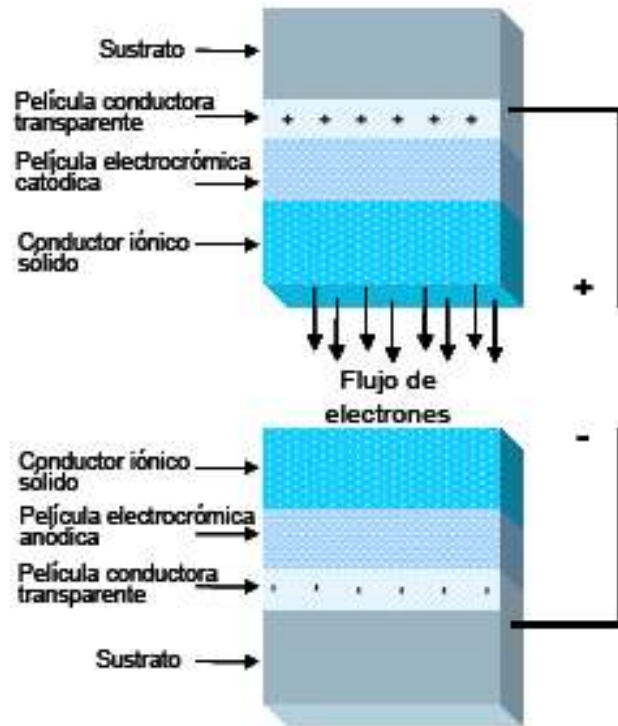
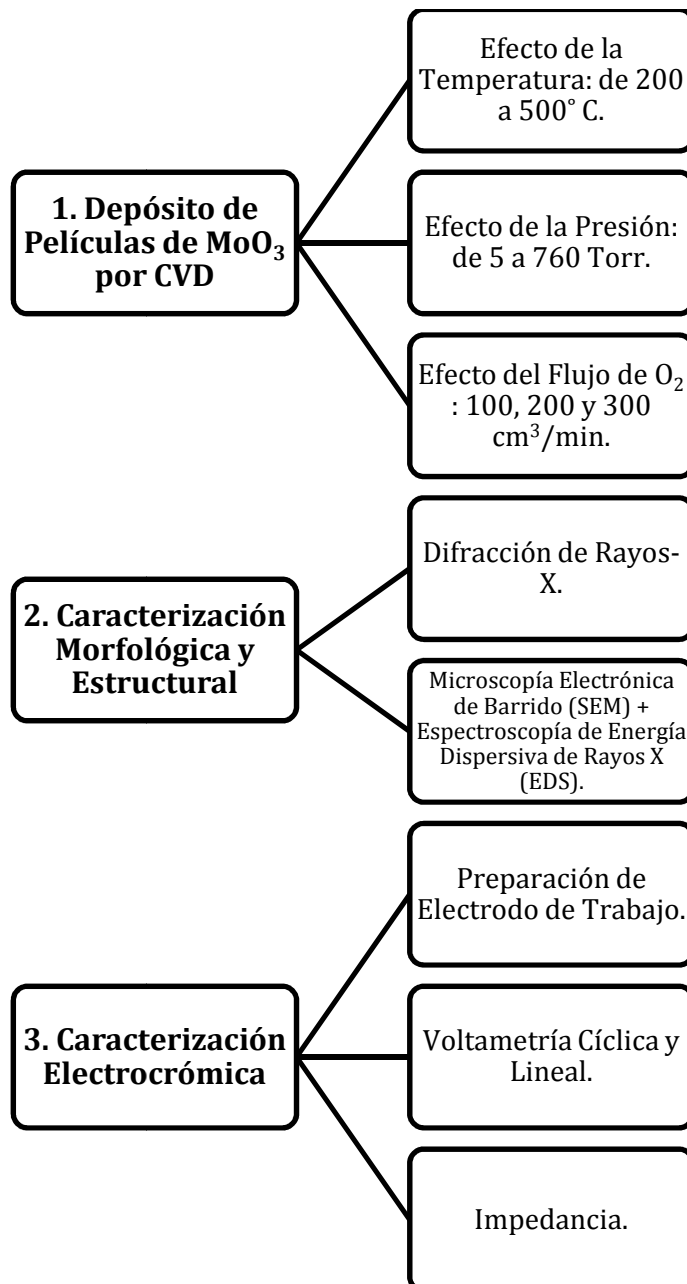


Figura 4. Sección transversal de las diferentes capas de un Dispositivo Electrocrómico<sup>[23]</sup>.

## CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental está dividido en tres partes principales, las cuales se detallan en el siguiente diagrama de bloques.



#### **4.1. Depósito de Películas de MoO<sub>3</sub> por CVD.**

Con el fin de realizar los depósitos de MoO<sub>3</sub>, se utilizó un reactor CVD de paredes calientes, en condiciones de baja presión, así como presión atmosférica.

##### **4.1.1. Sistema CVD de Baja Presión (LPCVD).**

En la Figura 5 se muestra una fotografía del sistema CVD que se instaló en el laboratorio para lograr un sistema que operara en un intervalo de presiones de 5 y 600 Torr.



Figura 5. Sistema CVD de Baja Presión: 1) entrada de gases, 2) horno tubular con tubo de cuarzo de 2.4 cm de diámetro (reactor), 3) vacuómetro, 4) medidor de presión en el sistema, 5) filtro para polvos fabricado de bronce, 20 micrones y 6) bomba de vacío.

El medidor de presión utilizado es de *Laco Technologies* modelo LVG-200TC y el filtro para polvos de Bronce es el modelo LVF-B-81-20-NW25 de *Laco Technologies*. El sistema de alimentación de gases está controlado por un regulador marca *Aalborg*, cuando se emplearon flujos de entre 200 y 300 cm<sup>3</sup>/min, y por un regulador *Alicat Scientific MC Series* para lograr un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min, debido a la inestabilidad del primero para controlar flujos bajos de gas reactivo y de transporte.

#### 4.1.2. Sistema CVD a Presión Ambiente (APCVD).

En el caso de los experimentos que se realizaron a presión atmosférica, se utilizó un arreglo experimental diferente al anterior para facilitar el flujo de oxígeno a través del sistema CVD; en la Figura 6 se muestra el montaje.



Figura 6. Sistema CVD a Presión Ambiente.

Antes de iniciar la experimentación, se obtuvo el perfil de temperaturas del horno tubular *Barnstead Thermolyne* Modelo 21100 utilizado en la experimentación.

El perfil de temperaturas del horno se basa en una temperatura central o media, la cual se fija en el *display* del mismo, y en un perfil parabólico que fija como máximo dicha temperatura media y decrece hacia ambos extremos del horno (Apéndice A).

Las películas de óxido de molibdeno fueron preparadas a partir del precursor hexacarbonil de molibdeno ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , Sigma Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ), un precursor organometálico, del cual se utilizaron 40 mg para cada experimento. La temperatura de sublimación del precursor fue de  $147.5^\circ \text{C}$ , de acuerdo con la información obtenida de la calorimetría diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimetry), y el análisis termogravimétrico (TGA, thermogravimetric analysis), Figura 7, realizados al  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Como gas reactivo y de transporte se utilizó oxígeno ( $\text{O}_2$ , Infra, 99%).

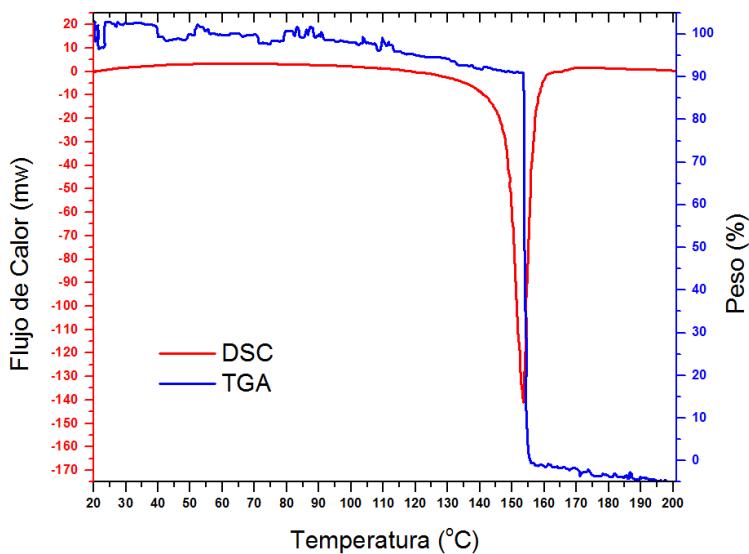


Figura 7. DSC y TGA de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

El precursor se colocó dentro de un tubo de cuarzo a una distancia determinada de la entrada del horno, la cual corresponde al punto en el perfil de temperatura del mismo en el que se encuentre la temperatura de sublimación del  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

Los substratos se colocaron uniformemente a lo largo del tubo de cuarzo, cubriendo solamente la zona que abarca el horno, como se muestra en la Figura 8.

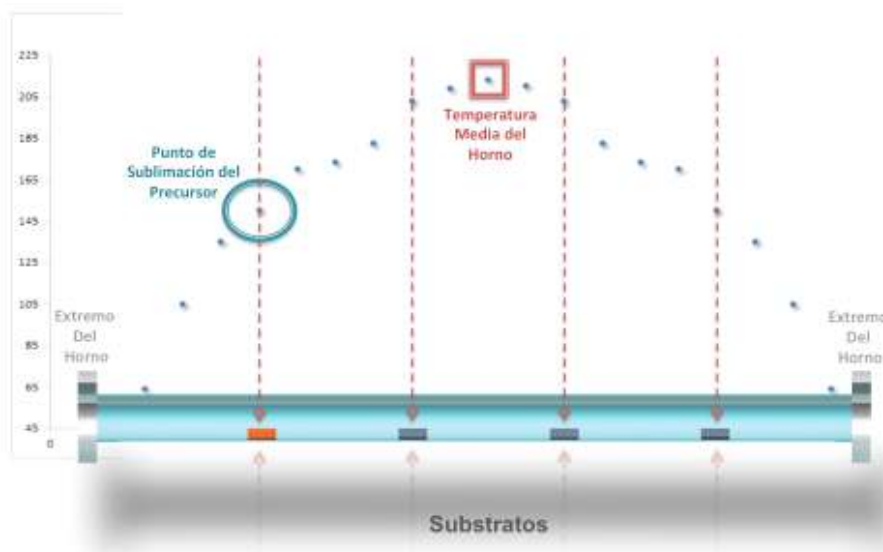


Figura 8. Esquema del reactor de cuarzo mostrando la distribución del precursor y substratos dentro del horno.

Con el fin de evitar que el precursor estuviera colocado muy cerca del extremo de la entrada del horno, se decidió realizar los experimentos con una temperatura media de 200° C y 300° C y, posteriormente, realizar un tratamiento térmico a los depósitos obtenidos en una mufla, para alcanzar las temperaturas de 400 y 500° C.

Tomando en cuenta todas las consideraciones anteriores, las distancias a las que se colocaron el precursor y los sustratos en todas las experimentaciones se indican en la siguiente tabla.

*Tabla 5. Distancias de colocación de Precursor y Substratos dentro del Reactor.*

Temperatura central (°C)	Extremo del reactor	Precursor	Substrato 1	Substrato 2	Substrato 3
			S1	S2	S3
Distancia (cm)					
200	0	7	15	23	31
300	0	3	11	19	27

Los depósitos se realizaron inicialmente en sustratos de cuarzo de 1 cm x 0.5 cm, para estudiar los efectos de las diferentes variables a manipular.

Con el fin de analizar los efectos de temperatura y presión, se exploró un intervalo de temperaturas de 200 a 500° C y un intervalo de presiones entre 5 y 760 Torr, manteniendo en todos los experimentos un flujo de 200 cm<sup>3</sup>/min de oxígeno. Para estudiar los efectos que pudiese tener el flujo de oxígeno, se emplearon flujos de 100 y 300 cm<sup>3</sup>/min.

Con el fin de asegurar la reproducibilidad, los experimentos correspondientes a 200 y 300° C se realizaron manteniendo la temperatura central del horno en estos valores, en cambio, para los casos de 400 y 500° C, los depósitos fueron llevados a cabo a 200° C (temperatura central) y posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas de entre 390 y 430° C para el primer caso y de 490 y 520° C en el segundo, durante 2 horas en una mufla Lindberg/Blue M. A continuación se describen los experimentos realizados para el estudio del proceso CVD en el caso de depósito de películas de óxido de molibdeno.

### 4.1.3. Efecto de la Temperatura y Presión.

Los puntos analizados para entender el efecto de la temperatura y la presión del sistema se resumen en la Figura 9. En total se realizaron 36 experimentos, explorando 4 diferentes temperaturas y 9 presiones. Estos experimentos se llevaron a cabo con 200 cm<sup>3</sup>/min de oxígeno en el sistema y con un tiempo de depósito de 5 minutos en la temperatura y presión deseadas. Esto se hizo con base en la información de la temperatura de sublimación del precursor, así como a lo reportado en la literatura para las temperaturas de obtención de las fases principales del óxido de molibdeno<sup>[3, 12, 17, 19]</sup>.

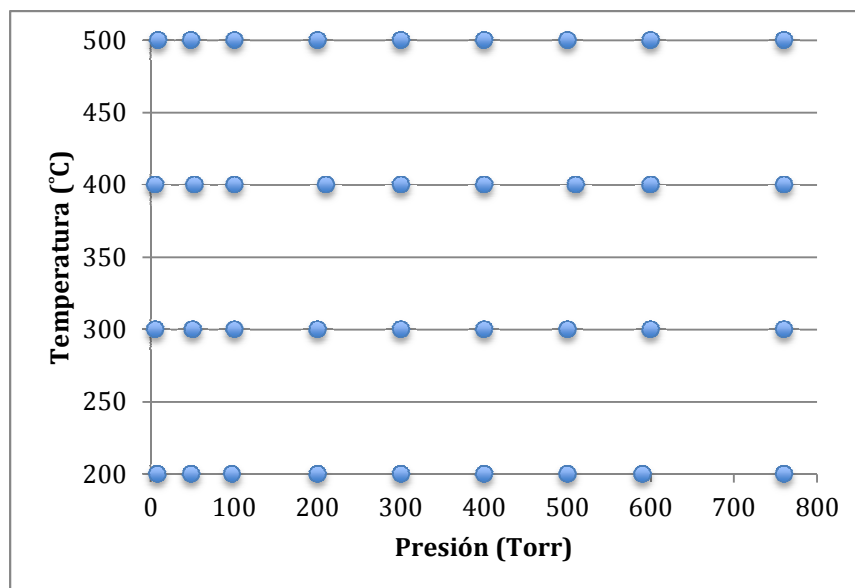


Figura 9. Diseño de Experimentos - Los puntos indican las condiciones de temperatura y presión de cada experimento.

### 4.1.4. Efecto del Flujo de O<sub>2</sub>.

Para lograr entender el efecto que tiene la variación del flujo de oxígeno en el sistema, se eligieron dos temperaturas (400 y 500° C) y dos presiones (300 y 760 Torr) analizadas en el experimento anterior, tomando como base los resultados obtenidos y las zonas en las que se encontró la fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. La variación de flujo de oxígeno se consideró en 100, 200 y 300 cm<sup>3</sup>/min. Los experimentos realizados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Experimentos Realizados para el Análisis del Efecto del Flujo de O<sub>2</sub>.

P (Torr)	T (° C)	Flujo de O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)
300	400	100
760	400	100
300	400	200
760	400	200
300	400	300
760	400	300
300	500	100
760	500	100
300	500	200
760	500	200
300	500	300
760	500	300

No se exploró una presión menor a 300 Torr debido a que, al aumentar el flujo a 300 cm<sup>3</sup>/min, a presiones bajas, el sistema era inestable, es decir, sufría fluctuaciones fuertes de presión durante la realización de los depósitos, entre 50 y 100 Torr.

