

# Películas electrocrómicas de óxido de tungsteno y de óxido de hierro obtenidas por el proceso sol-gel

---

H. Alarcón, Y. Zenitagoya, A. Medina y W. Estrada (\*)

## RESUMEN

*Se obtuvieron películas electrocrómicas de óxido de tungsteno y óxido de hierro vía el proceso sol-gel, a partir de soluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,2M) y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,37M) respectivamente. Las películas fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO, mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating) a una velocidad de 0,05 cm/s, sometiéndolas luego a un tratamiento térmico a 500°C por 3 horas para la formación del óxido de tungsteno y 275° y 500°C por 30 minutos para el óxido de hierro. Las películas de óxido de tungsteno muestran una estructura*

amorfa de  $\text{WO}_3$  y las de óxido de hierro electrocrómico la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita) y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Estudios con difracción de rayos X y transmitancia infrarroja para el  $\text{WO}_3$  obtenida en forma de polvo indica que con tratamientos térmicos de  $150^\circ\text{C}$  se obtiene  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y con tratamientos a  $500^\circ\text{C}$  se obtiene  $\text{WO}_3$  monoclinico deshidratado.

El comportamiento electrocrómico fue estudiado en una celda electroquímica por voltametría cíclica usando como electrólito  $\text{LiClO}_4$  (0,1 M) en carbonato de propileno para el óxido de tungsteno y  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$  M) en agua para el óxido de hierro. La transmitancia óptica fue medida in-situ por un haz láser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) obteniéndose un contraste óptico (del estado transparente al coloreado) del 50% para el óxido de tungsteno. La medida espectral de la transmitancia indica que el  $\text{WO}_3$  presenta un electrocromismo pronunciado en todo el rango visible; en cambio el  $\text{FeOx}$  presenta electrocromismo pronunciado en las vecindades del cercano infrarrojo, a partir de  $600 \text{ nm}$ , con valores máximos del contraste óptico de 35%.

#### ABSTRACT

Tungsten oxide and iron based thin films were obtained by sol-gel route from starting water solutions of  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectively. The coatings were deposited on a glass substrate pre-coated by ITO; it was used the dipping process at  $0,05 \text{ cm/s}$  followed by a heat treatment during 30 minutes at  $500^\circ\text{C}$  (tungsten oxide) and  $500^\circ\text{C}$  (iron oxide). The electrochromic tungsten oxide films showed an amorphous structure while the electrochromic iron oxide films showed the phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Electrochromism was studied in an electrochemical cell using cyclic voltammetry.

$\text{LiClO}_4$  (0,1 M) in PC and water solution of  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$ ) were used as electrolyte for tungsten oxide and iron oxide, respectively. Optical transmittance measurements in-situ ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) and ex-situ showed an optical contrast between the bleached and colored states of 50% for tungsten oxide and 35% for iron oxide.

#### Palabras claves:

Películas delgadas, sol-gel, electrocromismo, óxido de tungsteno, óxido de hierro.

#### Key Words:

Thin films, sol-gel, electrochromism, tungsten oxide, iron oxide.

## Introducción y sumario

En el presente trabajo se realiza el estudio de las propiedades electrocrómicas que presentan las películas de óxido de tungsteno y del óxido de hierro con un enfoque hacia su aplicación en las llamadas "ventanas inteligentes". Se hace énfasis en la fabricación de las películas delgadas por la técnica sol-gel y su caracterización por modulación de su transmitancia óptica.

Los materiales electrocrómicos se caracterizan por presentar un cambio reversible y persistente de sus propiedades ópticas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado; esto es, su transmitancia óptica puede variar en forma continua desde un valor máximo (estado transparente) hasta un valor mínimo (estado coloreado). Estos materiales tienen aplicación particularmente en las llamadas "ventanas inteligentes" las cuales controlan el paso de la energía radiante hacia los ambientes de una manera elegante y energéticamente eficiente; también son potencialmente útiles en espejos retrovisores con reflectancia variable y en contraste. Un estudio extenso sobre los materiales electrocrómicos se puede encontrar en las referencias [Fauhgnan et. al, 1995] y [Granqvist et. al., 1995].

Numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas exhiben electrocromismo [Granqvist, 1995]. Entre éstas los óxidos de los metales de transición presentan particularmente gran interés por sus buenas cualidades electrocrómicas: contraste óptico pronunciado, reversibilidad, memoria, durabilidad, etc. El óxido de tungsteno hasta el presente es el material electrocrómico más estudiado [Granqvist, 1995], y hoy en día probablemente es el único que ha sido utilizado a escala industrial. Por otro lado, sorprendentemente, siendo el óxido de hierro uno de los más comunes dentro de la familia de los óxidos de metales de transición y de poseer varios estados de valencia, modificables mediante un tratamiento térmico o por un ciclaje voltamétrico en celdas electroquímicas, ha sido escasamente estudiado como material electrocrómico [Orel et. al., 1994]. Esto nos motivó a iniciar simultáneamente el estudio de ambos materiales utilizando un proceso de fabricación muy prometedor: la técnica del sol-gel.

