

Prototipo de dispositivo electrocrómico: “Smart window”

Arturo Talledo, Oscar Varas, Mónica Gómez (*)

RESUMEN

Usando la técnica de pulverización catódica, hemos producido películas delgadas de materiales electrocrómicos tales como V_2O_5 y WO_3 . Las películas fueron caracterizadas óptica y electroquímicamente y utilizadas para la construcción de un prototipo de dispositivo electrocrómico conocido como “smart window”. Se muestran las propiedades ópticas del dispositivo.

Introducción

Materiales electrocrómicos, termocrómicos y fotocromicos forman parte de una familia muy amplia de materiales llamados cromogénicos. Los materiales electrocrómicos cambian sus propiedades ópticas cuando se les inserta electrolíticamente iones ligeros tales como H^+ , Li^+ o Na^+ . Los materiales termocrómicos cambian sus propiedades ópticas y eléctricas debido a una transición metal-semiconductor que ocurre a una temperatura bien definida. Los materiales fotocromicos cambian de color cuando la radiación ultravioleta incide sobre ellos.

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima - Perú.

Las películas electrocrómicas vienen siendo ampliamente estudiadas^(1,2) por sus posibilidades de aplicación en dispositivos arquitectónicos y automotrices tales como "smart windows" y espejos retrovisores, respectivamente. Una ventana electrocrómica o "smart window" modula la transmisión de radiación visible a un ambiente cuando una pequeña diferencia de potencial es aplicada entre las dos películas electrocrómicas que forman parte del dispositivo. Un espejo retrovisor electrocrómico modula la reflectancia de la radiación visible.

Este artículo reporta la construcción de un prototipo de "smart window": En la sección II describimos el equipo experimental de producción de películas delgadas por la técnica de pulverización catódica (dc sputtering) y las condiciones a las que fue operado el equipo para la obtención de películas de óxido de vanadio y óxido de tungsteno. En la sección III mostramos las propiedades electroquímicas de estas películas cuando son sometidas a un proceso cíclico de inserción y extracción de iones de litio. En la sección IV nos referimos a las propiedades ópticas de las películas, i.e., mostramos y discutimos los espectros de transmitancia óptica de las películas de V_2O_5 y WO_3 con diferentes grados de inserción de litio. En la sección V describimos el dispositivo construido con las películas producidas y mostramos sus propiedades ópticas más importantes, i.e., la modulación de la radiación visible entre el 65 y 30% en función de la carga insertada a la película de WO_3 .

Sobre la técnica y condiciones de deposición de las películas

La figura 1 muestra un esquema del sistema de pulverización catódica para producción de películas delgadas. Una presión de fondo de 10^{-5} mbar es obtenida en la cámara de vacío, usando una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. Una mezcla de gases argón y oxígeno es introducida hasta alcanzar una presión de 10^{-2} mbar. La presión parcial de oxígeno en la mezcla de gases fue del 8%. Una diferencia de potencial de 1500 V produce la ionización de los gases y la aceleración de los iones de Argón hacia el cátodo que está constituido por un disco de 35 mm de diámetro de tungsteno o vanadio. El material pulverizado extraído del cátodo reacciona químicamente con el oxígeno y el óxido respectivo se deposita en las superficies internas de la cámara y de los objetos dentro de ella, pero fundamentalmente en un sustrato colocado 4 cm debajo del cátodo. El sustrato fue puesto sobre una resistencia de grafito y calentado a $180^{\circ}C$ durante la deposición. El tiempo de deposición fue de 90 minutos.

La deposición de las películas delgadas electrocrómicas de V_2O_5 y WO_3 fue hecha sobre sustratos de vidrio Corning previamente recubiertos con una película transparente y conductora eléctrica de $In_2O_3: Sn$ (ITO), la cual facilitará las conexiones eléctricas del dispositivo a construir.