## **4.2. Caracterización Morfológica y Estructural de los Depósitos Obtenidos.**

### ***4.2.1. Difracción de Rayos X.***

La estructura cristalina de las películas obtenidas fue determinada por medio de la técnica de difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un difractómetro D8 *Advance* de Bruker con radiación CuK $\alpha$  con configuración de haz rasante. El difractómetro se encuentra instalado en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Para el análisis de las muestras se fijó una velocidad de barrido de 1 s por paso, en un intervalo 2 $\theta$  de 10° a 80°, con un incremento de 0.02°, 40 kV y 40 mA.

### ***4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).***

La morfología superficial de las películas fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado para las micrografías de películas tratadas a 400° C fue



un SEM marca FEI, modelo *Dual Beam* Nova-200 Nanolab, acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva de ventana ultra delgada de rayos X Si(Li). El equipo se encuentra en el Instituto Mexicano del Petróleo. La preparación de las muestras se llevó a cabo considerando que el  $\text{MoO}_3$  y el cuarzo no son conductores, para poder analizar la muestras por este método, se recubrieron con una capa delgada de oro. Posteriormente, las muestras se fijaron al porta muestras del microscopio por medio de cintas de grafito. Adicionalmente, con el fin de determinar el espesor de las películas analizadas, estas se rotaron en un ángulo de  $50^\circ$  dentro del equipo.

En el caso de las películas tratadas a  $500^\circ\text{C}$ , se utilizó un SEM de emisión de campo marca *JEOL* modelo JSM-6701F, el cual se encuentra en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, en la ESIQIE-IPN.

Para las películas obtenidas con un flujo de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  y tratadas a  $500^\circ\text{C}$ , se utilizó un SEM de bajo vacío marca *JEOL* modelo JSM-5600 LV, el cual se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

### **4.3. Caracterización Electrocrómica.**

#### ***4.3.1. Preparación del Electrodo de Trabajo.***

Con la finalidad de llevar a cabo la valoración electroquímica de las películas de  $\text{MoO}_3$  obtenidas por CVD, se obtuvieron depósitos de éstas a través de la metodología mencionada anteriormente, utilizando sustratos de cuarzo recubiertos de ITO (*indium tin oxide*) de  $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ , con un espesor de  $1\text{ mm}$  y con una resistividad de  $10 - 15\ \Omega/\square$ . Los depósitos se realizaron utilizando las condiciones descritas en la Tabla 7. Las condiciones de estos experimentos fueron elegidos con base en los resultados obtenidos para la valoración del efecto de la temperatura, presión y el flujo de oxígeno. Adicionalmente, se estudió el efecto de la cantidad de precursor empleada en las propiedades electroquímicas de la película obtenida.

Tabla 7. Experimentos Realizados para la Obtención del Electrodo de Trabajo.

Flujo de O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Temperatura (° C)	Presión (Torr)	Masa de Precursor (mg)
200	400	17	40
		17	80
		300	40
		300	80
		760	40
		760	80

### 4.3.2 Evaluación Electroquímica.

Para llevar a cabo los experimentos de la evaluación electroquímica de las películas de MoO<sub>3</sub> seleccionadas, se construyó una celda electroquímica a dos electrodos compuesta por los siguientes elementos:

- **Electrodo de Trabajo:** Depósitos de películas delgadas de α-MoO<sub>3</sub> en ITO de 1 cm x 2 cm y 1 mm de espesor, con una resistividad de 10 – 15 Ω/□.
- **Contraelectrodo / Electrodo de Referencia:** ITO de 2 cm x 2 cm.
- **Electrolito:** Perclorato de Litio (LiClO<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, ≥95.0%) en Carbonato de Propileno (PC, Sigma-Aldrich, 99.7%) 1 M, preparado según la metodología detallada por Shih-Yuan Lin y colaboradores.<sup>[18]</sup>

En la Figura 10 se muestra un esquema de la celda utilizada. Con el fin de asegurar la repetibilidad de los resultados obtenidos, el electrodo de trabajo se mantuvo sumergido el 50% de su longitud en todos los experimentos realizados (área sumergida = 1 cm<sup>2</sup>), al igual que el contraelectrodo/electrodo de referencia.

La celda electroquímica se conectó a un potenciostato/galvanostato *VersaSTAT 3* de *Princeton Applied Research*, utilizando el software *VersaStudio* para poder capturar los resultados.

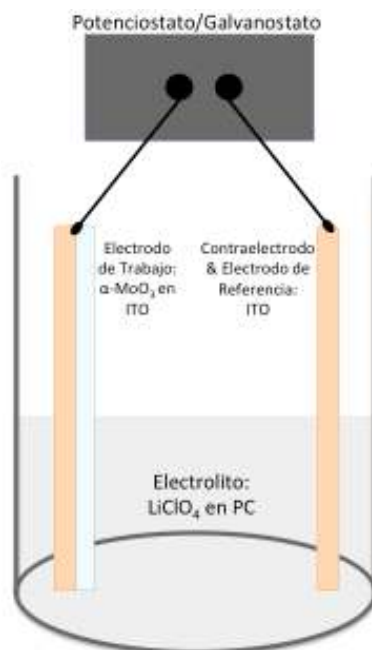


Figura 10. Celda Electroquímica utilizada en la experimentación.

#### 4.3.2.1. Voltametría Cíclica.

La voltametría cíclica de las películas de  $\text{MoO}_3$  se llevó a cabo en una ventana de potencial 2.5 a -3.2 V, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, en 2 ciclos, teniendo como potencial inicial 0 V contra el potencial de circuito abierto.

#### 4.3.2.2. Voltametría Lineal e Impedancia.

A partir de las gráficas obtenidas en la voltametría cíclica, se calcularon las pendientes de Tafel de los resultados obtenidos entre los potenciales de -1.0 a -3.2 V, con el fin de analizar la respuesta obtenida en la zona de reducción de la película de  $\text{MoO}_3$ .

Las pendientes de Tafel se calcularon a través del logaritmo de la corriente entre el área sumergida del electrodo de trabajo ( $1 \text{ cm}^2$ ). Mientras que el análisis de impedancia se llevó a cabo utilizando una frecuencia inicial de 100,000 Hz y una final de 0.1 Hz, utilizando una amplitud de 10 mV y un potencial de -2 V contra el potencial de referencia.

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Efecto de la Presión y la Temperatura.

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 9 - Diseño de Experimentos, se exploraron 4 temperaturas y 9 presiones diferentes para poder conocer el efecto de ambas condiciones de depósito en las películas obtenidas por el proceso CVD. En la Tabla 6 se resumen estas condiciones, así como los resultados en términos de fases encontradas y apariencia de los depósitos obtenidos en cada uno de los casos.

*Tabla 8. Resumen de resultados de las condiciones exploradas.*

Temperatura depósito (° C)	Presión (Torr)	Fases Identificadas en DRX	Apariencia Física
200	5 - 600	MoO <sub>3</sub> amorfo	Azul marino
200	760	MoO <sub>3</sub> amorfo + Mo metálico	Azul marino
300	5 - 280	MoO <sub>3</sub> amorfo	Azul marino
300	280 - 760	β-MoO <sub>3</sub>	Amarillo blanquecino
400	5 - 760	α-MoO <sub>3</sub>	Blanco
500	5 - 760	α-MoO <sub>3</sub>	Blanco

Las películas obtenidas muestran apariencias físicas diferentes dependiendo de la fase de MoO<sub>3</sub> presente en las mismas.

En el caso de los depósitos realizados a 200° C, en todas las presiones exploradas, así como los depósitos obtenidos a 300° C, en presiones de 5 a 280 Torr, se observan patrones de difracción amorfos. Se realizó un análisis adicional de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) en el que se corroboró, a través del porcentaje atómico, la presencia de molibdeno y oxígeno en las muestras que arrojaba patrones de difracción amorfos; la Figura 11 y la Tabla 9 muestran los resultados de dicho análisis.

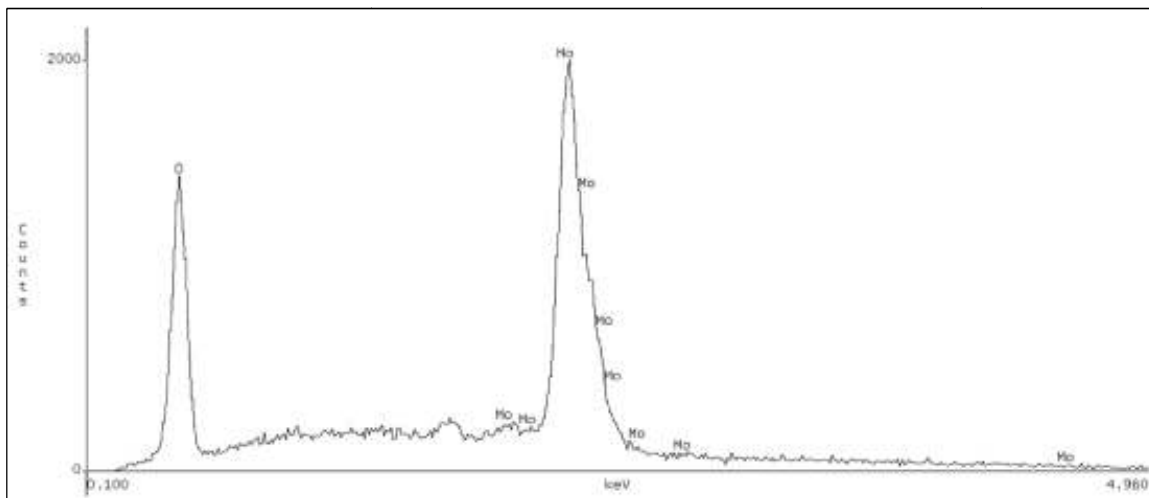


Figura 11. Análisis EDS de las películas de  $\text{MoO}_3$  obtenidas a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  (todos los rangos de presión) y  $300^\circ\text{C}$  (con presiones de 5 a 280 Torr).

Tabla 9. Resultados cuantitativos de Análisis EDS de las películas de  $\text{MoO}_3$  obtenidas a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  (todos los rangos de presión) y  $300^\circ\text{C}$  (con presiones de 5 a 280 Torr).

Elemento		% en Peso	% Atómico
Oxígeno (O)	señal K	30.76	72.71
Molibdeno (Mo)	señal L	69.24	27.29

En las Figuras 13 a 21 se presentan los difractogramas obtenidos a partir del precursor  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y un tiempo de depósito de 5 minutos, para cada una de las muestras obtenidas a las presiones analizadas, cubriendo las diferentes temperaturas exploradas en el sistema CVD. Adicionalmente, en la Figura 12 se muestra el patrón de difracción correspondiente al sustrato de cuarzo utilizado para todos los depósitos realizados. Como se puede observar, el difractograma presenta una respuesta característica de un material amorfo, la cual aparece en la mayoría de los difractogramas de las muestras obtenidas debido al espesor de los depósitos. Con base en los resultados, puede observarse que, a presiones de 5, 50, 100 y 200 Torr (Figuras 13-16) se obtienen películas amorfas a  $200$  y  $300^\circ\text{C}$ , obteniéndose la fase de interés, es decir,  $\alpha\text{-MoO}_3$  a partir de  $400^\circ\text{C}$ , bajo esas condiciones.

Por otra parte, los depósitos realizados a presiones de 300 a 760 Torr, a  $300^\circ\text{C}$  se obtiene la fase  $\beta\text{-MoO}_3$  (Figuras 17-21) en la que se observa, en todos los casos, reflexiones a  $2\theta = 23.01^\circ$ ,  $25.01^\circ$ ,  $26.40^\circ$  y  $33.81^\circ$ , correspondientes a los planos (011),

(200), (111) y (-211), respectivamente, las cuales son características para la estructura monoclinica del trióxido de molibdeno, denominado como fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (carta JCP2 037-1445). Los patrones de difracción para las temperaturas de 400 y 500 °C, para todas las presiones exploradas, muestran las mismas reflexiones a  $2\theta = 12.76^\circ$ ,  $23.32^\circ$ ,  $25.70^\circ$ ,  $27.33^\circ$ ,  $33.12^\circ$  y  $33.73^\circ$ , grados correspondientes a los planos (020), (110), (040), (021), (101) y (111), respectivamente, representativas para la estructura ortorrómbica del trióxido de molibdeno, denominada como fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (carta JCP2 005-0508); los resultados obtenidos corresponden con lo que se ha obtenido en otros trabajos de investigación<sup>[26, 33, 34]</sup>. La comparación de estos resultados con los reportados en la literatura se detallarán más adelante.

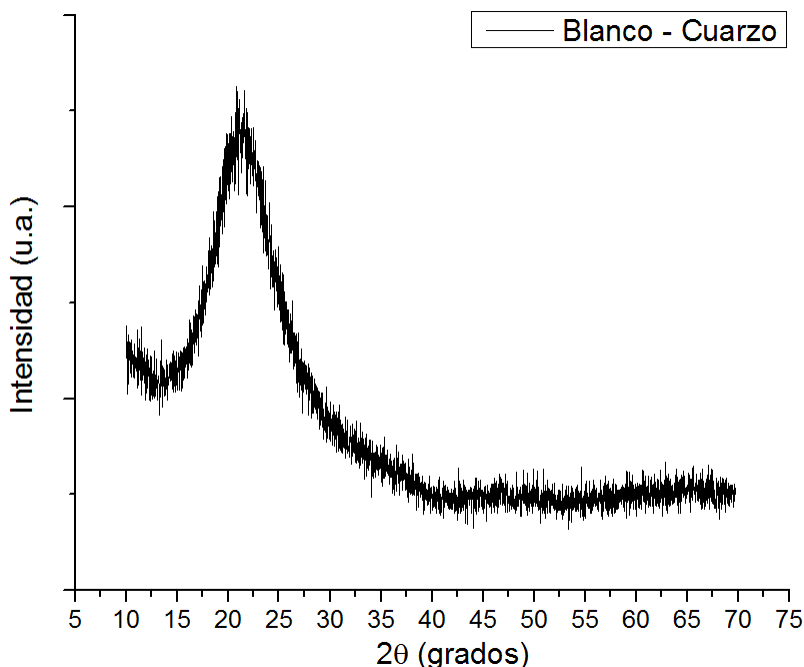


Figura 12. Patrón de Difracción del Substrato de Cuarzo Utilizado - Blanco.