El proceso sol-gel es una técnica sencilla y de bajo costo para la fabricación de películas delgadas y es potencialmente útil para aplicaciones en áreas extensas [Brinker et. al., 1990; Orel et. al; 1994]. La formación de las películas usando esta técnica es un proceso reproducible en donde las características estructurales y de composición de los materiales obtenidos pueden definirse a partir de las características físico-químicas de los materiales precursores, esto es de los soles y geles.

En general en la técnica sol-gel se parte de un alcóxido de un metal de transición y el proceso se realiza en atmósfera de humedad controlada. Este es el procedimiento más común para la fabricación de materiales electrocrómicos. En este trabajo se emplea un procedimiento alternativo más simple el cual no requiere de un sistema de humedad

controlada [Livage et. al, 1988; Chemseeddine, et. al; 1984]. Para el mismo se parte de una sal inorgánica disuelta en agua, cuyos componentes (denominados precursores) forman posteriormente soles homogéneos; por variación de su acidez, producto de una hidrólisis inicial seguida de un proceso de condensación, se produce una ulterior desestabilización de los soles dando origen a la formación de los geles. Dentro de los soles se sumerge el sustrato formándose una película interna que se adhiere al sustrato y una película externa que es devuelta al gel. Este mecanismo de recubrimiento es llamado "dip coating". Seguidamente se lleva a cabo un secado evaporando el solvente presente en la película; en la etapa final del secado, la película colapsa formándose una capa compacta, denominada xerogel. Finalmente se procede a un tratamiento térmico del xerogel dando origen a la película de óxido con diferentes grados de cristalinidad y composición química.

En este trabajo presentamos los primeros resultados obtenidos para los óxidos de tungsteno y de hierro producidos según el procedimiento sol-gel descrito. El comportamiento electrocrómico fue estudiado en una celda electroquímica de tres electrodos utilizando como electrolito  $\text{LiClO}_4$  disuelto en carbonato de propileno para el óxido de tungsteno, y  $\text{NaOH}$  en agua para el óxido de hierro. La transmitancia óptica fue medida in-situ (en 632,8 nm) y ex-situ (espectralmente en el rango de 350 - 800 nm). Las características estructurales fueron estudiadas mediante la difracción de rayos x, transmitancia infrarroja y la espectroscopía Mossbauer por electrones de conversión (CEMS).

En la sección II se describe las condiciones experimentales en las que se realizó este trabajo. En la sección III se discute la preparación y la caracterización de las películas de óxido de tungsteno. Partiendo de una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,2M) y mediante un tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 3 horas el gel da origen a una película compacta de óxido de tungsteno. Mediante la difracción de rayos x se determinó que la estructura formada corresponde a  $\text{WO}_3$  monoclinico.

Las películas presentan un electrocromismo pronunciado en la región espectral de 450-800 nm: la transmitancia varía alrededor del 50%, entre el estado transparente y el coloreado. En la sección IV se describe la preparación y la caracterización del óxido de hierro. Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de una solución acuosa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,37 M); el gel fue sometido a tratamientos térmicos de 30 minutos, algunas a  $275^\circ\text{C}$  y otras a  $500^\circ\text{C}$ . Se obtuvo una variación en la transmitancia entre el estado transparente y coloreado de alrededor del 30% para el rango espectral entre 650-800 nm. La caracterización estructural de las películas de óxido de hierro se realizó por espectroscopía Mössbauer en la modalidad de transmisión (EMT). Finalmente en la sección V se resaltan las conclusiones más importantes.



## Condiciones experimentales

Para la fabricación de las películas usando el método sol-gel se utilizaron reactivos químicamente puros cuyas soluciones acuosas se prepararon con agua tridestilada. Para el caso de los recubrimientos de óxido de tungsteno se partió de soluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y para el caso del óxido de hierro de soluciones acuosas de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Los substratos empleados fueron láminas de vidrio corning pre-cubiertos de una película transparente conductora eléctrica,  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn (ITO).

Para el análisis por difracción de rayos x (DRX) se utilizó un difractómetro Siemens con una fuente de  $\text{Cu-K}\alpha$  y operado a 10 mA con un voltaje de 30 kV. Las medidas de transmitancia infrarroja (IR) se hicieron con un equipo Carl Zeiss Jena 73 (Specord). Para el análisis de espectroscopía Mossbauer se utilizó un equipo ELSCINT conectado a una PAC con tarjeta multicanal para la adquisición de los datos. Para realizar todas estas medidas no siempre se utilizó directamente las muestras película-substrato, en su lugar se fabricó pastillas a partir del polvo del xerogel y del óxido.