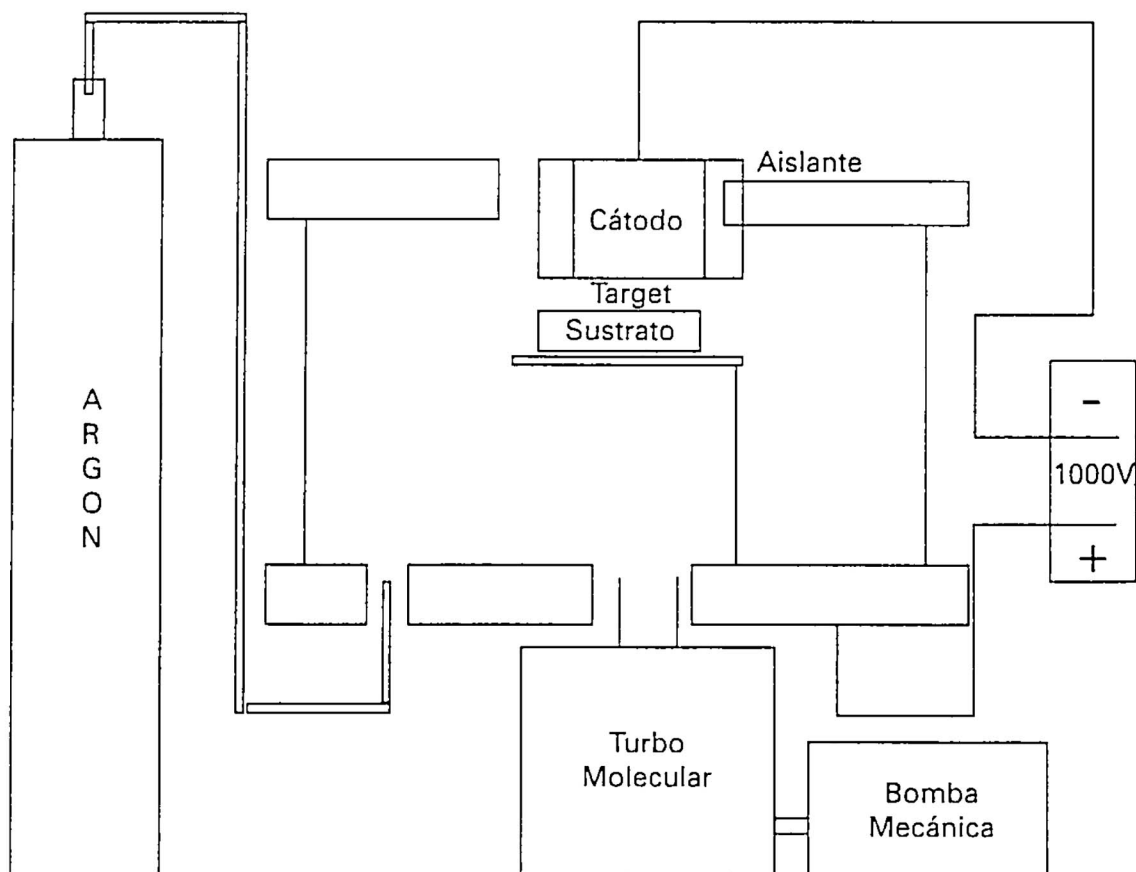


Figura 1. Sistema de deposición de películas delgadas por la técnica de pulverización catódica (dc sputtering).

Caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas de ambos tipos de películas, pentóxido de vanadio^(3,4,5) y trióxido de tungsteno^(6,7), han sido previamente estudiadas por varios autores usando voltametría cíclica. Esta técnica consiste en permitir el paso de una corriente iónica de la película (electrodo de trabajo) a un contraelectrodo de manera que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia tenga un valor deseado ΔV . El valor deseado es en realidad una función periódica del tiempo. Las curvas ΔV vs I obtenidas constituyen un voltamograma. Un voltamograma puede ser usado cualitativamente como una "huella digital" de los procesos electroquímicos en un material.

La figura 2 muestra un voltamograma para una típica película delgada de pentóxido de vanadio y la figura 3 para una de trióxido de tungsteno. En ambos casos los voltajes mínimo y máximo fueron -1,5 y 1,5 V, respectivamente, respecto a un electrodo de referencia de calumel saturado. Un contraelectrodo de platino fue usado. La rapidez con que el potencial barría este rango era de 5 mV/s.