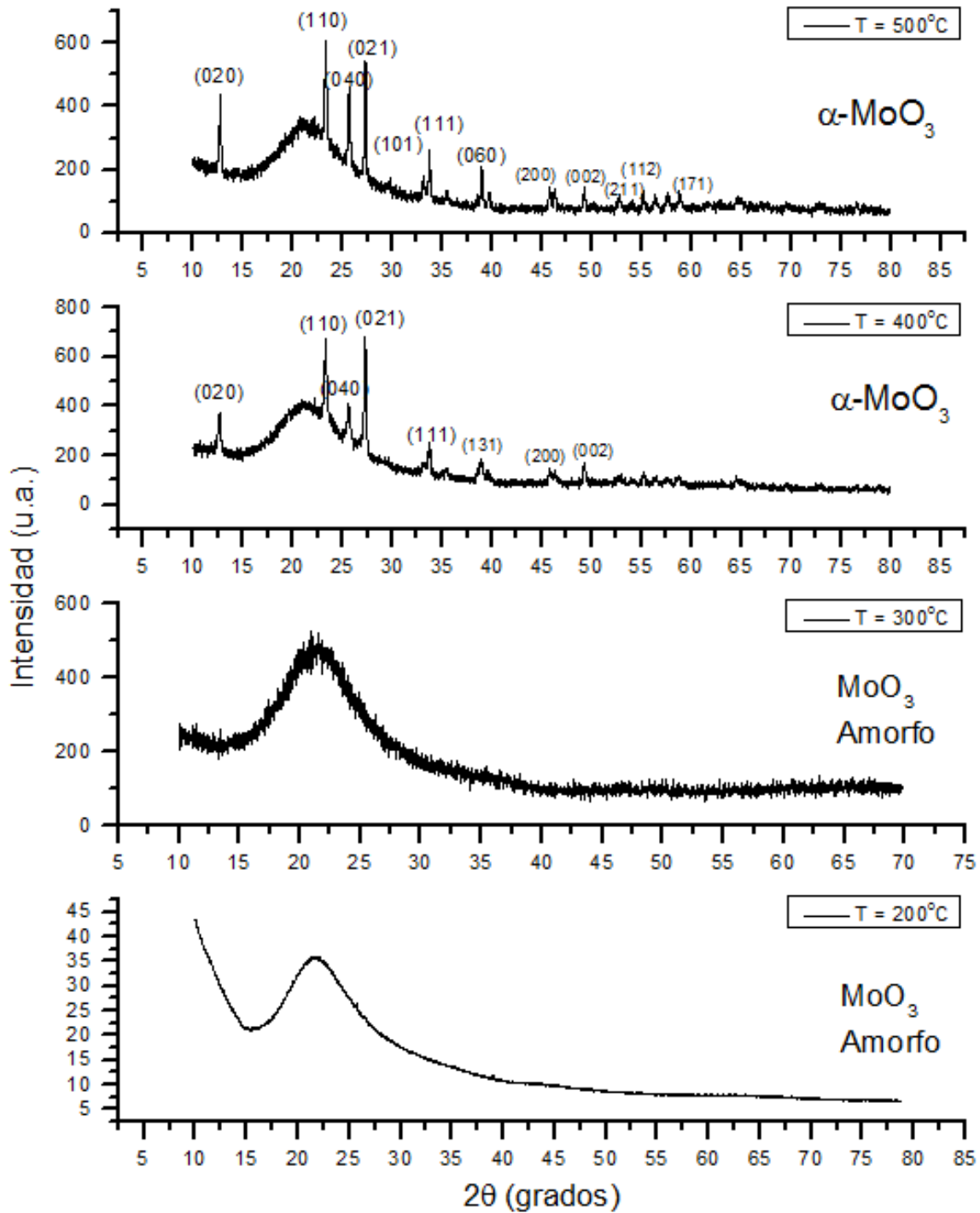


Figura 13. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 5$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

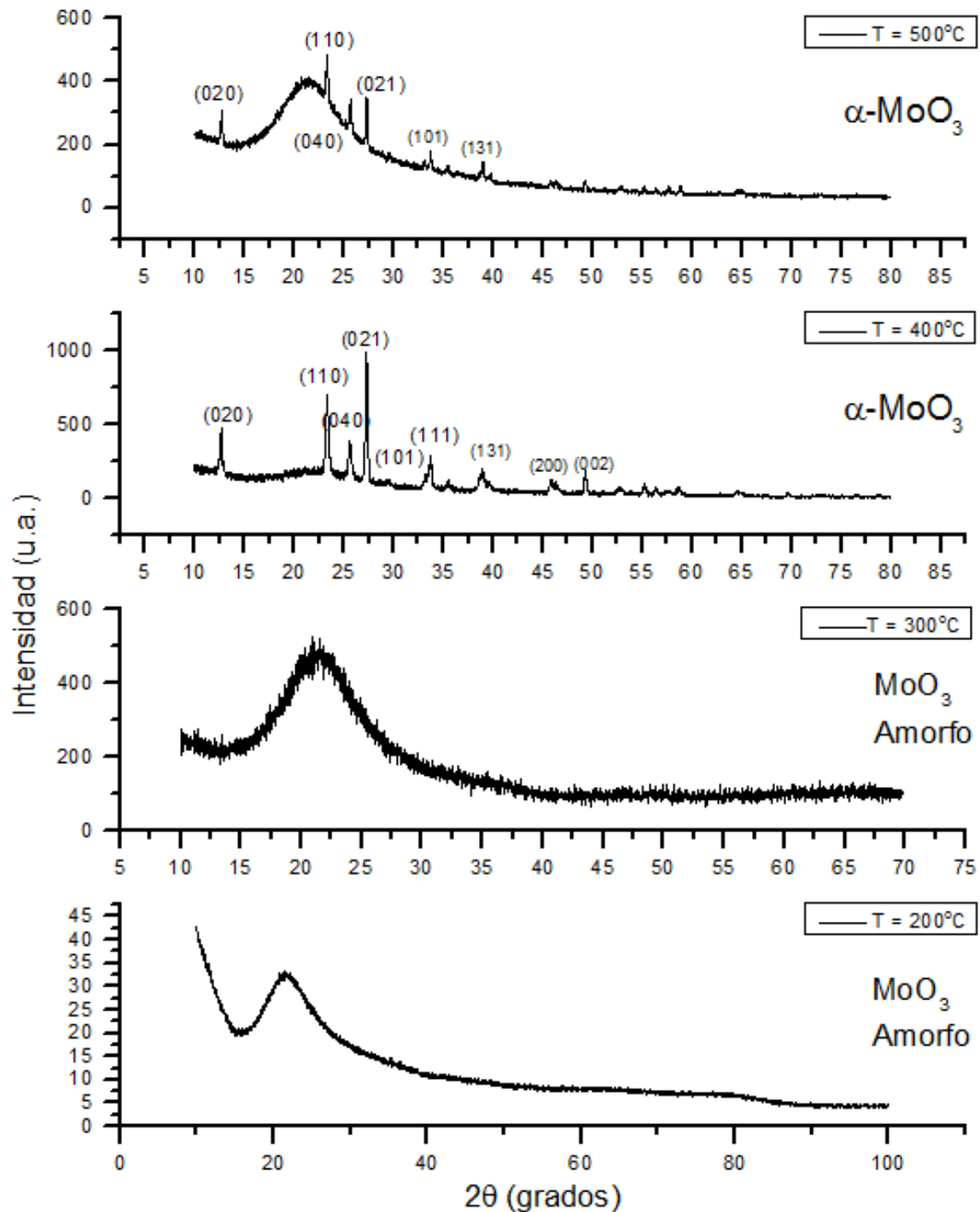


Figura 14. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 50$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.



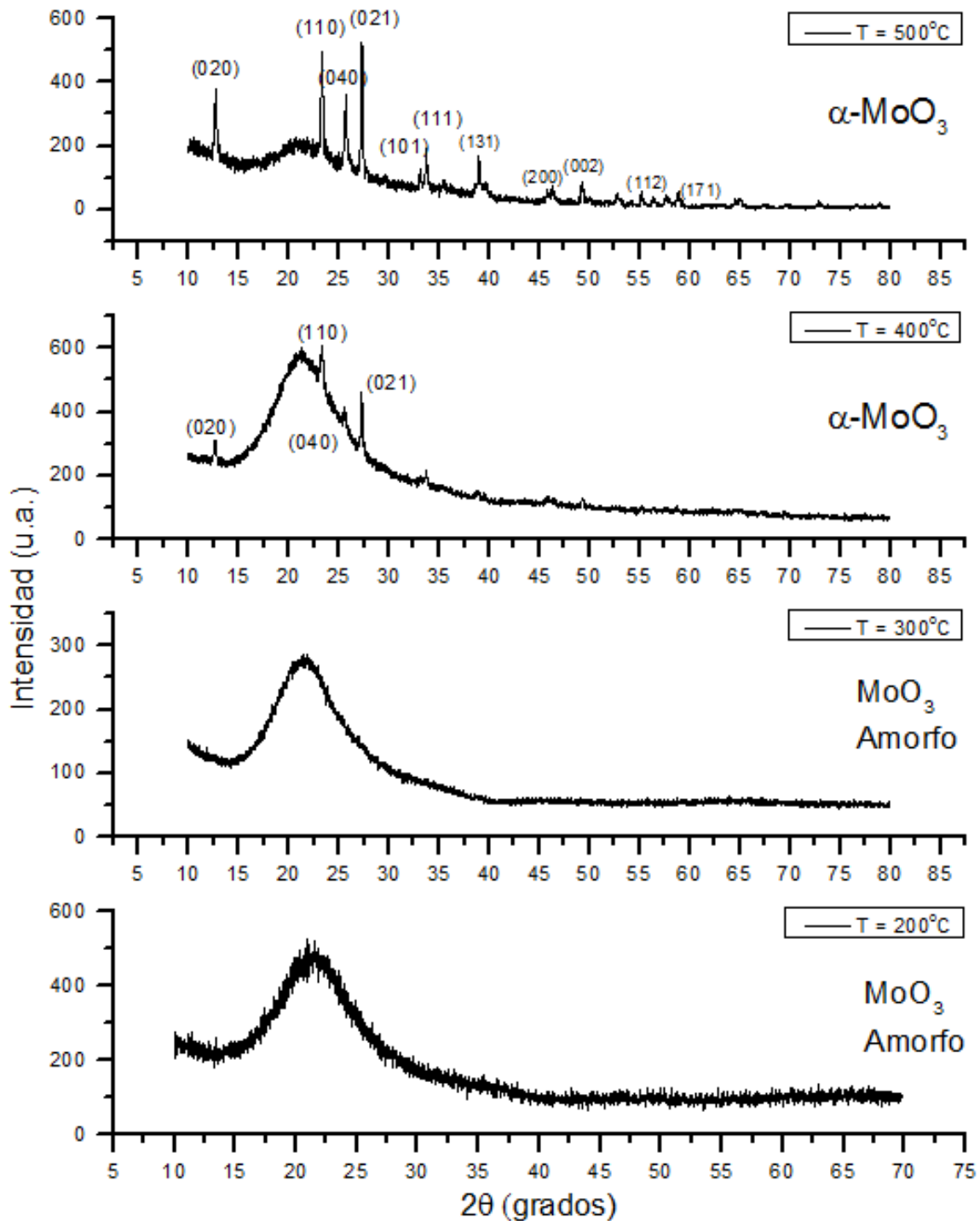


Figura 15. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 100$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

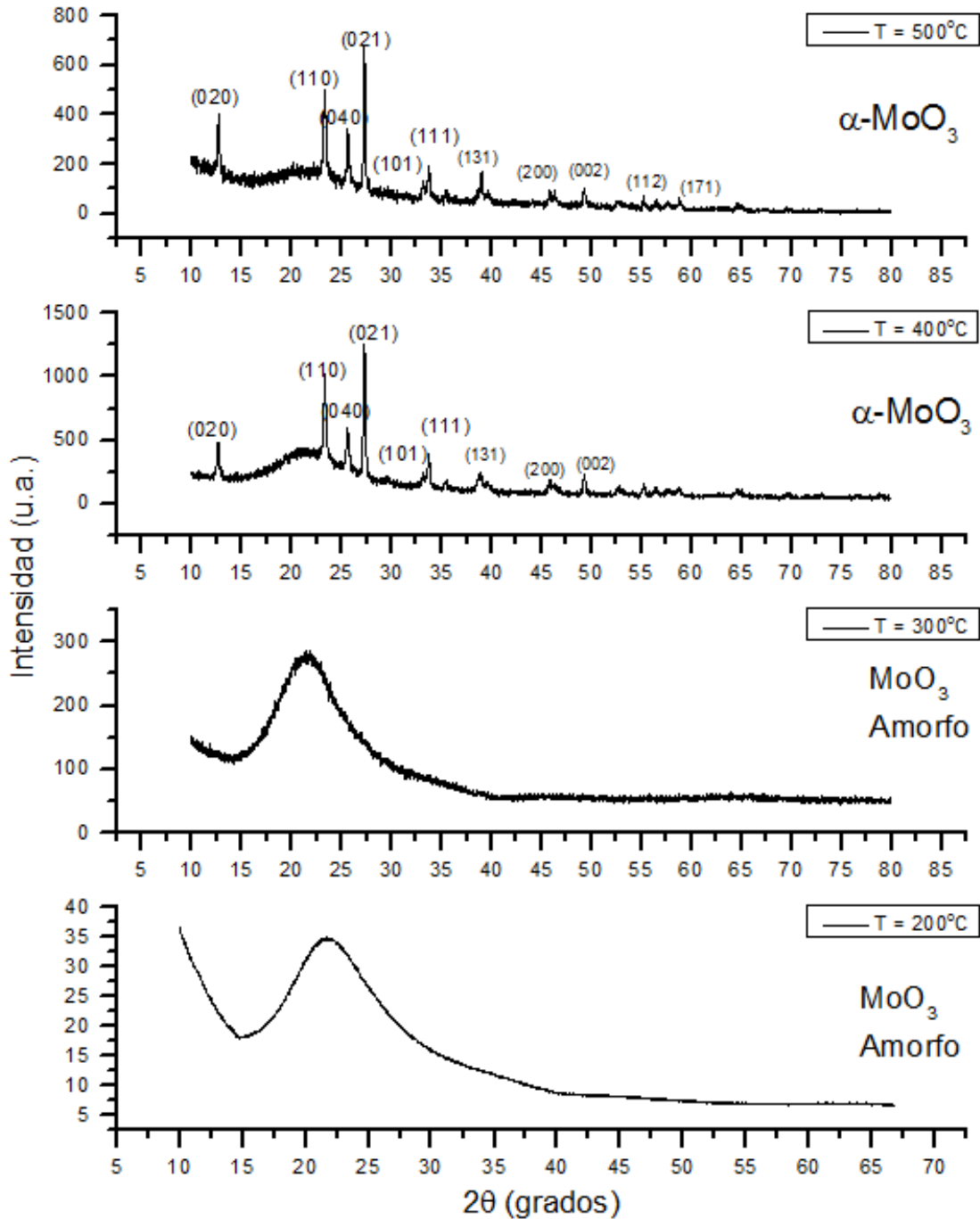


Figura 16. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 200$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

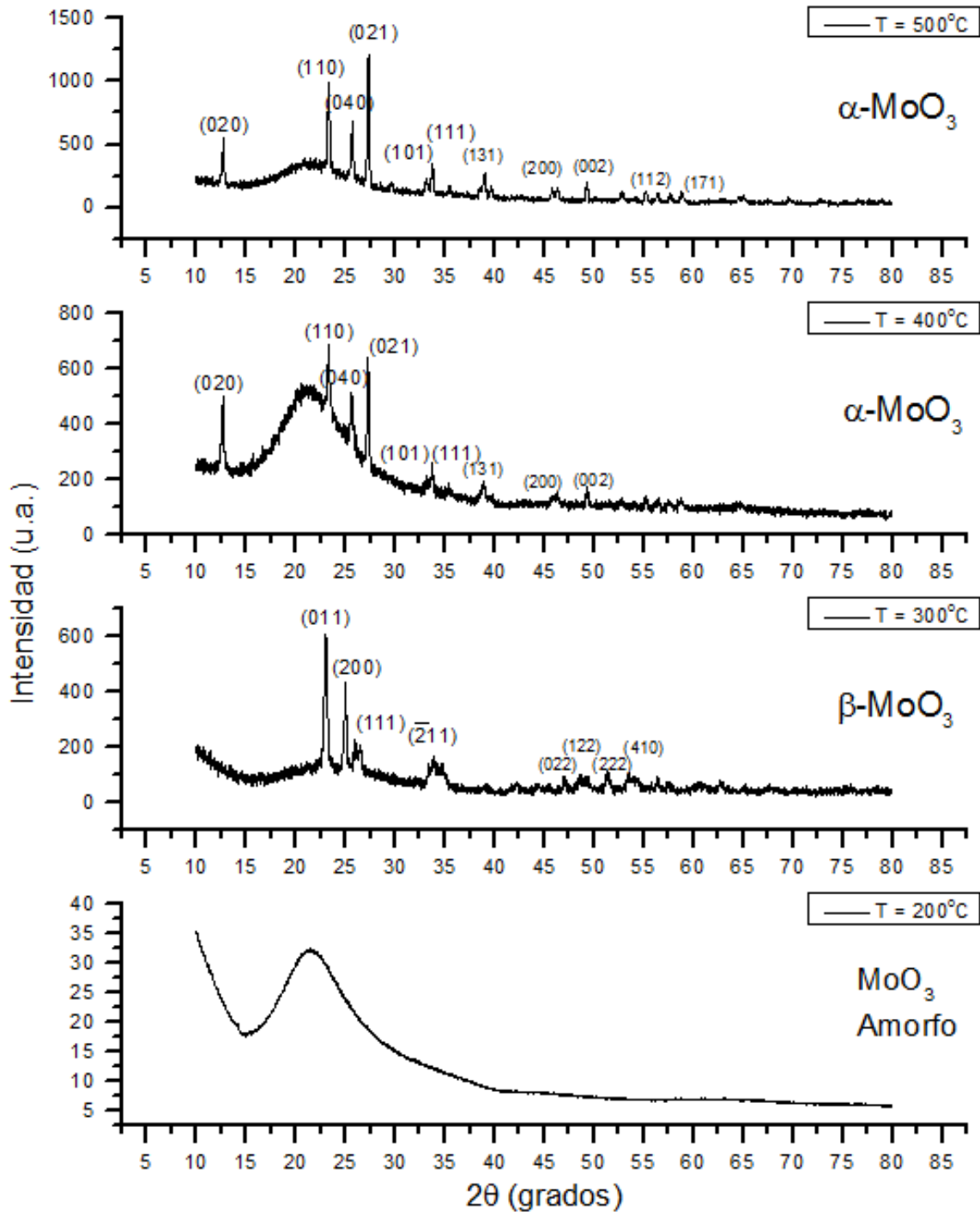


Figura 17. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 300$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5 \text{ min}$ .