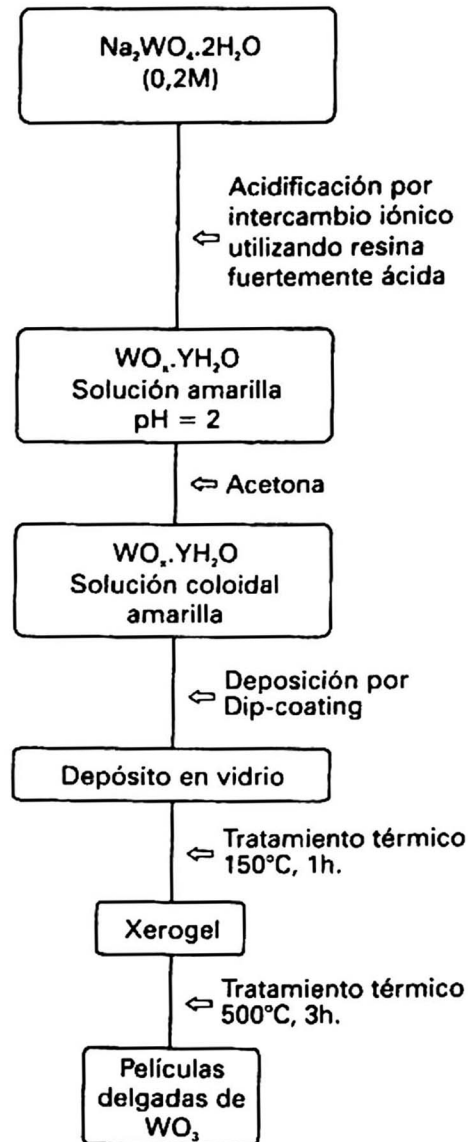
Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron con un potenciostato Wenking POS 73 conectado a una PC para la adquisición de los valores de voltaje y corriente. Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, en donde como electrodo de trabajo (ET) se utilizó a la muestra electrocromática, como contraelectrodo o electrodo auxiliar (EA) se utilizó una lámina de platino y como electrodo de referencia Calomel Saturado (ER). Las medidas de voltametría cíclica se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV/s y fueron hechas "in-situ" con las medidas de transmitancia óptica monocromática (632,8 nm) para el cual se utilizó un haz de láser He-Ne y un fotodetector de silicio. Los valores de transmitancia que se reportan están referidos al sistema celda + electrólito + muestra, usándose como 100% de transmitancia a aquella que corresponde al sistema celda + electrólito. Las medidas de transmitancia espectral se realizaron con un espectrofotómetro OPTOMETRIC RS-325. Para el mismo se procedió de la siguiente manera: la muestra se sometió a voltametría cíclica en la celda electroquímica de tres electrodos; luego de un cierto número de ciclos, cuando la muestra adquiere su máxima transmitancia se la lleva al espectrofotómetro y se mide la transmitancia óptica. Luego se le retorna a la celda y se le aplica un potencial catódico hasta que alcance su mínima transmitancia la cual se mide nuevamente en el espectrofotómetro.

## Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxido de tungsteno

### FABRICACIÓN

Los recubrimientos de óxido de tungsteno fueron producidos por el proceso sol-gel a partir de una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Todo el proceso experi-

mental seguido para la obtención de la película se representa esquemáticamente en la fig. 1.

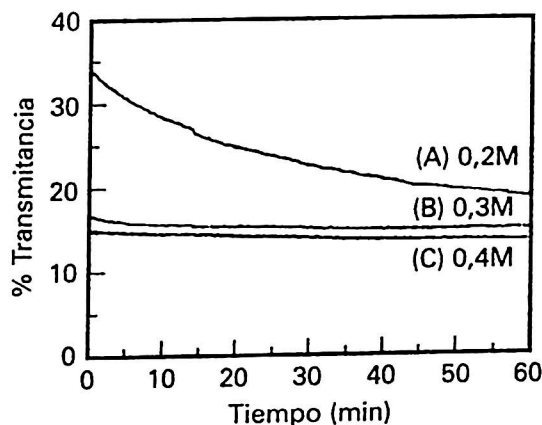


**Fig. 1**

*Representación esquemática del proceso experimental seguido para la obtención de películas delgadas de óxido de tungsteno vía la técnica sol-gel.*

Mediante un proceso de intercambio iónico, haciendo pasar la solución a través de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, se obtienen especies condensadas distribuidas en un medio líquido de modo que el sistema globalmente podemos representarlo como  $\text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , esto es, un óxido de tungsteno hidratado (ácido politungsténico); la concentración de las especies condensadas en la solución

gelificada depende de diversos parámetros tales como el pH, concentración de la sal, naturaleza del solvente, temperatura, etc. En el presente caso se obtuvo buenos resultados para soluciones gelificadas con  $\text{pH} \sim 2$  y trabajando a la temperatura ambiente. El gel se estabiliza mediante la adición de un pequeño volumen de acetona ( $\sim 10\%$  del volumen). Para encontrar el punto de trabajo, esto es las condiciones apropiadas para obtener un xerogel uniforme sobre el sustrato, se midió la variación de la transmitancia óptica monocromática del gel con el tiempo; se trabajó a  $\lambda = 530$  nm y se usó diferentes concentraciones del tungstato de sodio. La fig. 2 muestra los resultados obtenidos para las concentraciones de 0,2 M; 0,3 M y 0,4 M; se encontró que para 0,3M y 0,4M las viscosidades eran excesivas a fin de permitir obtener un depósito uniforme del gel sobre el sustrato. A la concentración de 0,2M se encontró que valores de la transmitancia óptica mayores del 35% (viscosidad baja) no era posible lograr la adherencia de la solución sobre el sustrato; el rango óptimo para lograr una buena adherencia se determinó estar entre 22% - 27% de transmitancia, esto es, aproximadamente a los 30 minutos de permanecer en reposo la solución, después de haber finalizado el intercambio iónico por la resina. En este estado el sustrato es sumergido alternadamente en la solución coloidal a una velocidad de 0,05 cm/s. Luego de realizar 150 inmersiones, seguido de un tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h, se forma una película compacta de óxido de tungsteno sobre el sustrato. En adelante todos los resultados de la caracterización estructural y electrocrómica están referidos a la concentración de 0,2M.