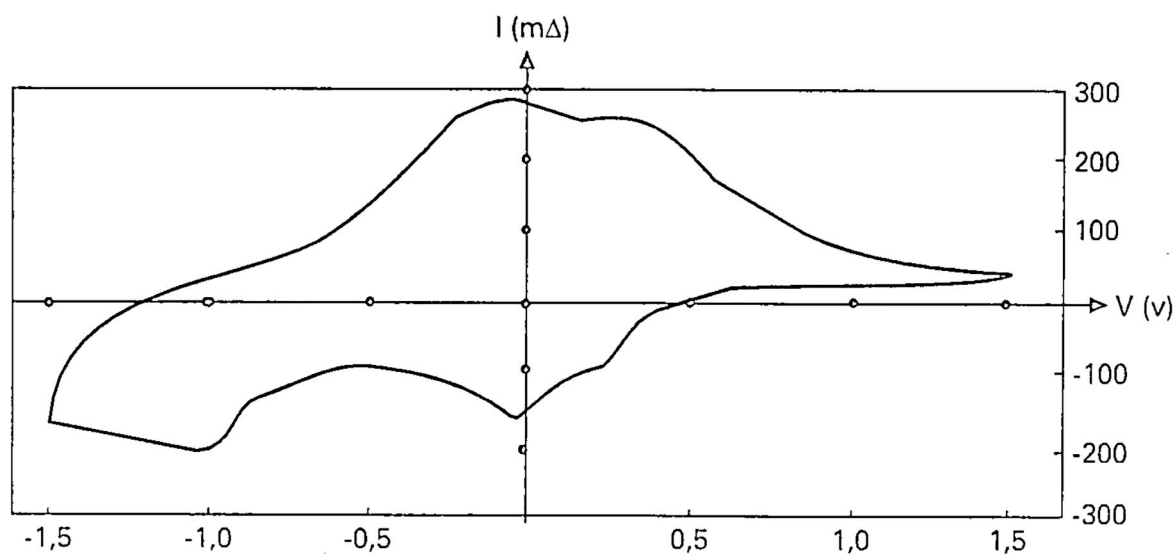


Figura 2. Voltamograma de una película delgada de pentóxido de vanadio.

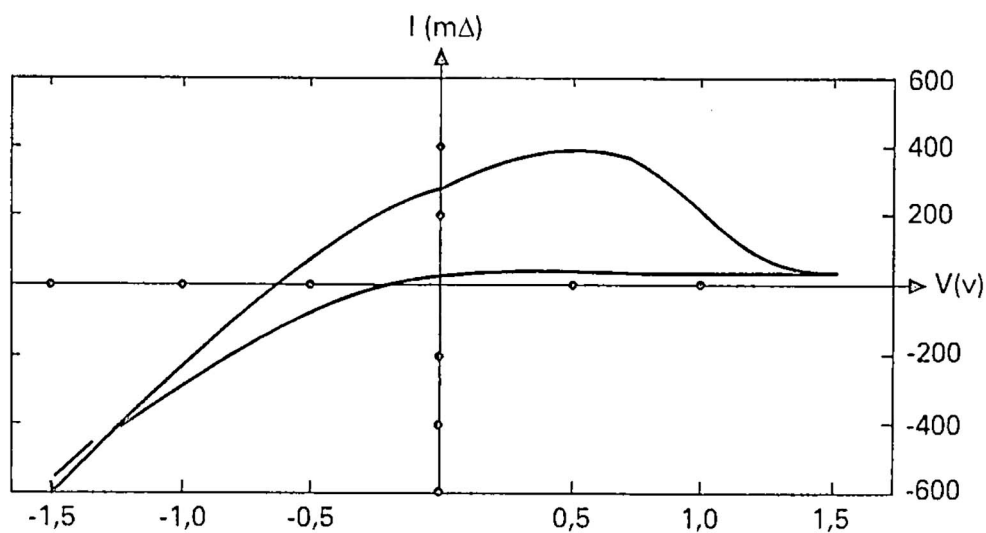


Figura 3. Voltamograma de una película delgada de trióxido de tungsteno.

Caracterización óptica

La figura 4 muestra esquemáticamente una celda electrolítica donde uno de los electrodos es un metal (aluminio) y el otro una película delgada de $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{vidrio}$. La solución electrolítica es 1M LiClO_4 en carbonato de propileno.