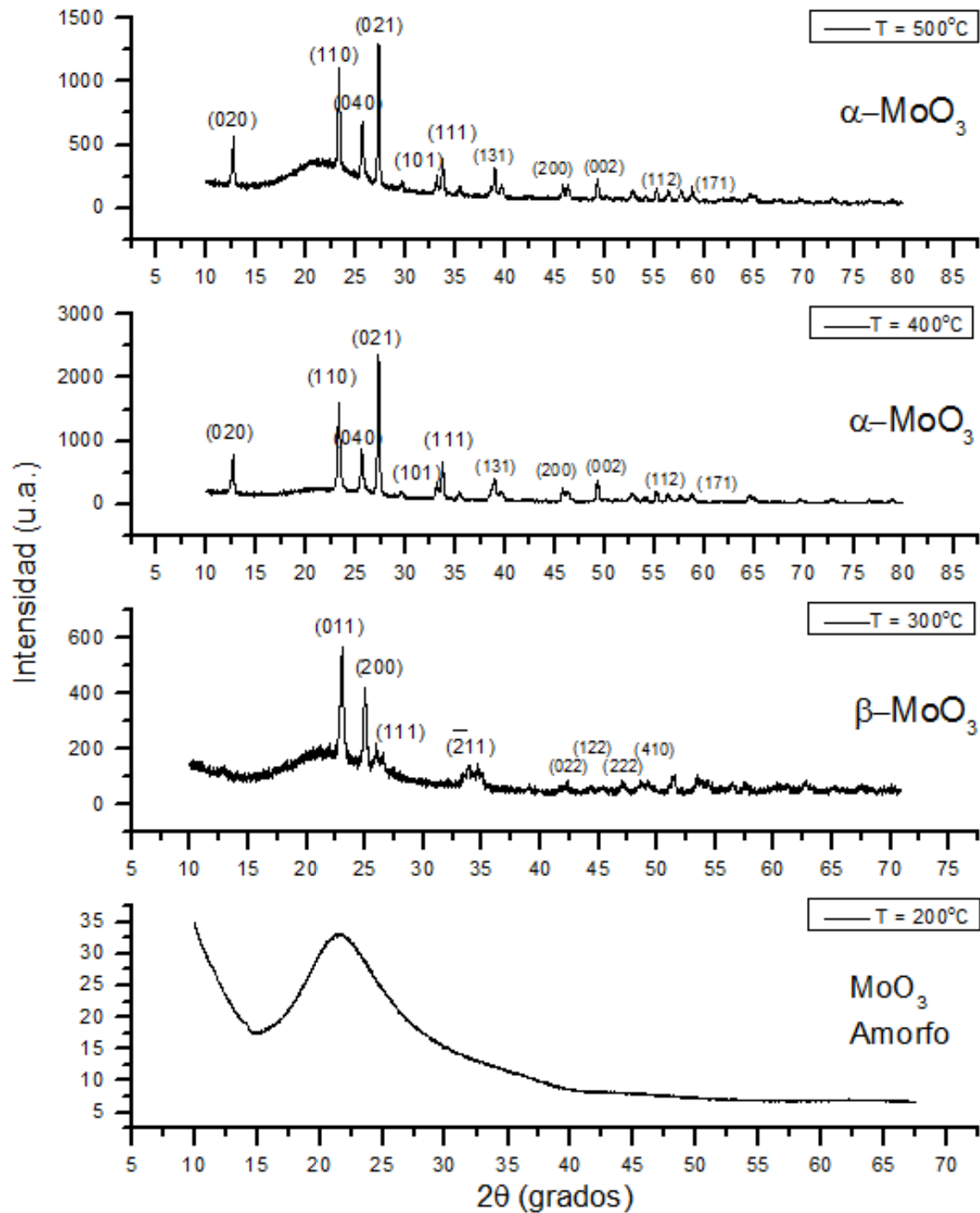


Figura 18. Patrones de Difracción de las Películas de MoO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 400$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de O<sub>2</sub> y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

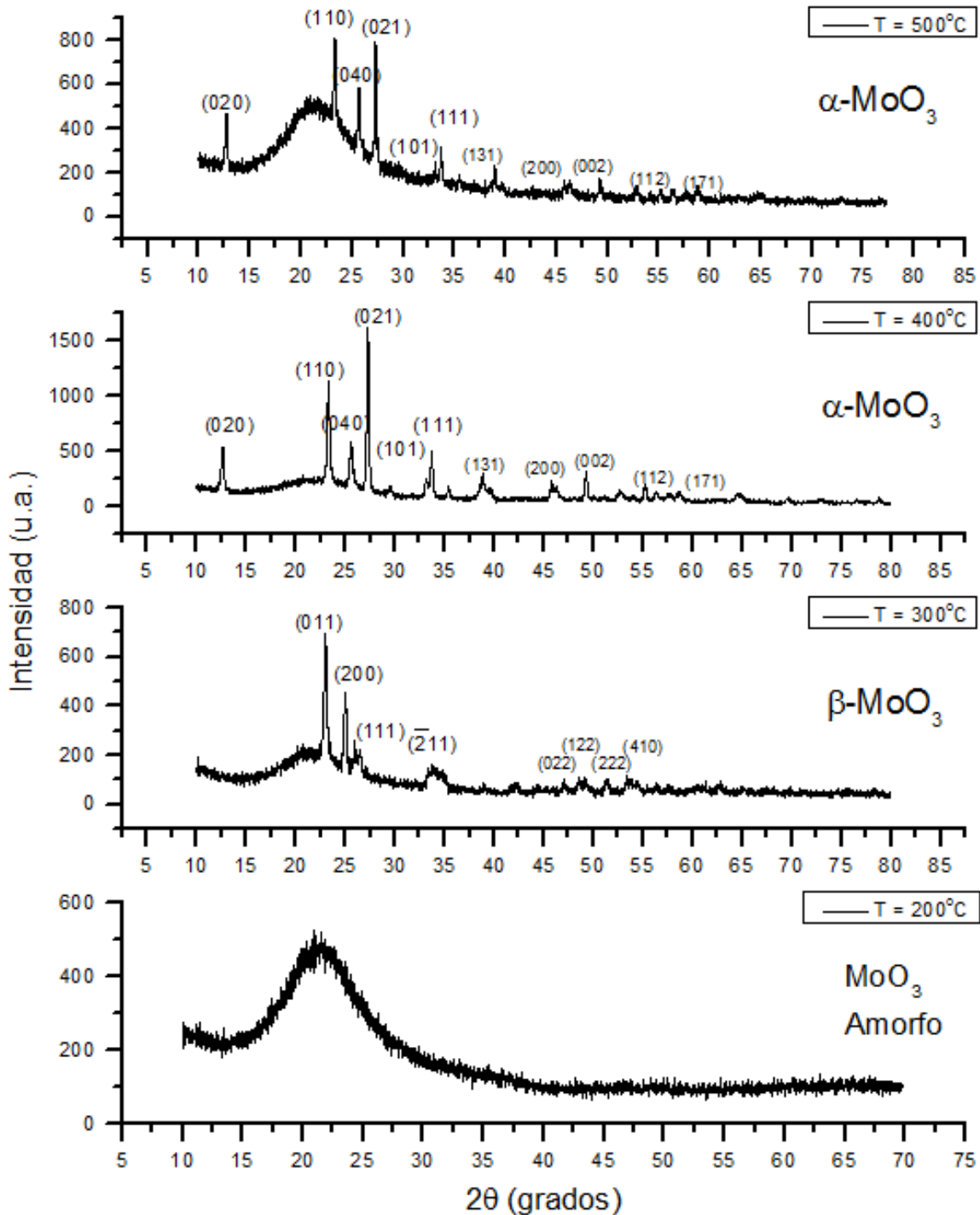


Figura 19. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 500$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

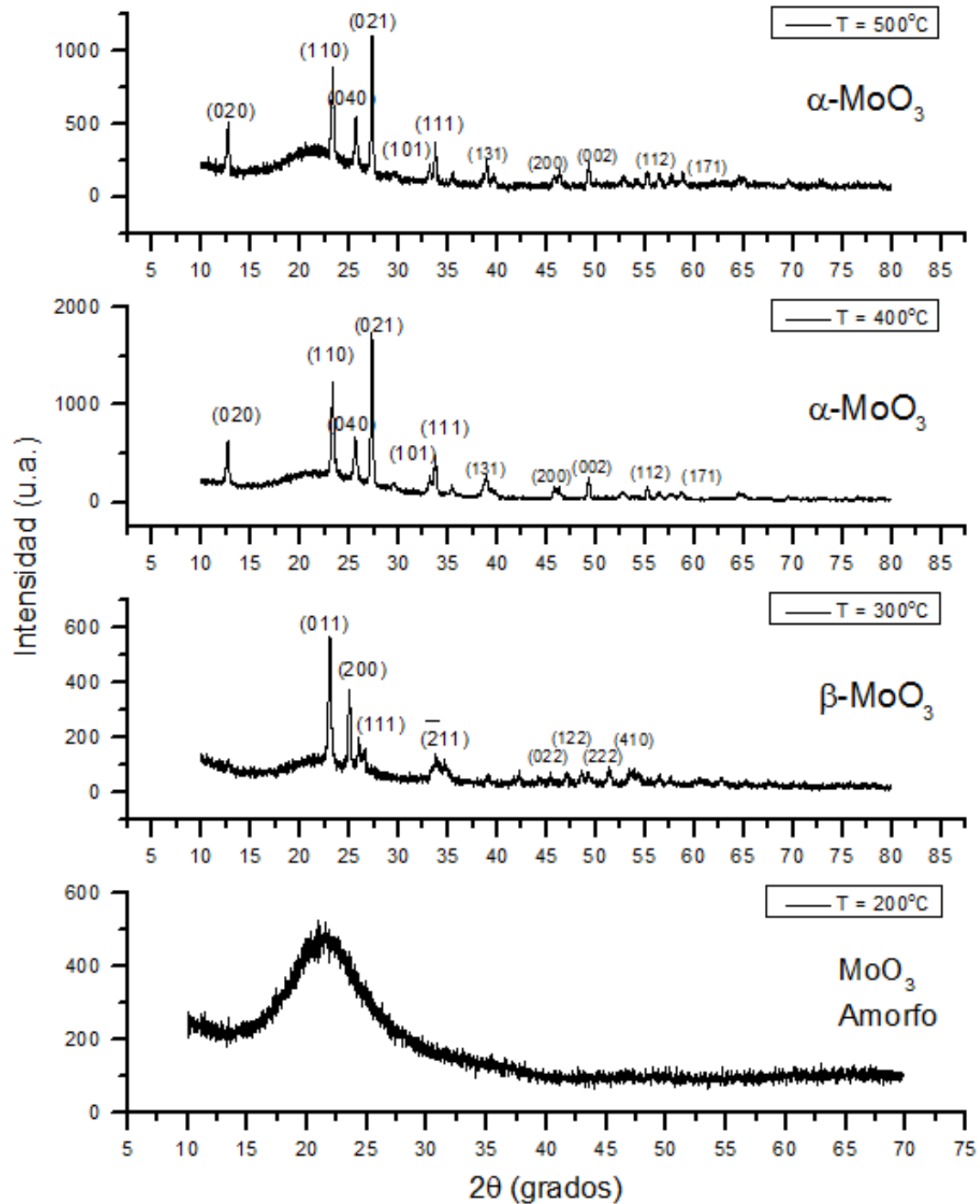


Figura 20. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 600$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

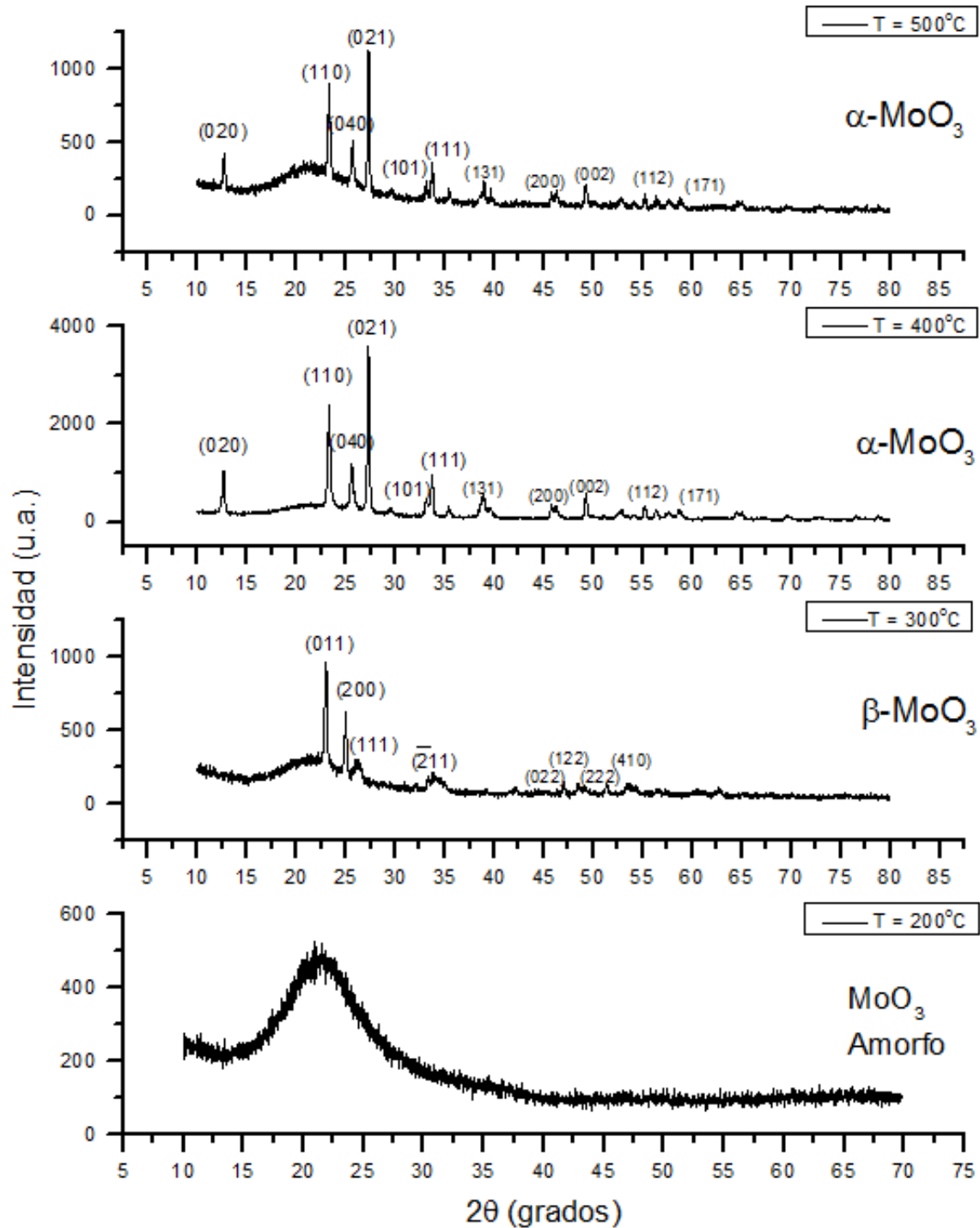
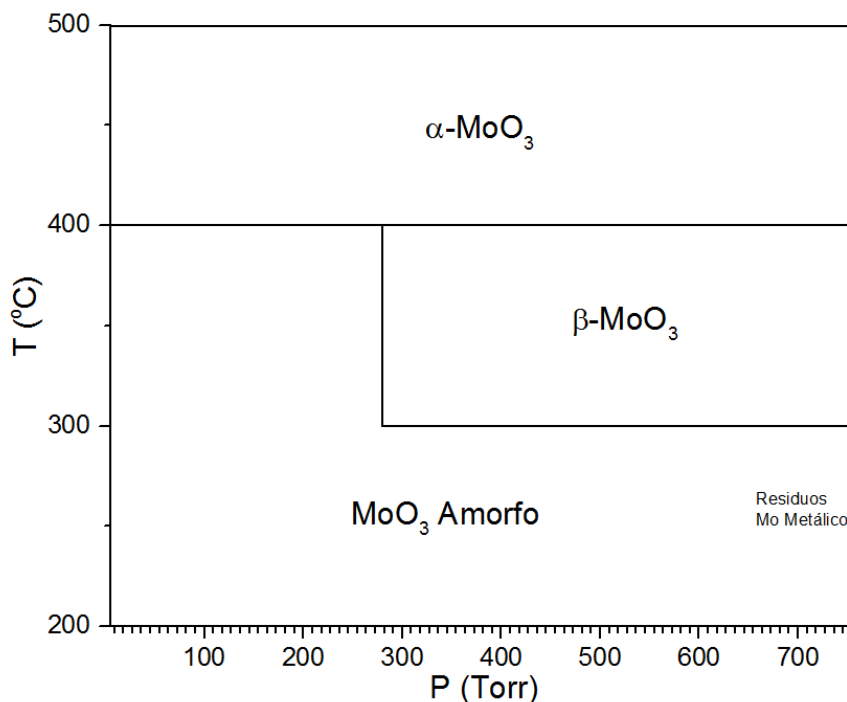