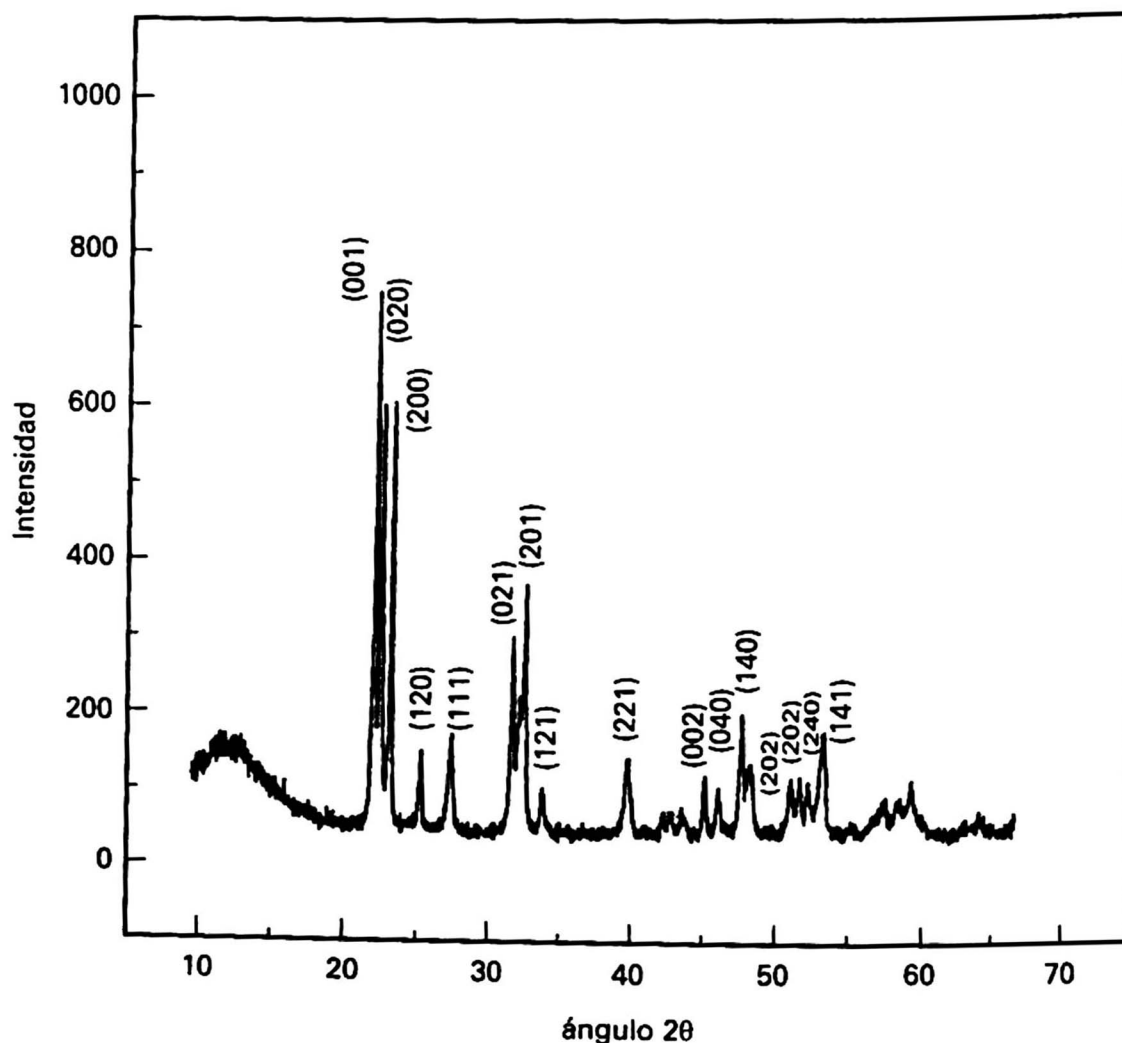
**Fig. 2**

*Variación de la transmitancia óptica del ácido politungsténico a diferentes concentraciones de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en función del tiempo.*

## CARACTERIZACIÓN

Las películas obtenidas según nuestra descripción previa fueron sometidas al análisis por difracción de rayos x. Los resultados indicaron que el  $\text{WO}_3$  obtenido

tiene una estructura amorfa o eventualmente nano-cristalina ya que no se observó ningún pico de difracción. Sin embargo mediante un procedimiento alternativo se determinó la característica estructural que eventualmente la película adoptaría. En efecto, tomando porciones de 3-4 mg. del ácido politungsténico (gel) se procedió a someterlo a un tratamiento térmico de  $500^{\circ}\text{C}$ . Después de 3 horas de tratamiento térmico se formó un polvo conformado de estructuras cristalizadas; éstos fueron compactados en pastillas y sometidos al análisis por difracción de rayos x. La fig. 3 muestra el difractograma obtenido para muestras según las condiciones descritas. Todos los picos coinciden con el patrón de difracción del  $\text{WO}_3$  monoclinico (según datos ASTM), siendo los más intensos los correspondientes a los ángulos  $2\theta$ :  $23,1^{\circ}$ ;  $23,7^{\circ}$ ;  $24,3^{\circ}$ ;  $33,3^{\circ}$  y  $34,1^{\circ}$  atribuibles a los planos cristalográficos (001), (020), (200), (021) y (201), respectivamente. Este resultado es coincidente con la estructura del  $\text{WO}_3$  obtenido previamente en nuestro laboratorio usando la técnica del rociado pirolítico [Arakaki et. al., 1995].