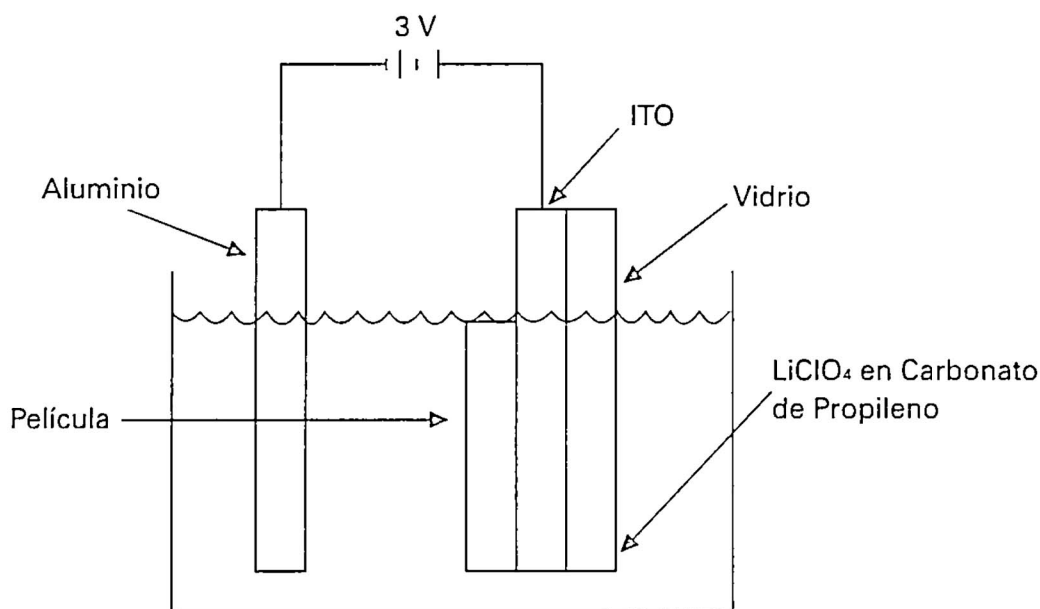


Figura 4. Esquema de una celda electrolítica para insertar iones litio en una película delgada de WO_3 o V_2O_5 .

Una diferencia de potencial de 3 voltios fue aplicada y una corriente iónica de iones de litio penetra en la estructura del WO_3 que se constituye entonces en Li_xWO_3 . La película $\text{Li}_x\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{vidrio}$ fue extraída de la celda y la transmitancia óptica fue medida en el rango de 350 a 1100 nm. La película puede ser colocada nuevamente en la solución electrolítica y cambiando la polarización del voltaje casi la totalidad del litio puede ser extraído.

La figura 5 muestra los espectros de transmitancia de tres muestras, (a) WO_3 sin tratamiento electrolítico, (b) Li_xWO_3 con máxima cantidad de litio insertada ($x \approx 1$), (c) Li_xWO_3 con casi la totalidad del litio extraída ($x \approx 1$). Un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2 fue usado para determinar la transmitancia óptica. Las características básicas de estos espectros están de acuerdo con trabajos publicados por otros autores^(8, 9).

En la misma celda electrolítica de la figura 2 hicimos el tratamiento electrolítico de las películas delgadas de V_2O_5 . La figura 6 muestra los