Figura 21. Patrones de Difracción de las Películas de  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas de depósito, obtenidas a  $P = 760$  Torr,  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  y  $t_{\text{depósito}} = 5$  min.

En la Figura 22 se muestra el diagrama de estabilidad de fase cristalina para el proceso CVD en función de la temperatura y presión de depósito empleando  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  como precursor; en este se resumen las fases obtenidas a partir de los resultados experimentales que nos muestran el efecto que tienen estas dos condiciones de depósito sobre los sustratos de cuarzo. La presencia de cada fase cristalina fue determinada a través del análisis por difracción de rayos X. La Figura 22 muestra que existe una dependencia directa entre la temperatura y la fase cristalina que se obtiene, teniendo que, a partir de los  $400^\circ\text{C}$ , se obtiene únicamente la fase  $\alpha\text{-MoO}_3$ , sin tener dependencia alguna con la presión de depósito. Para el caso específico de los depósitos obtenidos a  $300^\circ\text{C}$ , la presión juega un papel importante ya que, por debajo de los 280 Torr, todos los depósitos que se obtienen son amorfos y, con el incremento de la presión, se logra obtener  $\text{MoO}_3$  con estructura cristalina monoclinica, es decir, la fase  $\beta\text{-MoO}_3$ . Cuando los depósitos son obtenidos a temperaturas menores a los  $300^\circ\text{C}$ , solamente se obtiene  $\text{MoO}_3$  amorfo, con algunas trazas de molibdeno metálico cuando se emplean presiones elevadas. Estas trazas fueron observadas a través del análisis EDS realizado.



*Figura 22. Diagrama de estabilidad de fases en el proceso CVD, en función de la temperatura y presión de depósito de  $\text{MoO}_3$ , empleando  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  como precursor y  $\text{O}_2$  como gas de arrastre y de reacción.*



Trabajos anteriores para la obtención de  $\text{MoO}_3$  realizados por el método CVD muestran resultados similares. En 2002, Ivanova T. y sus colaboradores<sup>[8]</sup>, utilizaron el proceso CVD a presión atmosférica para la obtención de películas delgadas de  $\text{MoO}_3$ , a partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  como precursor, argón como gas de transporte y oxígeno como gas de reacción. Como resultado de este trabajo fueron obtenidas películas amorfas a  $200^\circ\text{C}$  y películas de  $\text{MoO}_3$  en su fase ortorrómbica después de realizar tratamientos térmicos a  $400$  y  $500^\circ\text{C}$ . En el caso de los tratamientos térmicos a  $300^\circ\text{C}$ , lograron encontrar  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  pero después de realizar el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno, en lugar de los tratamientos térmicos con aire como los realizados a  $400$  y  $500^\circ\text{C}$ . Posteriormente, en 2003, Gesheva K. y sus colaboradores<sup>[3]</sup> realizaron depósitos bajo los mismos parámetros de CVD, realizando tratamientos térmicos posteriores a  $400^\circ\text{C}$ , obteniendo  $\text{MoO}_3$  en su fase ortorrómbica. En comparación con los resultados que fueron obtenidos en el sistema experimental presentado en este trabajo de investigación, se logró observar que, a temperatura ambiente, el sistema que se propone permite el depósito de películas de  $\text{MoO}_3$  en fase monoclinica al realizar el depósito a  $300^\circ\text{C}$ , sin necesidad de utilizar una atmósfera de oxígeno adicional; así mismo, se lograron obtener películas de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  solamente utilizando oxígeno como gas reactivo y de transporte.

Empleando otras metodologías, como lo son *sputtering*<sup>[17]</sup> y evaporación flash<sup>[19]</sup>, se presenta una transición de fase  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  a fase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  después de realizar tratamientos térmicos superiores a los  $350^\circ\text{C}$ , lo cual coincide con los resultados experimentales que se obtuvieron en este trabajo. La metodología de sol-gel de Shih-Yuan Lin *et al.*<sup>[18]</sup> permitió la obtención de películas de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , a pesar que se realizaron tratamientos térmicos hasta  $500^\circ\text{C}$  en diferentes atmósferas, lo que demuestra que el método CVD utilizado en este trabajo permite hacer las transiciones de fases, con la variación de la temperatura de depósito, oxígeno como gas de arrastre y de reacción y tratamientos térmicos posteriores en aire.

En la Figura 23 se presentan fotografías de los depósitos de  $\text{MoO}_3$  obtenidos en las diferentes condiciones de temperatura y presión, en los cuales se observan las coloraciones características adquiridas.

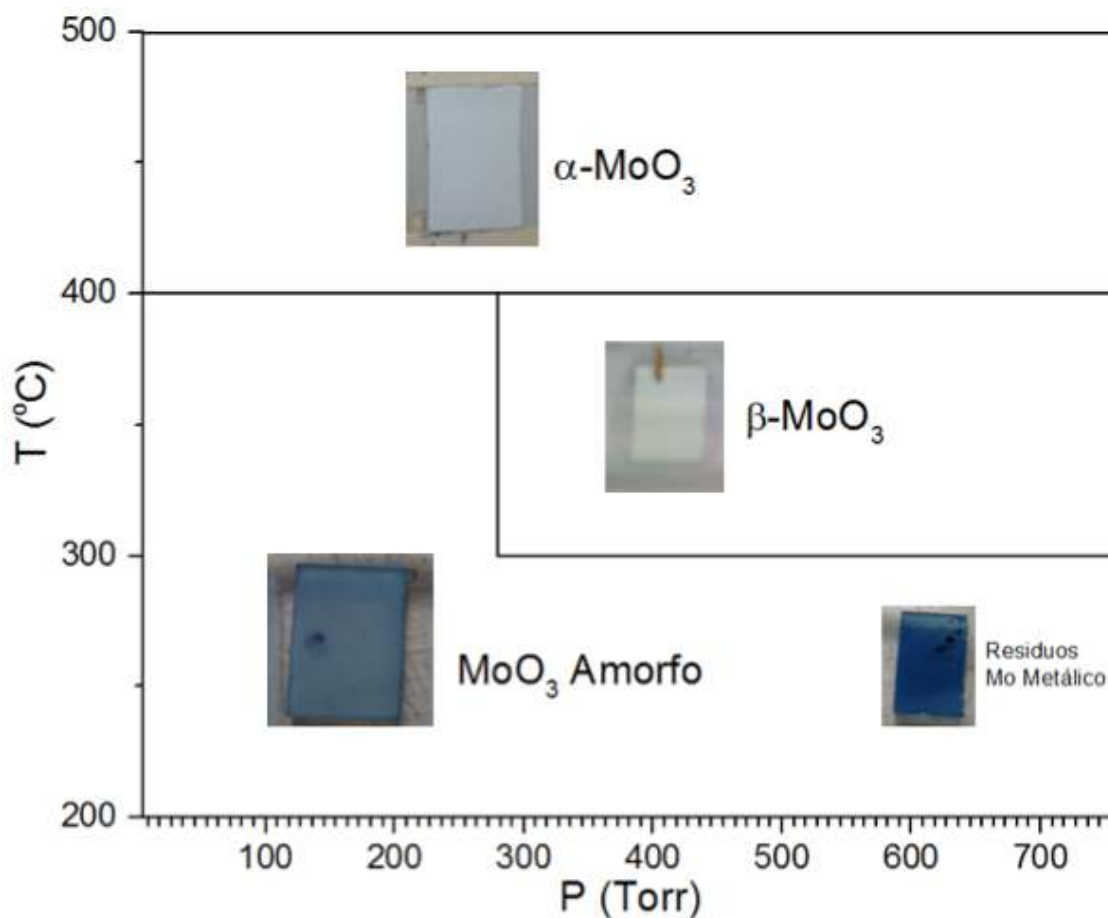


Figura 23. Diagrama de estabilidad de fases en el proceso CVD y apariencia física de los depósitos, en función de la temperatura y presión de depósito de  $\text{MoO}_3$ , empleando  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  como precursor y  $\text{O}_2$  como gas de arrastre y de reacción.

Los depósitos de  $\text{MoO}_3$  amorfo, presentan una coloración azul, la cual puede variar en intensidad dependiendo del espesor de las películas depositadas y de su estequiometría. Los residuos de molibdeno metálico se observan con presencia de algunas partículas oscuras que, con contrastes de luz, se puede notar la apariencia metálica de las mismas, y se demostró su existencia con los resultados obtenidos en EDS. Las películas compuestas por  $\beta\text{-MoO}_3$  tienen una coloración amarilla/blanquecina, coherente con la información incluida en la carta de difracción JCP2 037-1445. Las películas obtenidas para la fase  $\alpha\text{-MoO}_3$ , son completamente blancas, independientemente de su espesor, coherente con la información incluida en la carta de difracción JCP2 005-0508.

Con la información obtenida, se infiere que se pueden obtener películas de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  completamente blancas, en condiciones de temperatura superiores a los  $400^\circ\text{C}$  y a cualquier presión del intervalo explorado en este trabajo, que recubren, aparentemente en su totalidad, el substrato colocado dentro del reactor CVD, indicando depósitos homogéneos, lo cual se confirmará con los resultados de microscopía electrónica de barrido.

Martínez Guerrero R, y sus colaboradores<sup>[12]</sup> encontraron que, realizando los depósitos bajo la metodología CVD a baja presión (1 Torr), utilizando acetilacetonato de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_2(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH})_2$ ) como precursor y nitrógeno como gas de transporte, se obtenían películas de  $\text{MoO}_3$  amorfo con una coloración azul y, al aumentar la temperatura de depósito, obtenían películas de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  transparente. Comparado con nuestro trabajo de investigación, observamos que concuerda la coloración para la fase amorfa sin embargo, en el caso de la fase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , la coloración blanca obtenida puede deberse a tres razones: i) que los depósitos a una presión menor que la reportada en este trabajo, ii) al espesor de las películas obtenidas y iii) a la morfología de la superficie de los depósitos, lo cual será analizado en el punto 5.2 de este trabajo. Shih-Yuan Lin y colaboradores<sup>[18]</sup>, como se mencionó anteriormente, lograron obtener películas de  $\text{MoO}_3$  con una estructura monoclinica por el método sol-gel, las cuales no presentaron coloración, resultaron ser transparentes, en comparación al color amarillo/blanquecino de los depósitos obtenidos en este trabajo y que coincide con la información de las características físicas reportadas en las cartas de difracción correspondientes.

### **5.2. Efecto del Flujo de $\text{O}_2$ .**

#### ***5.2.1. Resultados de los depósitos obtenidos a $400^\circ\text{C}$ sobre substratos de cuarzo.***

En las Figuras 24 y 25 se pueden observar las micrografías obtenidas de los depósitos obtenidos a  $400^\circ\text{C}$  y ambas presiones analizadas (300 y 760 Torr), con un tiempo de depósito de 5 minutos. En las figuras se presentan micrografías de microscopía electrónica de barrido del análisis de la superficie y sección transversal de los depósitos.

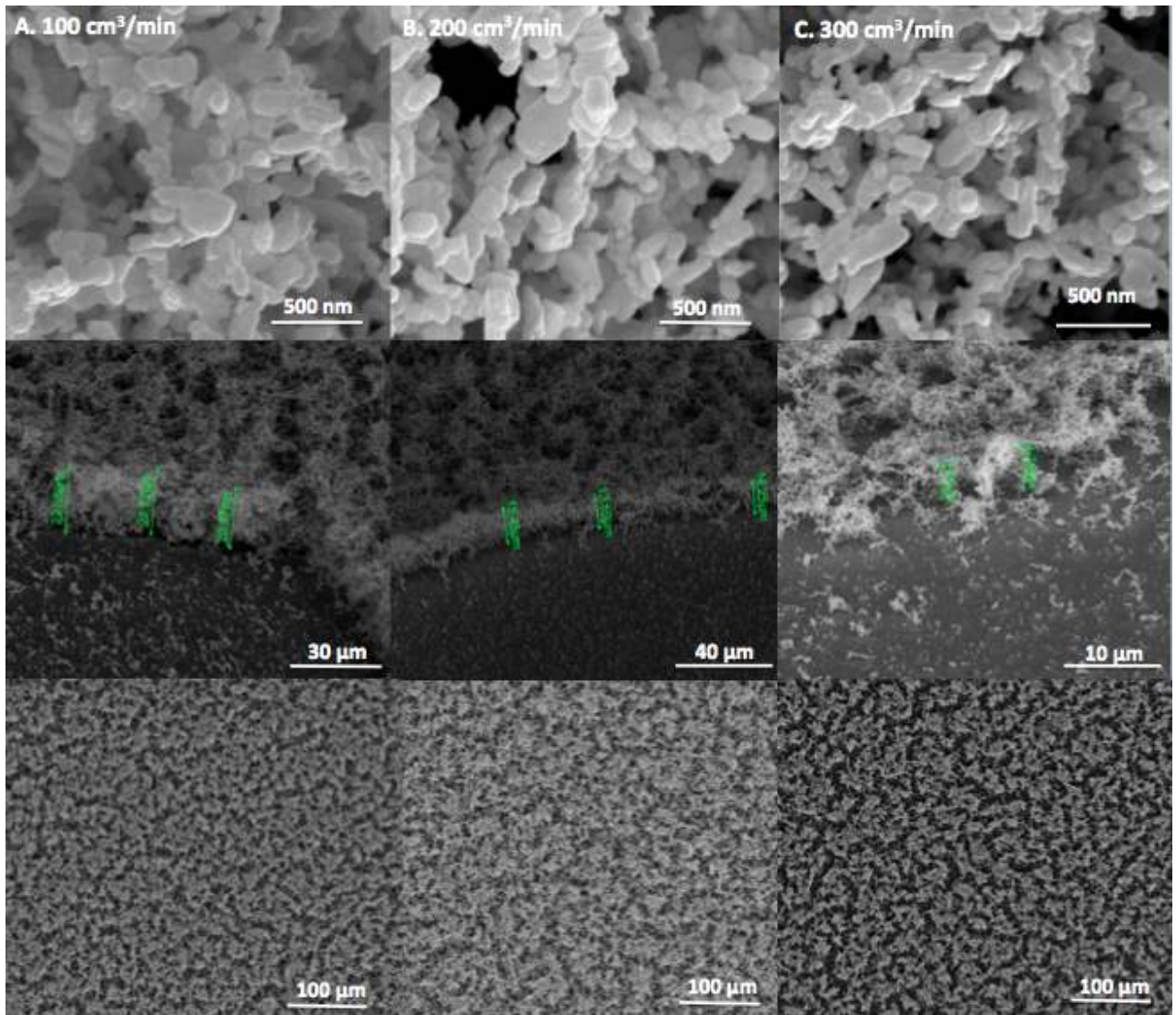


Figura 24. Micrografías de depósitos obtenidos a partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  a  $400^\circ \text{C}$  y 300 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min, con un flujo de  $\text{O}_2$  de: A)  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , B)  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  y C)  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$