**Fig. 3**

Difractograma de rayos X del polvo de óxido de tungsteno obtenido siguiendo esquema de la fig. 1.

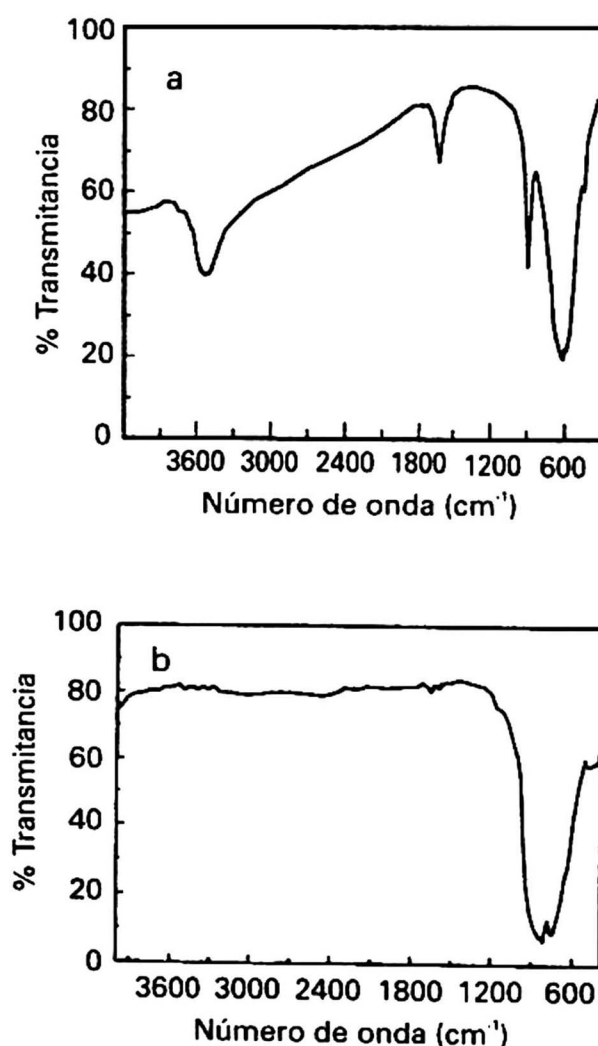
Adicionalmente se hicieron medidas de IR de los cristales obtenidos por tratamiento térmico del ácido politungsténico a las temperaturas de 150°C y 500°C, durante 1 y 3 horas respectivamente. La fig. 4 muestra estos resultados; la curva en la parte superior (fig. 4a) se obtiene para las muestras tratadas a 150°C. En ella se observa una banda ancha en la región 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  y otra más aguda en la región 1500 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Estos picos son fácilmente atribuibles a los modos "stretching" y "bending" respectivamente del  $\text{H}_2\text{O}$  molecular dentro de la estructura del óxido. Así mismo se presenta una banda en 930  $\text{cm}^{-1}$ , y en la región entre 530-800  $\text{cm}^{-1}$  es notorio la superposición de dos bandas centradas aproximadamente en 650 y 670  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro inferior (fig. 4b) corresponde a una muestra tratada a 500°C; aquí se observa picos solo en la región 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ ; estos están superpuestos y centrados aproximadamente en 750  $\text{cm}^{-1}$  y 810  $\text{cm}^{-1}$ . Estos no son atribuibles a alguno de los modos de vibración del  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos resultados pueden interpretarse a partir de los trabajos de [Burdís et. al, 1994], [Chemssedine et. al, 1984] y [Taylor et. al, 1994].

En efecto, el pico en 930  $\text{cm}^{-1}$ , en la muestra tratada térmicamente a 150°C (fig. 4a), es atribuible a los enlaces terminales  $\text{W}=\text{O}$  producto de los oxígenos producidos por la incorporación de  $\text{H}_2\text{O}$  en la estructura octaédrica del óxido de tungsteno. Este pico no se observa para la muestra tratada a 500°C (fig. 4b), confirmando la deshidratación de la muestra a este nivel de temperatura. La banda en la región entre 530-800  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 4a), atribuible a las vibraciones  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ , se corre hacia regiones de frecuencias mayores en las muestras tratadas a 500°C (fig. 4b), observándose además que el desdoblamiento de la banda en dos picos es claramente más pronunciado para este último caso.

Este resultado puede ser interpretado como que existe una ligera distorsión de la unidad básica octaédrica del  $\text{WO}_3$  en las muestras tratadas a 150°C, debido a la incorporación de  $\text{H}_2\text{O}$  indicando que a este nivel del tratamiento térmico no es aún suficiente producir una deshidratación completa de la muestra. De estos resultados se desprende que la estructura xerogel constituye esencialmente una estructura  $\text{WO}_3$  (cuasimonoclínica) hidratada en donde los niveles de hidratación son determinados por la temperatura del tratamiento térmico. La estructura compacta, como película delgada, va adoptando la estructura  $\text{WO}_3$  monoclínica a medida que aumentan los niveles de deshidratación de la muestra.