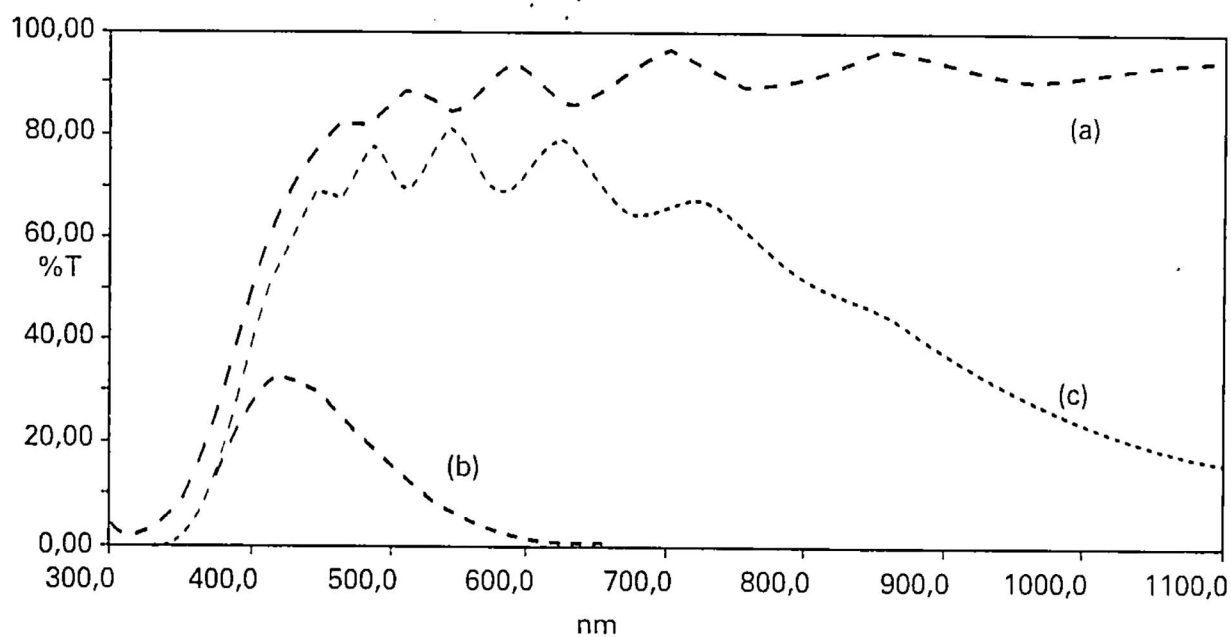


Figura 5. Transmittancia espectral de películas delgadas de: (a) WO_3 sin tratamiento electrolítico, (b) Li_xWO_3 , con máximo contenido de litio. (c) Li_xWO_3 con mínimo contenido de litio.

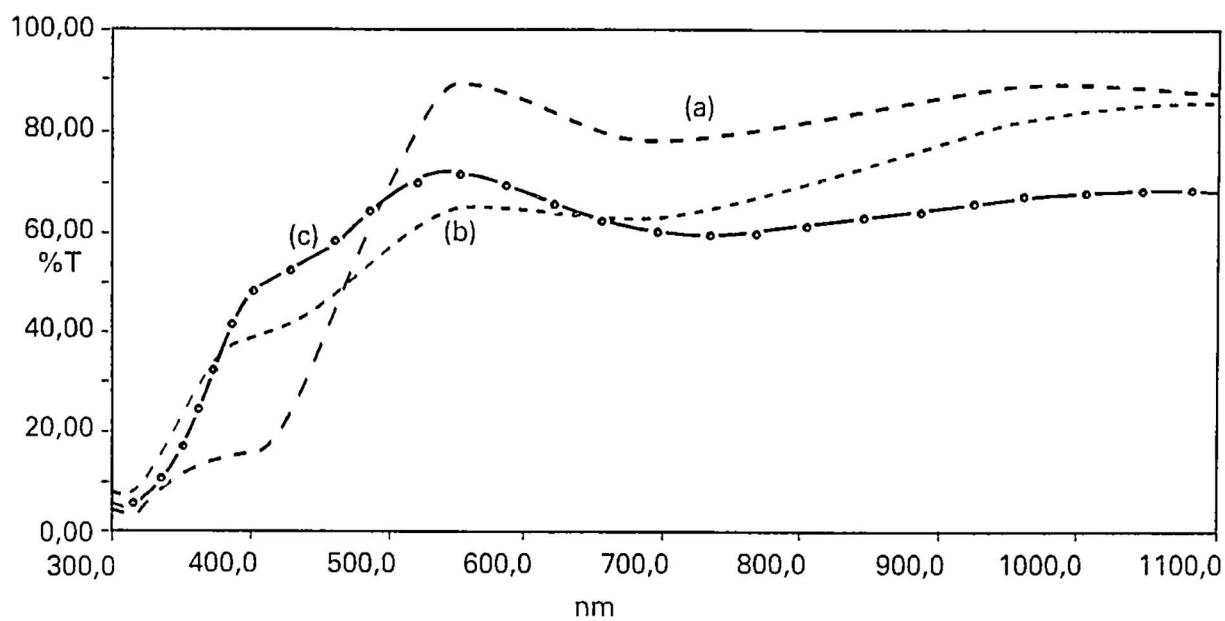


Fig. 6 Transmittancia espectral de películas delgadas de: (a) V_2O_5 sin tratamiento electrolítico, (b) $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$, con máximo contenido de litio, (c) $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ con mínimo contenido de litio.