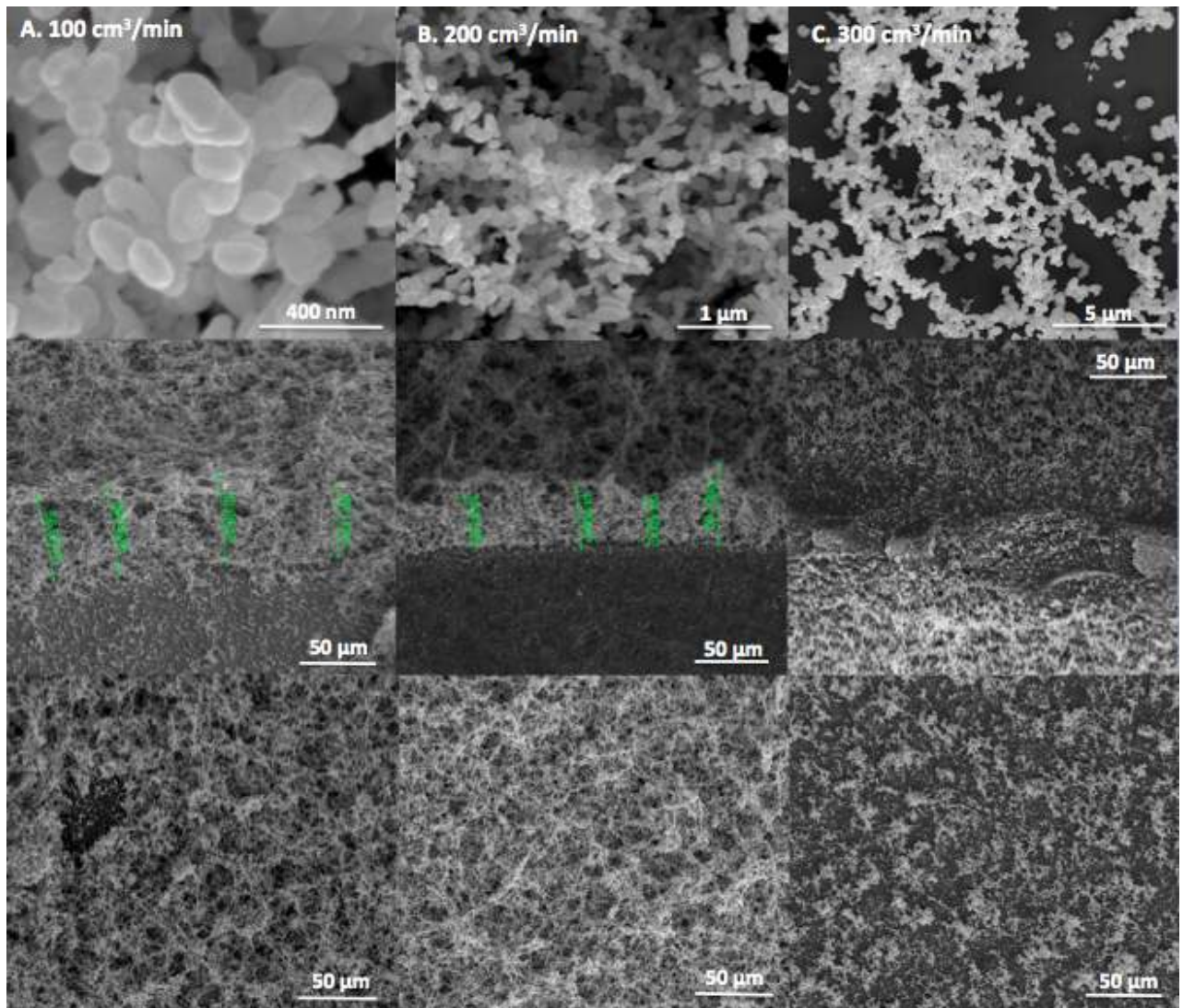


Figura 25. Micrografías de depósitos obtenidos a partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  a  $400^\circ\text{C}$  y 760 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min, con un flujo de  $\text{O}_2$  de: A)  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , B)  $200\text{ cm}^3/\text{min}$  y C)  $300\text{ cm}^3/\text{min}$

Al observar el efecto que tiene aumentar el flujo de oxígeno en ambos casos se puede notar que la apariencia de los depósitos no tiene cambios significativos en cuanto a la forma de las partículas que constituyen el depósito. Un efecto importante que se observa es que, conforme aumenta el flujo de oxígeno, el espesor de los depósitos disminuye. Comparando los resultados que se obtienen en las diferentes presiones, se puede observar que, respecto al espesor de los depósitos obtenidos, estos aumentan cuando se aumenta la presión, efecto esperado por la capa límite que se forma sobre los depósitos dentro del sistema CVD. En cuanto a la apariencia, se puede notar que los

depósitos obtenidos a presiones altas, están constituidas por partículas en su mayoría esféricas, a comparación de las que se obtienen a una menor presión de depósito, ya que éstas parecen ser semi esféricas.

La última serie de figuras en la línea horizontal, Figuras 24 y 25, se muestran micrografías de los depósitos obtenidos desde 300 a 760 Torr, a diferentes flujos de  $O_2$ , a menores aumentos. Las imágenes nos permiten observar la superficie de las películas obtenidas con mayor detalle; en ellas se observa que, conforme se aumenta el flujo de oxígeno en el sistema, las partículas de  $MoO_3$  se dispersan de una forma más irregular en la superficie de la película, haciendo que se obtengan depósitos porosos, formando crecimientos tipo isla; esto es un efecto indeseable para las aplicaciones que se desean ya que el objetivo es obtener depósitos densos y uniformes. Adicionalmente, al comparar los resultados obtenidos a 300 Torr contra los de 760 Torr se aprecia que el aumento de presión conlleva a un aumento en la dispersión de las películas, permitiendo que se observe una mayor porosidad en la superficie de las mismas.

### ***5.2.2. Resultados de los depósitos a 500°C sobre substratos de cuarzo.***

En las Figuras 26 y 27 se pueden observar las micrografías de los depósitos obtenidos a 500° C y ambas presiones analizadas (300 y 760 Torr), con un tiempo de depósito de 5 minutos.



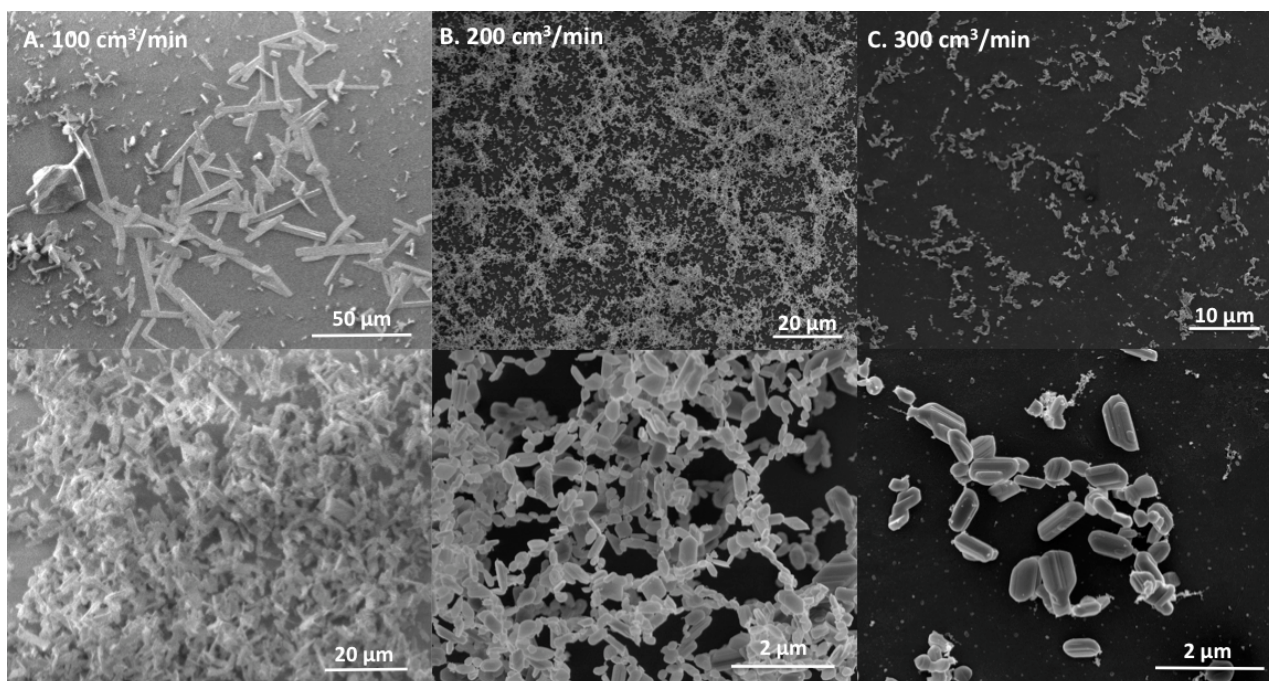


Figura 26. Micrografías de depósitos obtenidos a partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  a  $500^\circ\text{C}$  y 300 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min, con un flujo de  $\text{O}_2$  de: A)  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , B)  $200\text{ cm}^3/\text{min}$  y C)  $300\text{ cm}^3/\text{min}$

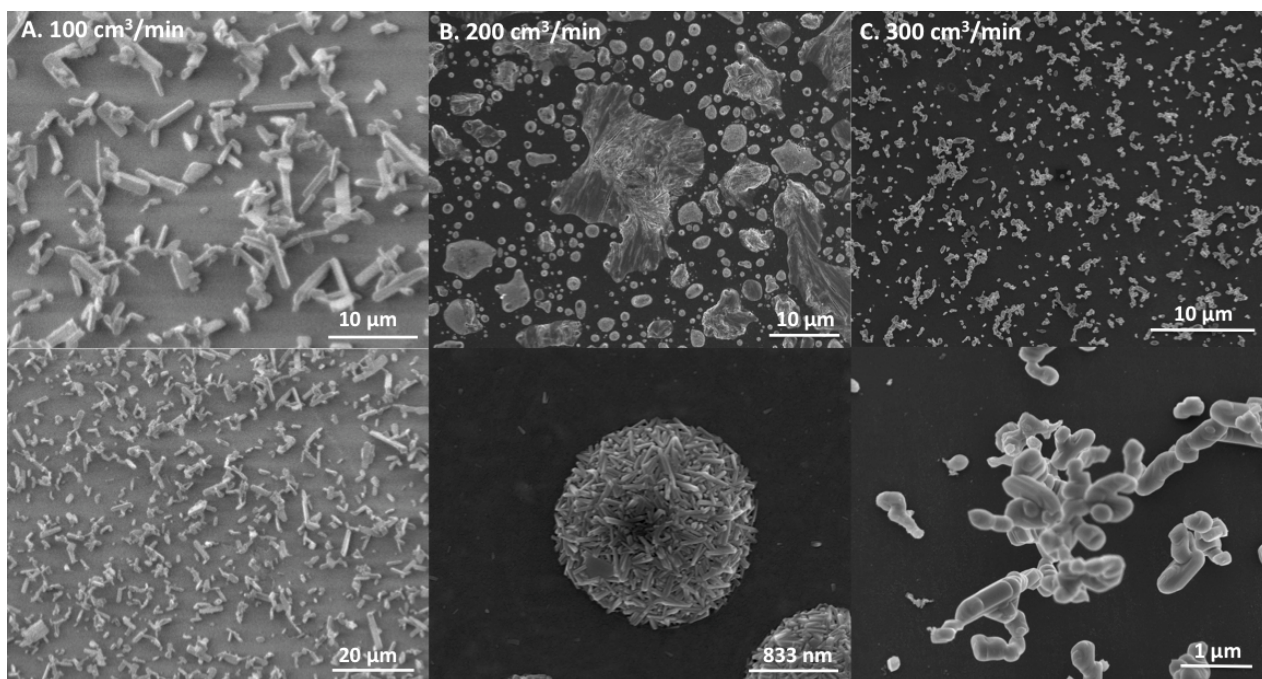


Figura 27. Micrografías de depósitos obtenidos a partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  a  $500^\circ\text{C}$  y 760 Torr, sobre substratos de cuarzo, tiempo de depósito = 5 min, con un flujo de  $\text{O}_2$  de: A)  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , B)  $200\text{ cm}^3/\text{min}$  y C)  $300\text{ cm}^3/\text{min}$

El tratamiento térmico a 500° C de los depósitos que se obtuvieron realizando una variación de flujo de oxígeno y haciendo el depósito a una presión de 300 Torr, se puede observar que se obtienen depósitos menos uniformes que en el caso de los obtenidos a 400° C, los cuales están compuestos por cristales rectangulares de longitud aproximada de 1  $\mu\text{m}$ . Cuando el depósito se lleva a cabo a 760 Torr, el flujo de oxígeno juega un papel muy importante ya que, con un flujo de 200  $\text{cm}^3/\text{min}$ , se observa que los cristales de  $\text{MoO}_3$ , en algunos casos, se aglomeran y forman esferas, con un diámetro aproximado de 1.67  $\mu\text{m}$ , Figura 27.

La inhomogeneidad y la apariencia que presentan los depósitos después de realizarse el tratamiento térmico a una temperatura de 500° C indica que no son adecuados para una aplicación electroquímica, ya que las películas solamente están compuestas por depósitos con crecimiento tipo isla, sin contar con una uniformidad en el depósito a lo largo del sustrato<sup>[18]</sup>.

Analizando los resultados obtenidos a través de otras metodologías de síntesis, se encontró que, al realizar los depósitos por electrodeposición<sup>[13]</sup> y evaporación térmica<sup>[16]</sup>, ambos tratados a 400-450° C, las películas de  $\alpha\text{-MoO}_3$  muestran morfologías compuestas por cristales alargados. Comparando estas microscopías con las que se obtuvieron a través del depósito por CVD se confirma que el método de síntesis juega un papel muy importante en el tipo de cristales que constituyen los depósitos de  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

### **5.3. Caracterización Electrocrómica.**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica realizada, en la que se emplearon los depósitos obtenidos de  $\text{MoO}_3$  en sustratos de cuarzo recubiertos con ITO como electrodo de trabajo y un sustrato de cuarzo recubierto con ITO como contraelectrodo y como electrodo de referencia, ambos sumergidos en un electrolito de  $\text{LiClO}_4$  en carbonato de propileno. Se realizaron análisis de voltametría cíclica en una ventana de potencial de 2.3 a -3.2 V y una velocidad de barrido de 20 mV/s, teniendo como potencial a circuito abierto,  $E_{\text{ocp}}$  (*open circuit*



potential), -150 mV. Adicionalmente, se realizó un análisis de impedancia utilizando una frecuencia inicial de 100,000 Hz y una final de 0.1 Hz.

### 5.3.1. Voltametría Cíclica.

Se realizó un análisis de voltametría cíclica de los depósitos obtenidos a partir del precursor  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , en las condiciones de presión y temperatura antes mencionadas, para conocer el efecto de la variación de presión y de la variación de cantidad de precursor en el estado de la superficie durante la polarización. La Figura 28 muestra las respuestas de corriente contra potencial de los depósitos obtenidos.