Para caracterizar el comportamiento electrocrómico de las películas de óxido de tungsteno, éstas fueron sujetas a un tratamiento electroquímico en una celda de tres electrodos conteniendo una solución de  $\text{LiClO}_4$  (0,1M) en carbonato de polipropileno y se procedió según se describió en la sección II. Los recubrimientos obtenidos con tratamientos térmicos relativamente inferiores a 500°C presentan electrocromismo pero se degradan muy rápidamente haciéndolos aún inadecuados para aplicaciones

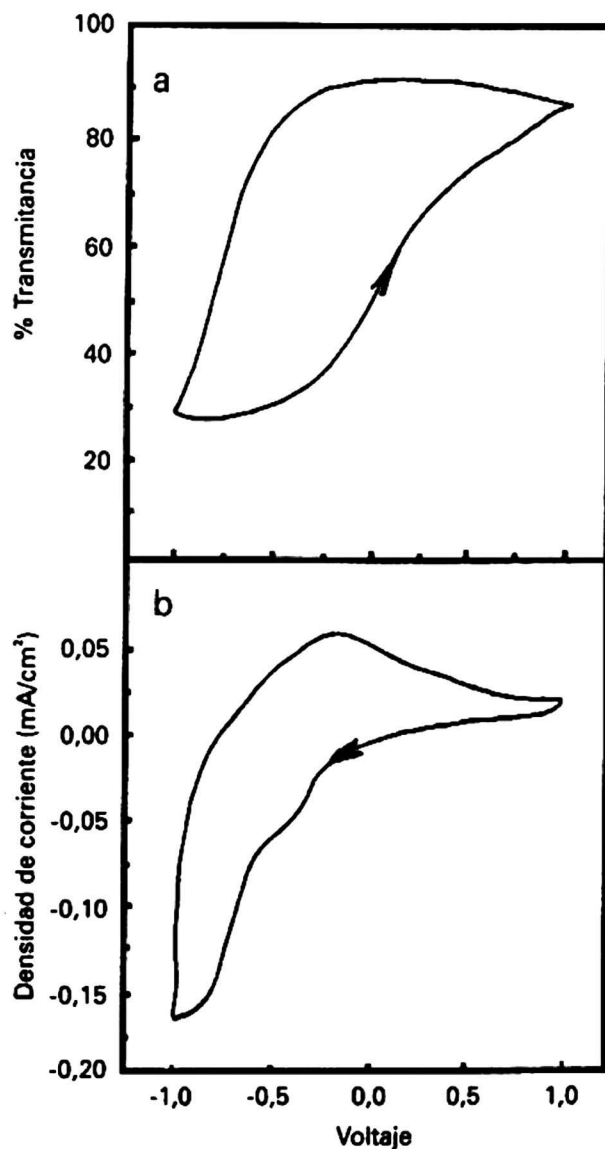




**Fig. 4(a) y 4 (b)**

Transmitancia Infrarroja del (a) xerogel, obtenido con un tratamiento térmico a 150°C, 1h, (b) óxido de tungsteno, obtenido a 500°C, 3h.

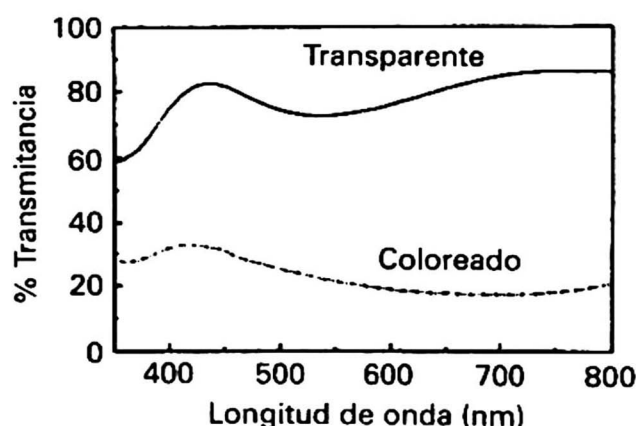
electrocrómicas. La fig. 5 muestra la voltametría cíclica in-situ con la medida de la transmitancia óptica ( $\lambda = 632,8$  nm), después de cinco ciclos voltamétricos, para una muestra tratada térmicamente a la temperatura de 500°C durante 3 horas. Aquí se puede observar un pico anódico "ancho" alrededor de -0,5 V el cual correlacionándolo con las medidas in-situ de la transmitancia se deduce que la inserción del catión ocurre durante el proceso de coloración. Así mismo se observa que a este número de voltametrías cíclicas se obtiene un contraste óptico entre el estado transparente y el estado coloreado de ~50%.

**Fig. 5**

Transmitancia óptica en  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  in-situ (a) y voltograma cíclico (b) del óxido de tungsteno obtenido por el proceso sol-gel, usando vidrio recubierto de ITO como sustrato. La película de  $\text{WO}_3$  fue obtenida con 150 inmersiones seguido de un tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

La fig. 6 muestra la transmitancia espectral del estado transparente y coloreado en el rango visible entre 450 y 800 nm, para la película correspondiente a la fig. 5,

después de 15 ciclos voltamétricos. Se observa que para 630 nm hay un contraste óptico de ~50% indicando que el material electrocrómico ha alcanzado su estado "estable". Este comportamiento se mantiene a medida que aumenta el tratamiento electroquímico; así mismo se observó que después de 20 ciclos aparecen ligeros signos de degradación mecánica en la película, los cuales son claramente notorios después de 50 ciclos.