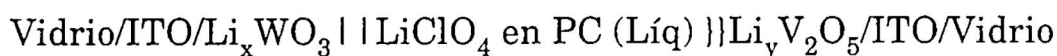
espectros de transmitancia óptica de tres muestras, (a) V_2O_5 sin tratamiento electrolítico, (b) $Li_yV_2O_5$ con máxima cantidad de litio insertada ($y \approx 5$), (c) $Li_yV_2O_5$ con la máxima cantidad de litio extraída ($y \approx 0,5$). Estos resultados están de acuerdo con otros trabajos publicados^(3, 4, 10, 11). Todos los espectros de transmitancia en este trabajo fueron hechos a incidencia normal y con referencia a un vidrio Corning sin ningún recubrimiento.

La explicación física para este comportamiento de las propiedades ópticas de las películas $Li_yV_2O_5$ ha sido discutida en trabajos anteriores^(3,4) en términos de la teoría de bandas. Las propiedades ópticas del sistema Li_xWO_3 han sido discutidas ampliamente por otros autores^(12,13).

Un prototipo de dispositivo electrocrómico: "smart window"

La figura 7 muestra el esquema de un dispositivo electrocrómico llamado "smart window". El dispositivo está constituido por una película de aproximadamente 160 nm de WO_3 depositada sobre un sustrato de vidrio Corning de dimensiones 2,5 cm x 2,5 cm x .1 cm, previamente recubierto con ITO y una película de aproximadamente 160 nm de V_2O_5 depositada sobre un sustrato igual al anteriormente descrito. Sobre los bordes de uno de los vidrios recubiertos se colocan espaciadores de vidrio de 2 cm x 0,2 cm x 0,001 cm formando así una pequeña cavidad donde se puede almacenar 4 mm³ de solución 1M de perclorato de litio en carbonato de propileno, el sistema es sellado por el otro vidrio recubierto.

Usando la nomenclatura de celdas electrolíticas, este dispositivo podría ser representado así:



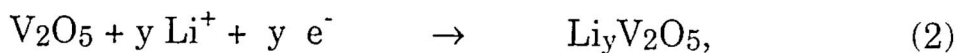
donde PC significa carbonato de propileno.

Durante la deposición de las películas tanto de WO_3 como de V_2O_5 , en uno de los bordes del sustrato se deja una pequeña superficie (5mm x 5mm) sin recubrir para posteriormente pegar un contacto eléctrico de cobre usando un epoxy de plata.

Este dispositivo fue conectado a una batería de 3V por 2 minutos. Colocando el terminal negativo de la pila a la película de WO_3 tenemos un oscurecimiento del dispositivo debido a que el WO_3 transparente se transforma en Li_xWO_3 de color azul de acuerdo a la reacción:



Cuando conectamos la batería en polarización inversa el dispositivo retorna a su estado transparente en aproximadamente 2 minutos. Se producen la reacción (1) en sentido inverso y la reacción:



El dispositivo fue introducido en la cavidad portamuestras del espectrofotómetro Lambda 2 y el espectro de transmitancia fue obtenido para dos estados diferentes del dispositivo, que hemos llamado transparente y oscuro. La figura 8 muestra los respectivos espectros de transmitancia en el rango de 350 a 1100 nm con referencia a una muestra en vidrio Corning sin recubrimiento.