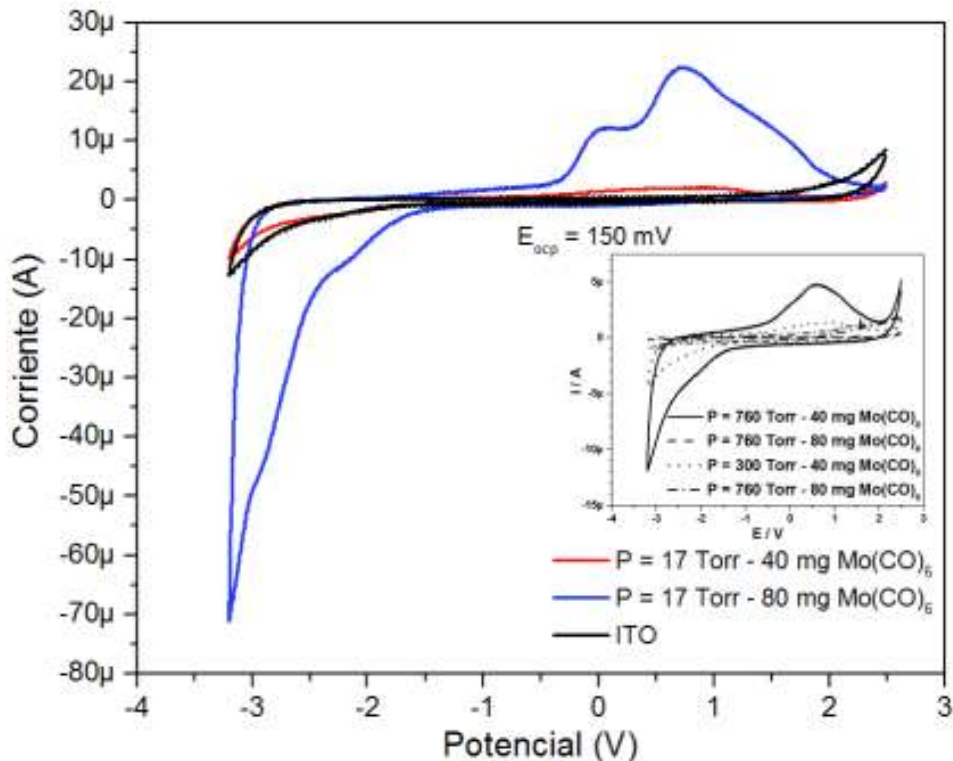


Figura 28. Voltametría Cíclica de los depósitos de  $\text{MoO}_3$  realizados con  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de oxígeno,  $400^\circ\text{C}$ , 17 Torr y  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  como precursor, utilizando  $\text{LiClO}_4$  en PC 1 M como electrolito, 2 ciclos de barrido y una velocidad de barrido de 20 mV/s. El inserto muestra los depósitos realizados a 760 y 300 Torr de presión.

En el caso de las películas que fueron obtenidas con 40 mg de precursor, no se observó ninguna respuesta electrocrómica, en términos de cambio de tonalidad o color. Para estos casos, los perfiles de corriente - potencial muestran procesos redox, de oxidación

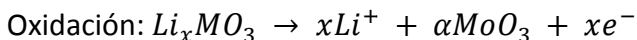
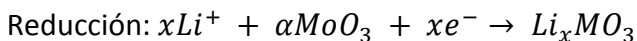
de 0 a 2 V y de reducción de -1 a -2.5 V, ligados a la superficie modificada con  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . La película que mostró una mayor respuesta de corriente fue la depositada a presión ambiente. Para las películas obtenidas a partir de 80 mg de precursor, una respuesta electrocrómica fue observada para el depósito realizado a 17 Torr. Para este depósito, la corriente obtenida fue de casi 7 veces en comparación con la película obtenida a 40 mg de precursor, observando la oxidación en potenciales de -0.5 a 2 V y la reducción en potenciales de -1.5 a -3 V (curva azul, Figura 28).

En la Figura 28 se muestra una comparación en la respuesta de las películas que fueron depositadas a una presión de 17 Torr, con 40 y 80 mg de precursor  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , curva roja y curva azul, respectivamente. La diferencia existente en magnitud de corriente que se obtuvo en ambos casos es evidente. Para 80 mg de precursor, se observó una respuesta superficial marcada por un cambio de coloración en la película obtenida (Figura 29), debido al potencial aplicado, provocando que la corriente obtenida aumente 7 veces, de  $-10 \mu\text{A}$  a  $-70 \mu\text{A}$  para el caso de potenciales negativos y de  $5 \mu\text{A}$  a  $20 \mu\text{A}$  en los potenciales positivos, comparado con la película que no mostró cambios de coloración como respuesta a la aplicación de un potencial.



Figura 29. Respuesta electrocrómica del depósito de  $\text{MoO}_3$  obtenido con un flujo de  $\text{O}_2$  de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 17 \text{ Torr}$  y 80 mg de precursor ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ).

Un mecanismo posible que se lleva a cabo en la interfaz del electrodo de trabajo puede ser:



El cambio de color es consecuencia de la reacción de reducción sobre la película delgada y la reversibilidad de la misma está comprobada por la respuesta que se tiene en la voltametría cíclica para potenciales positivos.

Los fenómenos descritos en la Figura 28 pueden ser mejor explicados a partir de los perfiles mostrados en la Figura 30. Estas características están representadas en las gráficas de Tafel (logaritmo de la corriente versus el potencial).

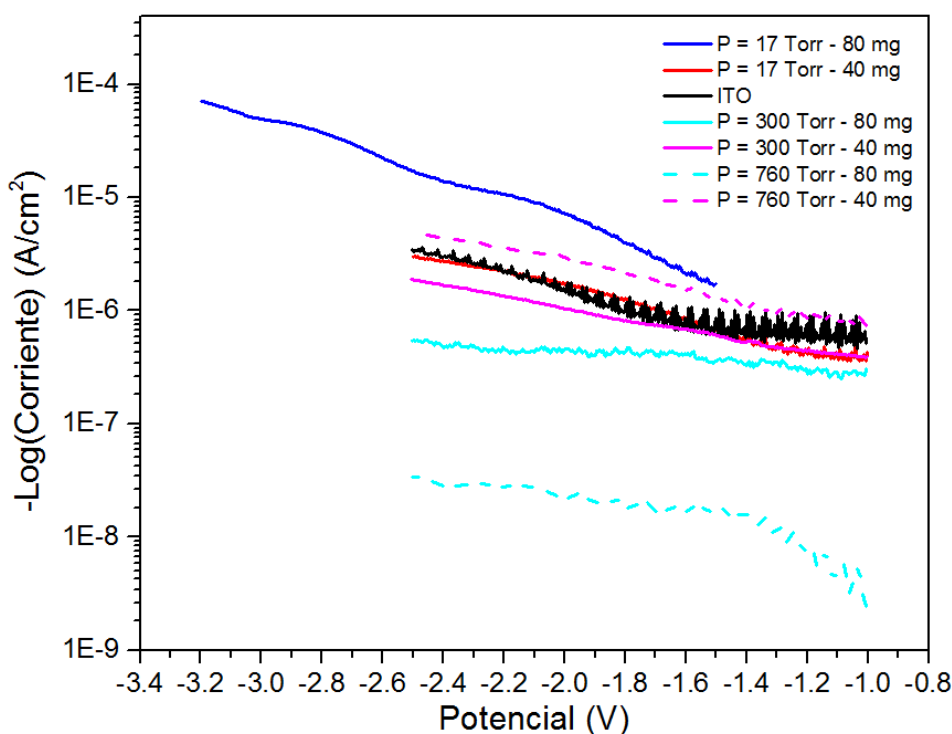


Figura 30. Voltametría Lineal de los depósitos de  $\text{MoO}_3$  realizados con  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  de oxígeno y  $400^\circ\text{C}$ , a partir del precursor  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

A través del resultado obtenido, es posible observar que, con variaciones en la corriente catódica, la respuesta del depósito de  $\text{MoO}_3$  obtenido a partir de 80 mg de precursor y

una presión de 17 Torr es diferente a aquellos que se obtuvieron bajo otras condiciones de depósito. En primera instancia se observa que existe una mayor respuesta en cuanto a la intensidad de corriente y, adicionalmente, se puede notar una diferencia en la pendiente de esta curva, con respecto a aquellas con menos intensidad de corriente. Estas últimas muestran pendientes muy similares entre sí, dentro del error experimental. Esta diferencia de pendiente en la curva obtenida para el depósito realizado a partir de 80 mg de precursor y a 17 Torr, demuestra la existencia de un proceso interfacial en la superficie de la película, es decir, la reacción de reducción de las especies  $\text{Li}^+$  y  $\alpha\text{-MoO}_3$ , siendo esto evidente con el cambio de coloración mostrado en la Figura 30.

### 5.3.2. Impedancia.

La Figura 31 muestra los diagramas de impedancia de las muestras de  $\text{MoO}_3$ , correspondientes a los resultados obtenidos de los depósitos a una presión de 17 Torr, comparados con los datos obtenidos en el sustrato de ITO en cuarzo.

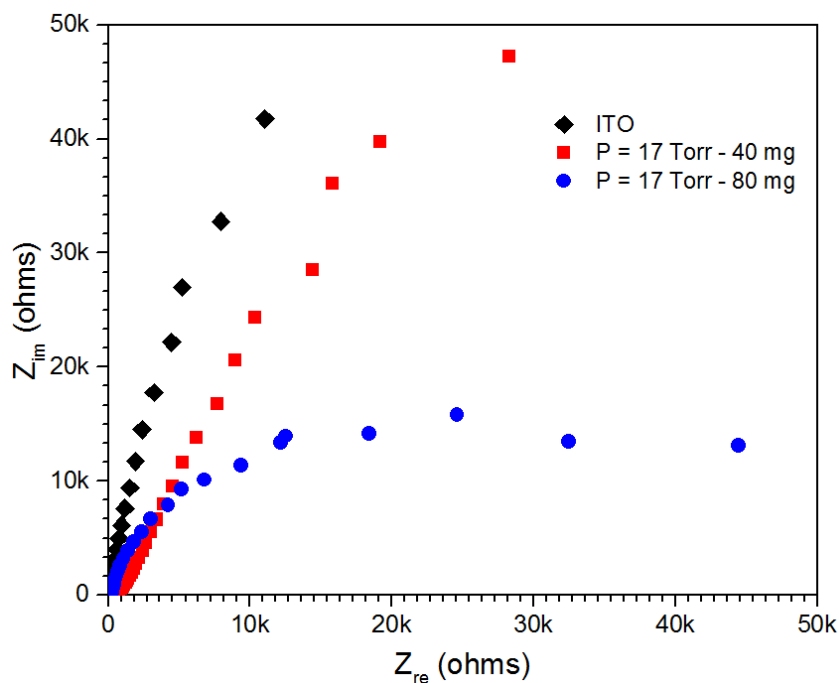


Figura 31. Análisis de Impedancia:  $Z_{im}$  vs  $Z_{re}$ , realizado a un potencial de  $-2\text{ V}$ , de los depósitos de  $\text{MoO}_3$  realizados con  $200\text{ cm}^3/\text{min}$  de oxígeno,  $400^\circ\text{C}$  y 17 Torr, a partir del precursor  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

Los resultados del análisis de impedancia indican que la muestra sintetizada a partir de 80 mg de precursor y a 17 torr presenta la menor resistencia a la transferencia de carga, es decir, en procesos inducidos a altas frecuencias, promoviendo procesos de óxido-reducción más eficientes y, en consecuencia, modificando la interfaz electrodo-electrolito, permitiendo la inserción de iones Litio sobre la superficie y el cambio en la coloración que se observa en la Figura 29. En el caso de los resultados obtenidos para la muestra sintetizada con 40 mg de precursor y el substrato ITO, la respuesta de la impedancia tiene un comportamiento quasi-lineal, promoviendo procesos redox interfaciales menos eficientes.

Otros estudios realizados anteriormente con depósitos de  $\text{MoO}_3$  muestran también resultados de electrocromismo. Gesheva K. y colaboradores<sup>[3]</sup> realizaron depósitos CVD a presión atmosférica utilizando hexacarbonilo de molibdeno como precursor, haciendo tratamientos térmicos a  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire, obteniendo películas de  $\text{MoO}_3$  de estructura ortorrómbicas (fase alfa). Para analizar las propiedades electroquímicas de los depósitos, estudiaron la voltametría cíclica en un arreglo de tres electrodos, utilizando Pt como contraelectrodo, un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y  $\text{LiClO}_4$  en PC 0.3 M como electrolito. Los barridos de potencial se realizaron en una ventana de -1 a +1.5 V con una velocidad de barrido de 5 mV/s. Esta publicación muestra los voltagramas que obtuvieron, en los que se puede notar que se hace una comparación entre los resultados de dos óxidos metálicos,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ , así como una mezcla de ambos. Al comparar estos resultados con la voltametría cíclica obtenida en este trabajo, se puede notar que la respuesta de oxidación es diferente, esto puede ser atribuido a la diferencia en las ventanas de potencial utilizadas y la diferencia en la concentración del electrolito.

Shih-Yuan Lin y colaboradores<sup>[18]</sup> obtuvieron depósitos de  $\text{MoO}_3$  con estructura monoclinica (fase beta) empleando el proceso sol-gel. Analizaron las propiedades electrocrómicas de las películas obtenidas a través de una celda electroquímica de dos electrodos, colocando en un compartimiento el electrolito ( $\text{LiClO}_4$  en PC, 0.1 M) y utilizando un vidrio recubierto de ITO como electrodo de referencia y contraelectrodo. Sus barridos de potencial fueron de -2.7 a +2.5 V con una velocidad de 50 mv/s. En la

publicación se muestran los resultados que obtuvieron en voltametría cíclica para dos películas de  $\text{MoO}_3$  de diferente espesor. Comparando con los resultados que se obtuvieron en este trabajo se notan dos principales diferencias: la respuesta en corriente para las zonas de oxidación y reducción, así como la magnitud de la corriente que se obtuvo como respuesta. Estas diferencias se pueden deber, principalmente, a la fase de  $\text{MoO}_3$  con la que se trabajó y a la uniformidad del recubrimiento obtenido, ya que Shih-Yuan Lin *et al.* lograron obtener un cambio de coloración completo a lo largo del depósito, a diferencia de lo obtenido por CVD, ya que se podían observar "islas" en las que este cambio de coloración no era evidente.

## CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

### Efecto de las Variables del Sistema CVD.

#### *Temperatura y Presión.*

Después de realizar el trabajo experimental, se demostró que se puede lograr la formación de películas de  $\text{MoO}_3$  a través del método CVD empleando como precursor  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  y atmósfera de oxígeno. Después de realizar todos los depósitos planteados en el desarrollo experimental, se observó que, dependiendo de la temperatura y presión de depósito se puede predecir la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$ . Cuando se emplea una temperatura de  $200^\circ \text{C}$ , en cualquier rango de presión, se obtienen películas de  $\text{MoO}_3$  amorfo, sin embargo, cuando se aumenta la temperatura de depósito y esta se mantiene entre  $300$  y  $400^\circ \text{C}$ , la presión juega un papel importante, ya que, cuando se realizan depósitos a una presión menor a  $280$  Torr, se obtienen películas de  $\text{MoO}_3$  amorfo; sin embargo, al aumentar la presión y realizar depósitos a más de  $280$  Torr, se obtiene  $\text{MoO}_3$  con estructura monoclinica, es decir, fase  $\beta$ . Al realizar tratamientos térmicos a los depósitos obtenidos en temperaturas superiores a  $400^\circ \text{C}$ , sin importar el rango de presión con la que se hicieron los depósitos, se obtienen películas de  $\text{MoO}_3$  con estructura cristalina ortorrómbica, es decir, fase  $\alpha$ .