**Fig. 6**

*Transmitancia espectral de la misma película de óxido de tungsteno mostrada en la fig. 5.*

A estas alturas todavía no se tiene una completa explicación del origen de este proceso de degradación, pero presumimos que la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato está jugando un papel importante. Actualmente estamos ejecutando nuevos diseños experimentales para mejorar la durabilidad de las muestras, los mismos que serán reportados próximamente.

## Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxido de hierro

### FABRICACIÓN

Las películas de óxido de hierro fueron obtenidas por la técnica sol-gel a partir de una solución acuosa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,37 M). Se adiciona a ésta  $\text{NH}_3$  (ac) al 25%, lentamente, hasta que alcance la solución un pH ~ 9-10. Se forma un precipitado marrón, el cual se centrifuga y se lava con agua tridestilada con el fin de eliminar el exceso de iones  $\text{NH}_4^+$  (ac) y  $\text{Cl}^-$  (ac). La polimerización se lleva a cabo adicionando lentamente  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ac) al 60%, dando lugar a la formación de los soles de hierro después de 12 horas. Después de filtrar el sol formado, se ajusta su viscosidad con

glicerol. Finalmente, el sustrato (vidrio pre-recubierto con ITO) es sumergido (y extraído) en el (del) sol viscoso a una velocidad de 0.05 cm/s; luego de 30 inmersiones se forma sobre el sustrato una capa líquida el cual luego de un tratamiento térmico durante 30 minutos da origen a una película compacta de óxido de hierro sobre el sustrato. Se emplearon dos temperaturas típicas para el tratamiento térmico: 275°C y 500°C. La fig. 7 muestra de manera esquemática el procedimiento experimental seguido.



**Fig. 7**

*Representación esquemática del proceso experimental seguido para la obtención de películas delgadas de óxido de hierro vía la técnica sol-gel.*

## CARACTERIZACIÓN

La fig. 8 muestra los espectros Mössbauer obtenidos para la muestra de óxido de hierro; aquí la línea continua es el resultado de la curva de ajuste y cuyos parámetros

hiperfinos se especifican en la tabla 1. La fig. 8a presenta el espectro CEMS para la muestra tratada a 275°C. Aquí doblete presente puede ser asociado a estados de  $\text{Fe}^{3+}$  y por los valores de IS (corrimiento isomérico) y QS (momento cuadrupolar), según se indica en la tabla 1, se puede deducir [Stevens et. al, 1975] que a este nivel de tratamiento térmico en la película hay una predominancia de la fase  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita).

**Tabla 1**  
*Parámetro Mössbauer de la muestra tratada a 275°C.*

IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	H (kG)
0,37 (5)	0,86 (1)	0,52 (1)	-

**Tabla 1**  
*Parámetro Mössbauer de la muestra tratada a 275°C.*

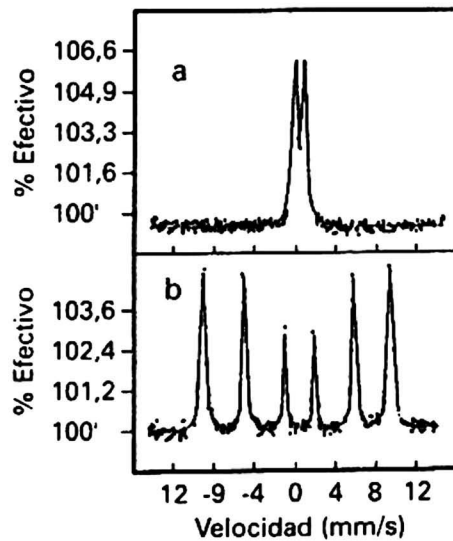
IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	H (kG)
0,38 (2)	-0,220 (1)	526	16,9

En la fig. 8 (b) se muestra el espectro Mössbauer de la muestra tratada a 500°C. De aquí se deduce la existencia de un doblete que puede ser asociado a estados de  $\text{Fe}^{3+}$ ; el sexteto presente posee un campo hiperfino (BHF) y un corrimiento isomérico (ver tabla 1) que pueden ser asociados a la fase  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), aunque el valor del desdoblamiento cuadrupolar es algo diferente a la de la hematita. Esto estaría indicando que existe una ligera distorsión del entorno electrónico de los átomos de hierro en las películas comparadas con el entorno electrónico del hierro en la hematita.

De estos resultados se desprende que las fases de óxido de hierro que se pueden finalmente obtener como película delgada dependen del nivel de tratamiento térmico. Actualmente estamos estudiando la influencia de las características del sol sobre las propiedades estructurales y morfológicas de la película. Para ello estamos caracterizando soles mediante microscopía electrónica y métodos de dispersión de luz ("light scattering"). Estos resultados serán publicados próximamente.