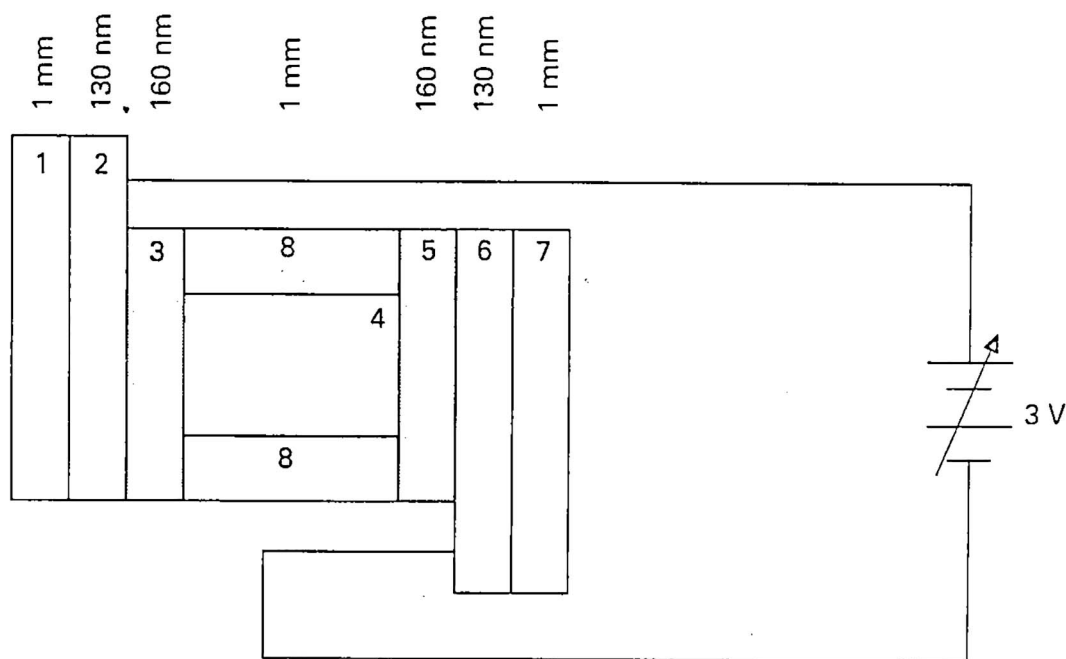


Figura 7. Esquema de un dispositivo electrocrómico: "smart window". 1. vidrio, 2. ITO, 3. pentóxido de vanadio, 4. perclorato de litio en carbonato de propileno, 5. óxido de tungsteno, 6. ITO, 7. vidrio, 8. espaciadores.

Puede observarse, de la figura 8, que el dispositivo construido modula la transmitancia luminosa a un ambiente a voluntad del usuario entre 65% en el estado transparente del dispositivo al 30% en el estado oscuro. Las características de este dispositivo son similares a los obtenidos por otros autores⁽¹⁴⁾ que han usado soluciones electrolíticas líquidas. La tendencia actual^(15,16) es, sin embargo, usar electrolitos sólidos.