Con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, se pudo obtener un diagrama de estabilidad de fases en el proceso CVD, el cual nos permite visualizar directamente el efecto de la temperatura y presión del sistema para cada fase obtenida en el depósito de películas de  $\text{MoO}_3$ .

Respecto a la morfología de los depósitos obtenidos, pudimos observar que, los depósitos obtenidos a  $400^\circ \text{C}$  y con presiones altas (alrededor de  $760$  Torr), los depósitos no son densos ni continuos, éstos están constituidos de nanopartículas esféricas de  $\alpha\text{-MoO}_3$ , a diferencia de las películas obtenidas a presiones menores ( $300$  Torr), en las que se pueden observar partículas alargadas. Conforme se va aumentando la temperatura de depósito, las partículas que forman el depósito aparecen más

dispersas en la extensión del substrato, observándose que estos depósitos están constituidos por partículas de forma alargada de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , como pudimos observar en los depósitos realizados a  $500^\circ\text{C}$ .

### ***Flujo de $\text{O}_2$ .***

A partir del análisis de los depósitos de  $\text{MoO}_3$  obtenidos, se puede notar que, conforme el flujo de  $\text{O}_2$  (gas reactivo y de transporte) aumenta en el sistema, el espesor de las películas disminuye. Así mismo, un flujo alto ( $300\text{ cm}^3/\text{min}$ ) de  $\text{O}_2$  en el sistema no es recomendable, ya que favorece una alta dispersión de los depósitos obtenidos. Esta observación se atribuye al efecto de la capa límite que se forma sobre el substrato, ya que, por efecto del transporte del gas, el espesor de los depósitos disminuye conforme aumenta la velocidad de flujo del gas, como, por ejemplo, en el caso de los depósitos realizados a  $400^\circ\text{C}$  y 300 Torr, los cuales variaron de, aproximadamente,  $20\text{ }\mu\text{m}$  para un flujo de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  a, aproximadamente,  $5\text{ }\mu\text{m}$  para un flujo de  $300\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$ .

### **Propiedades Electrocrómicas.**

Después de realizar las pruebas electroquímicas correspondientes a depósitos de  $\text{MoO}_3$  seleccionados y, debido a los resultados obtenidos, se encontró que las condiciones de depósito por CVD para generar una película de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  que muestra una respuesta electrocrómica favorable son: Presión = 17 Torr (presión baja), Temperatura =  $400^\circ\text{C}$ , Flujo de  $\text{O}_2 = 200\text{ cm}^3/\text{min}$  y Cantidad de Precursor = 80 mg de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .



## PERSPECTIVAS

Con el fin de mejorar y ampliar los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación, se propone complementar este trabajo con lo siguiente:

- Optimizar la cantidad de precursor empleado en cada experimento para la síntesis de los depósitos de  $\text{MoO}_3$  para favorecer la obtención de películas más densas y que no se formen depósitos tipo islas. Así mismo, realizar tratamientos físicos para intentar separar películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  con una densidad similar.
- Optimizar el tiempo de síntesis y de tratamiento térmico de los depósitos para asegurar que sea justo lo que se necesita para obtener las fases que se desean.
- Ampliar la evaluación electroquímica realizada, probando el desempeño de los depósitos obtenidos con diferentes electrolitos, como  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$ , todos ellos con cationes pertenecientes al Grupo 1 de la tabla periódica, al igual que el electrolito probado en este trabajo de investigación.
- Elaborar un dispositivo electrocrómico en capas para mejorar el desempeño de las películas obtenidas con un mínimo de electrolito dentro del sistema.
- Utilizar  $\text{MoO}_2(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH})_2$  (acetilacetonato de dióxido de molibdeno) como precursor, para analizar las diferencias morfológicas y estructurales de las películas que se obtienen, en comparación de lo obtenido con el  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

## REFERENCIAS

- [1] Gesheva K., Gogova D.S. *CVD-technology of transition metal oxides and their impact on solar energy utilization*. Journal De Physique IV, 3 (1993), 475 - 483.
- [2] Wilson J.A., Yoffe A.D. *Transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of observed optical, electrical and structural properties*. Advances in Physics 18 (1969), 193 - 335.
- [3] Gesheva K., Szekeres A., Ivanova T. *Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides*. Solar Energy Materials and Solar Cells 76 (2003), 563 - 576.
- [4] Besenhard J.O. *The Discharge Reaction Mechanism of the MoO<sub>3</sub> Electrode in Organic Electrolytes*. Journal of Power Sources 1 (1976/77), 267 - 276.
- [5] Comini E., et al. *Gas sensing properties of MoO<sub>3</sub> nanorods to CO and CH<sub>3</sub>OH*. Chemical Physics Letters 407 (2005), 368 - 371.
- [6] Eranna G., et al. *Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 29 (2004), 111 - 188.
- [7] Frolich P.K. *The Use of Metallic Oxides Catalysts in Certain Organic Chemical Processes*. Journal of Electrochemical Society, 71 (1937), 313 - 331.
- [8] Ivanova T., Surtchev M., Gesheva K. *Investigation of CVD molybdenum oxide films*. Material Letters 53 (2002), 250-257.
- [9] Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. (Suecia: Elsevier B.V. 1995), 209 - 224.
- [10] Lazcano Ugalde Erika Magali. *Películas electrocrómicas NiO preparadas por CVD*. (México: Instituto Politécnico Nacional 2006).
- [11] Lampert C.M. *Electrochromic materials and devices for energy efficient windows*. Solar Energy Materials 11 (1984), 1-27.
- [12] Martínez Guerrero R., et al. *Preparation of molybdenum oxide thin films by MOCVD*. Journal of Alloys and Compounds 434 - 435 (2007), 701 - 703.

[13] Patil R.S., Uplane M.D., Patil P.S. *Electrosynthesis of Electrochromic Molybdenum oxide thin films with rod like features*. International Journal of Electrochemical Science 3 (2008), 259 - 265.

[14] Zach M.P., et al. *Molybdenum Nanowires by Electrodeposition*. Science 290 (2000), 2120 - 2123.

[15] Siciliano T., et al. *Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique*. Materials Chemistry and Physics 114 (2009), 687 - 691.

[16] Kalantar-zadeh K, et al. *Synthesis of nanometer-thick MoO<sub>3</sub> sheets*. Nanoscale 2 (2010), 429 - 433.

[17] Mohamed S.H., Venkataraj S., *Thermal stability of amorphous molybdenum trioxide prepared at different oxygen partial pressures by reactive DC magnetron sputtering*. Vacuum 81 (2007), 636 - 643.

[18] Shih-Yuan Lin, et al. *Electrochromic properties of MoO<sub>3</sub> thin films derived by a sol-gel process*. Journal of Sol-Gel Science Technologies 53 (2010), 51 - 58.

[19] Julien C., et al. *The growth and electrochemical properties of metal-oxide thin films: lithium intercalation*. Applied Surface Science 65/66 (1993), 325 - 330.

[20] Bhosle V., Tiwari A., Narayan J. *Epitaxial growth and properties of MoO<sub>x</sub> (2<x<2.75) films*. Journal of Applied Physics 97 (2005), 083539.

[21] Ramírez-Meneses E., Cervantes-Sodi F., et al. *Low temperature one-step synthesis of molybdenum oxide films*. Ide@s CONCYTEG, 7-87 (2012), 1083 - 1090.

[22] Choy K.L., *Chemical Vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science 48 (2003), 57 - 170.

[23] Kröger M, et al. *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*. Organic Electronics 10 (2009), 932-938.

[24] Bica de Moraes M.A., et al. *Molybdenum Oxide Thin Film Obtained by the Hot-Filament Metal Oxide Deposition Technique*. Chemistry of Materials 16 (2004), 513 - 520.

[25] Scanlon D.O., et al. *Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub>*. Journal of Physical Chemistry 114 (2010), 4636 - 4645.

- [26] Dae-Gun K., et al. *Electrochromic Property of MoO<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Chemical Vapor Transport Synthesis*. Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011), 102601.
- [27] Ferreira F.F., et al. *Lithium Insertion and Electrochromism in Polycrystalline Molybdenum Oxide Films*. Solid State Ionics 136-137 (2000), 357 - 363.
- [28] Smart L.E., Moore E.A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. (Estados Unidos de América: CRC Press, Taylor & Francis Group, 3era edición, Capítulo 1, 2005).
- [29] Callister W.D., Rethwisch D.G. *Materials Science and Engineering*. (Estados Unidos de América: John Wiley & Sons Inc, 8va edición, Capítulo 3, 2009).
- [30] Bueno-Core G.E., et al. *Growth and characterization of molybdenum oxide thin films prepared by photochemical metal-organic deposition (PMOD)*. Polyhedron 29 (2010), 1551 - 1554.
- [31] Noguera C. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. (Inglaterra: Cambridge University Press, 1996).
- [32] Brezesinski T., et al. *Ordered mesoporous  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors*. Nature Materials 9 (2010), 146 - 151.
- [33] Smith, Donald L. *Thin Film Deposition. Principles & Practice*. (Estados Unidos de América: McGraw Hill, Inc. 1995), 307 - 369.
- [34] Agnieszka P. *Development of Electrochromic Devices*. Recent Patents on Nanotechnology 3 (2009), 177 - 181.
- [35] Al-Kuhaili M.F., et al. *Pulsed laser deposition of molybdenum oxide thin films*. Applied Physics A Material Science & Processing 98 (2010), 609 - 615.
- [36] Brezesinski T., et al. *Surfactant-Mediated Generation of Iso-Oriented Dense and Mesoporous Crystalline Metal-Oxide Layers*. Advanced Materials 18 (2006), 1827 - 1831.
- [37] Britnell L., et al. *Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures*. Science 335 (2012), 947 - 950.
- [38] Agnieszka P. *Development of Electrochromic Devices*. Recent Patents on Nanotechnology 3 (2009), 177 - 181

## ***Apéndice A. Perfiles de Temperatura de Horno Tubular.***

Con el fin de entender el comportamiento del horno tubular utilizado a lo largo del desarrollo experimental, se montó un experimento para poder obtener los perfiles de temperatura del horno, estableciendo como temperatura media valores entre 200 y 500° C. Para lograr mediciones cercanas a las condiciones esperadas en la experimentación, se colocó un tubo de cuarzo (reactor) de 2.4 cm de diámetro en el interior del horno, centrándolo en el mismo con la ayuda de una pinza de laboratorio y se fijó en el un termopar conectado a un interfaz *Vernier Lab Pro*, conectado a un software llamado *Vernier Logger Pro 2*, con el fin de obtener las mediciones en tiempo real y así entender el comportamiento del horno. El sistema montado para esta medición se muestra en la Figura A1. Debido a las características del horno utilizado y que el diámetro interno del mismo es mayor que el diámetro del tubo de cuarzo, la temperatura interna en la superficie del tubo tiene variaciones en función del tiempo, por lo que, con fines de obtener el perfil de temperatura en el horno, se considera como valor promedio de temperatura en un determinado punto del horno al valor intermedio entre los máximos y mínimos que tiene el comportamiento del mismo (Figura A2).



*Figura A1. Sistema experimental para verificación de perfiles de temperatura*

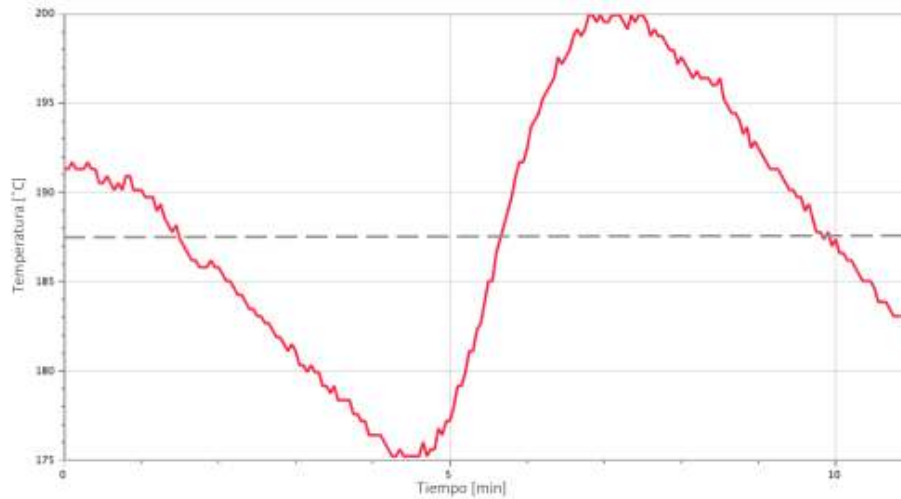


Figura A2. Variación de temperatura en el horno redondo en un punto fijo del mismo. La línea punteada muestra el valor que se considera como promedio en ese punto de horno.

Los resultados de estas pruebas se muestran detalladamente en la Tabla A1 y en la Figura A3, en la que también se incluyen los ajustes polinomiales realizados a través de la herramienta *Trendline* de Excel.

Tabla A1. Valores obtenidos para los perfiles de temperatura del horno redondo

	$T_m = 200^{\circ}\text{C}$	$T_m = 300^{\circ}\text{C}$	$T_m = 400^{\circ}\text{C}$	$T_m = 500^{\circ}\text{C}$
L [cm]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]
2	60.7	98.7	161.1	218
4	90.1	189.4	268.6	333.7
6	145.4	240	312.9	393.2
8	172.9	265.1	340.8	
10	183	278.4	360.8	
12	197.6	289.8	378.8	
14	202.7	300.4	393.3	
16	210.5	308.2	403.9	
18	208.2	310.6	409	
20	209.8	318.8	421.6	

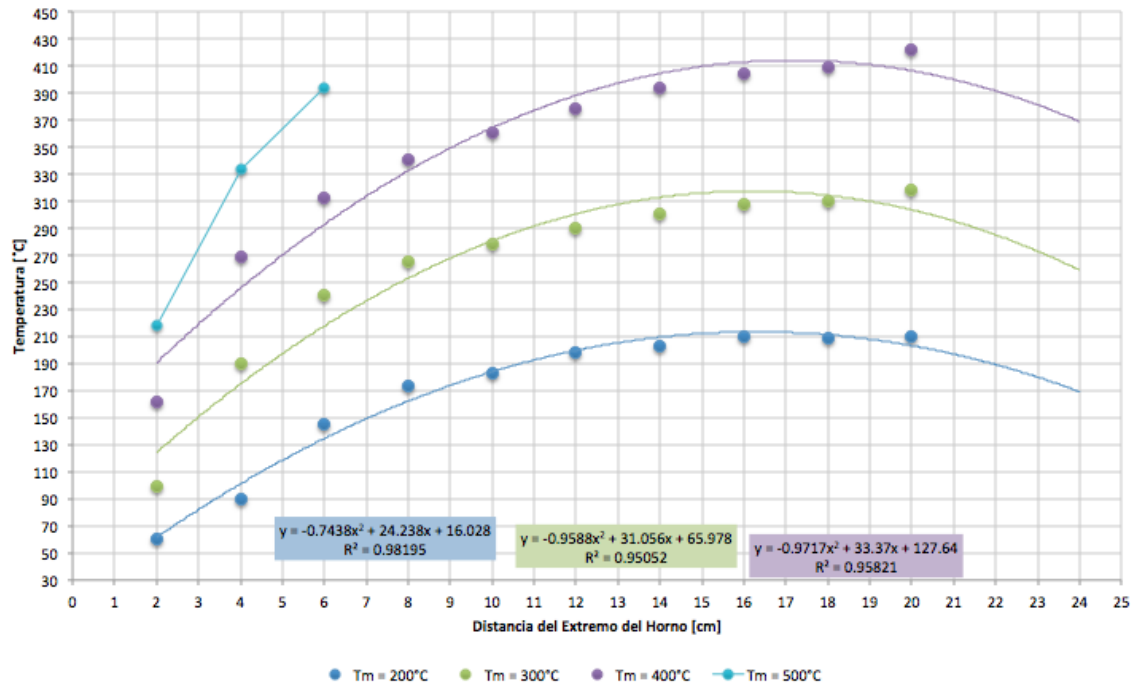


Figura A3. Perfiles de Temperatura del Horno Redondo