El electrocromismo fue estudiado utilizando una celda electroquímica de tres electrodos, usando como electrolito una solución acuosa de  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$  M). Se siguió un procedimiento análogo al descrito para el óxido de tungsteno. De las medidas "in situ" se dedujo que, contrariamente al  $\text{WO}_3$ , para el óxido de fierro la coloración es anódica esto es que el estado de coloración más pronunciado se produce por extracción de cationes. La fase  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  mostró un electrocromismo ligero, con una variación de la transmitancia  $< 15\%$ , y la fase  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  no mostró ningún cambio de su transmitancia óptica monocromática.

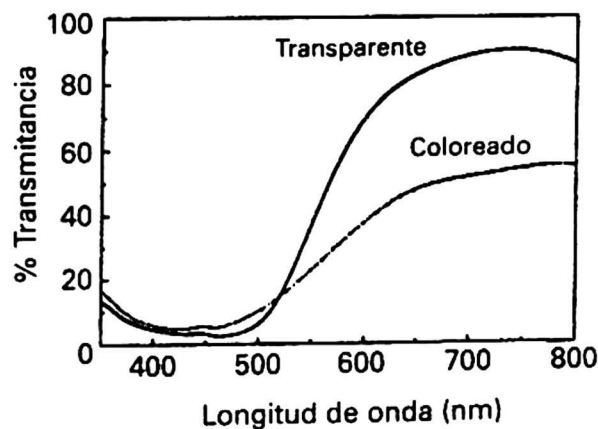




**Fig. 8**

*Espectros CEMS para las películas de óxido de hierro tratadas térmicamente a (a) 275 y (b) 500°C.*

Sin embargo las medidas ex-situ de transmitancia espectral indican un resultado interesante en el comportamiento electrocrómico del  $\text{FeO}_x$ . En efecto los resultados de la transmitancia espectral indica que no hay fenómeno electrocrómico en el óxido de hierro en su fase  $\alpha$  para todo el rango visible; sin embargo este fenómeno para la fase  $\gamma$  se manifiesta a partir de los 530 nm. La fig. 9 muestra la variación de la transmitancia para el  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  de aquí podemos observar que el efecto electrocrómico se va acentuando a medida que nos acercamos a la zona del cercano infrarrojo.



**Fig. 9**

*Transmitancia espectral de la película de óxido de hierro obtenida por el proceso sol-gel.*

Así, para 700 nm, por ejemplo, podemos deducir un contraste óptico entre el estado transparente (curva continua) y el estado coloreado (curva entrecortada) de 35%.

Aún no tenemos una explicación completa de las causas de este comportamiento electrocrómico diferenciado entre las fases del óxido de hierro y estamos actualmente dando pasos tanto teóricos como experimentales para comprender este interesante efecto.

## Conclusiones

Usando una variante sencilla sol-gel, sin el requerimiento de atmósfera de humedad controlada, hemos obtenido películas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{FeO}_x$  con buenas características electrocrómicas. La estructura y morfología de estos recubrimientos son fuertemente dependientes del nivel de temperatura del tratamiento térmico; así mismo las características electrocrómicas son muy sensibles a estas características estructurales. Los recubrimientos de  $\text{WO}_3$  compactadas a temperaturas relativamente menores a  $400^\circ\text{C}$  se degradan rápidamente; sobre esta temperatura el electrocromismo mejora sustancialmente tanto en contraste óptico como en durabilidad. Los recubrimientos de  $\text{FeO}_x$  presentan electrocromismo sólo en su fase  $\gamma$ , siendo particularmente notable el hecho que este fenómeno se presenta en regiones vecinas al cercano infrarrojo. La fase  $\alpha$  no presenta electrocromismo.

## REFERENCIAS

- Arakaki, J.; R. Reyes; M. Horn and W. Estrada. *Solar Energy Matter*, 37 (1995) 33.
- Brinker C. J. and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science*, Academic Press, London (1990).
- Burdiss M. and J. Siddle, *SPIE*, Vol. 2255 / 371 (1994).
- Chemseeddine A., M. Henry and J. Livage, *Revue de Chimie Minérale*, T. 21, pag. 487, (1984).
- Fauhgnan B. W. and R. S. Crandall in *Display Devices*, Ed. by J. L. Pankove, *Topics in Advanced Physics*, Vol. 40, pag. 181, Springer, Berlin (1980).
- Granqvist C. G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, 1995.
- Livage J., M. Henry and C. Sánchez, in *Prog. Solid. St. Chem.*, Vol. 18, pag. 259. Pergamon Press Plenum, Great Britain (1988).
- Orel B., M. Macek, and F. Sveg, *Thin Solid Films*, 246, 131 (1994).
- Stevens J. G. and V. E. Stevens. *Mossbauer effect data index*. IFI/PLENUM, New York (1975).
- Taylor T. A. and H. H. Patterson, *Appl. Spectroscopy*, Vol. 48, N° 6 (1994).

### *Agradecimientos*

*Agradecemos por la ayuda prestada en la toma de los espectros Mossbauer de las películas de óxido de hierro, al Dr. Juan Dávalos miembro del instituto de física Rocasolano de Madrid, España.*

*De la misma forma agradecemos al Mg. José Solís por la toma del espectro de rayos X.*

*Igualmente agradecemos el apoyo prestado en la toma de los espectros infrarrojo a la Lic. Esther Ocola docente de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.*

*Agradecemos así mismo al International Program for Physics Science y a CONCYTEC por la ayuda económica prestada.*

*Agradecemos al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, donde se elaboró el presente trabajo.*