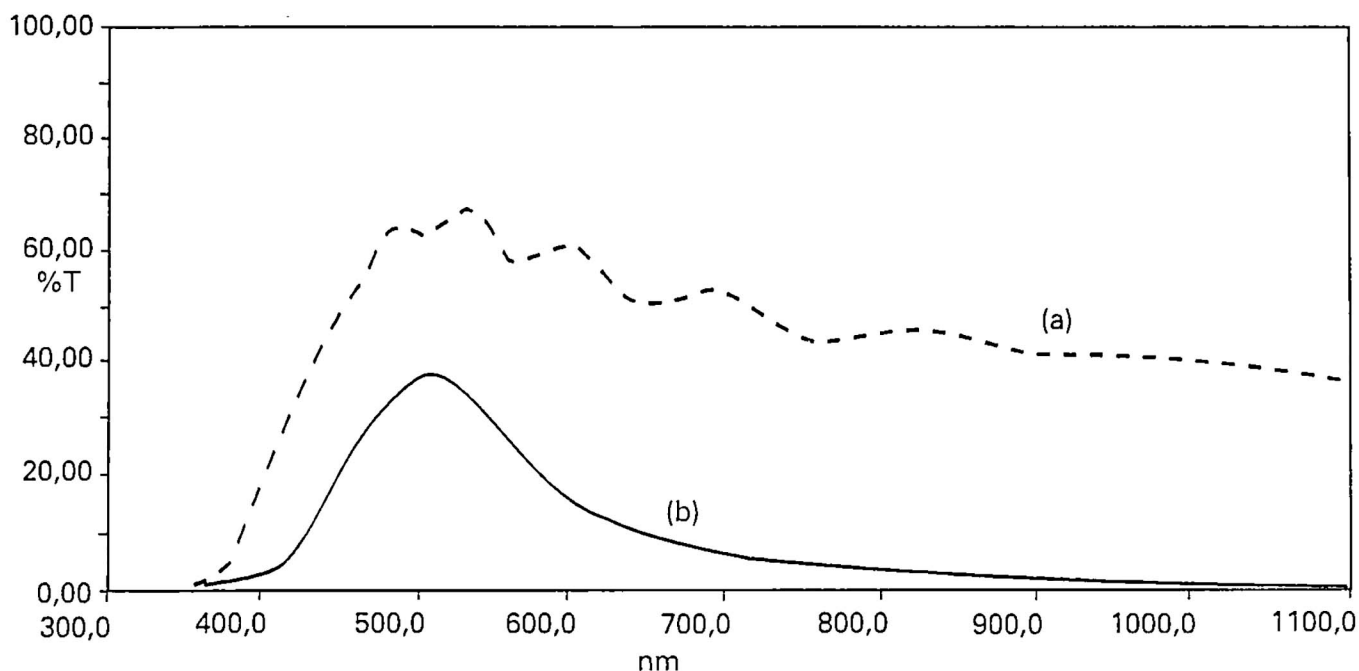


Figura 8. Espectros de transmistancia de un dispositivo electrocrómico: "dsmart window" en dos estados: (a) transparente, película de V_2O_5 fuertemente litiada, (b) obscura, película de WO_3 fuertemente litiada.

Conclusiones

Se ha demostrado en este trabajo la posibilidad de producir películas delgadas electrocrómicas usando el equipo de pulverización catódica construido en la UNI. Se han utilizado las películas para construir un prototipo de dispositivo electrocrómico. Las características de las películas aquí producidas así como las del dispositivo construido son comparables a las reportadas a nivel internacional en los últimos diez años.

Agradecimientos

Este trabajo pudo realizarse gracias a la cooperación de International Science Programs (ISP) de la Universidad de Uppsala, Suecia. El apoyo parcial de CONCYTEC y Organización de Estados Americanos (OEA) es también reconocido.

REFERENCIAS

1. **C.G. Granqvist.** *Handbook of inorganic electrochromic materials*, editorial Elsevier 1995.
2. **C.M. Lampert.** *In Large area Chromogenics: Materials and devices for transmittance control*, edited by C.M. Lampert and C.G. Granqvist (SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham, 1990), Vol. IS4, 414-446.
3. **A. Talledo.** *Vanadium Pentoxide-based Thin Films: Optical, Structural and Electrophysical characterization*, Ph. D. Thesis (UNI, Lima, Perú, 1992) unpublished.
4. **A. Talledo and C.G. Granqvist.** *Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties*, *J. Appl. Phys.* 77 (9) 1 May 1995, 4655-4666.
5. **S. Kobayashi et al.** *Trans. Inst. Electronic Commun. Engr. Japan* 67-C, 397-404 (1984).
6. **K. Yamanaka.** *Japan J. Appl. Phys.* 26, 1884-1890 (1987).
7. **P. Judeinstein and J. Livage.** *Mater. Sci. Engr. B* 3, 129-132 (1989).
8. **H. Kaneko et al.,** *J. Appl. Phys.* 59, 2526-534 (1986).
9. **K. Miyake et al.,** *J. Appl. Phys.* 55, 2747-2753 (1984).
10. **A. Talledo et al.,** *J. Appl. Phys* 69, 3261-3265 (1991).
11. **S.F. Cogan,** *J. Appl. Phys.* 66, p. 1333-1337 (1989).
12. **C.G. Granqvist,** *Appl. Phys.* A57, 3-12, (1993).
13. **J. M. Honig:** *in Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A*, ed. by S. Trassati (Elsevier, Amsterdam 1980) p.1.
14. **T. Kamimori.** *Solar Energy Mater*, 16, 27-38 (1987).
15. **S.F. Cogan and R.D. Rauh,** *in Large area Chromogenics: Materials and devices for transmittance control*, edited by C.M. Lampert and C.G. Granqvist (SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham, 1990), Vol. IS4, 482-493.
16. **H. Tada et al.** *Solar Energy Mater*, 16 509-516, (1987).