

Capas primes electrocròmiques de WO_3 i conductores iòniques de Ta_2O_5 obtingudes per polvorització catòdica

Carles Corbella Roca*

Introducció

Per mitjà de la llum percebem una característica dels objectes molt important: el color. Al llarg de la història s'han investigat mètodes per modificar el color amb què són vistos els materials, ja sigui per motius industrials, pràctics o estètics. S'anomena *cròmic* aquell material de coloració modificable. Depenent del tipus d'estímul que provoca la variació de color, classifiquem els materials cròmics en *fotocròmics*, *termocròmics* i *electrocròmics*. En els primers la llum és la causant de la coloració, normalment per irradiació en l'ultraviolat. El segon tipus necessita energia tèrmica, i sovint s'utilitza un feix làser com a font de calor. El tercer tipus s'activa amb energia elèctrica. Els materials *electrocròmics* presenten gran varietat d'aplicacions, tant en la indústria química (laques, pintures) com en l'òptica. Són adients per a aplicacions que involucrin recobriments en capa prima amb funcionalitat òptica, com per exemple finestres intel·ligents, les quals es poden aclarir o enfosquir per aprofitar millor les hores d'insolació, o els miralls antienvelliment, com ara els retrovisors que últimament desenvolupa la indústria automobilística. D'altra banda, cal considerar la importància d'un altre tipus de material, necessari en la construcció de dispositius electrocròmics. Es tracta dels *conductors iònics d'estat sòlid*, als quals està dedicada actualment gran part de la recerca en electrònica i ciència de materials. Com a principals aplicacions trobem les membranes iòniques, les piles de combustible, els sensors de gasos, i els electrolits sòlids. Operen com a aïllants elèctrics que permeten la circulació d'un corrent iònic en aplicar-hi una diferència de potencial, i la seva síntesi en capa prima té un paper fonamental per tal d'implementar els materials electrocròmics en dispositius sòlids. L'objectiu d'aquest treball ha consistit a estudiar aquests materials per tal de desenvolupar un dispositiu electrocròmic d'estat sòlid, el qual consta bàsicament de tres capes adjacents: una capa electrocròmica, una de conductora iònica i una

de magatzem d'ions.

Un material *electrocròmic* és aquell en què, en aplicar-li un camp elèctric extern, es modula la transmitància òptica, mitjançant la introducció o l'extracció d'ions. És a dir, les diferències de potencial hi indueixen canvis de color. Cal esmentar que tals variacions cromàtiques són reversibles, pel la qual cosa es pot mantenir l'estat acolorit sense haver de consumir energia. Bàsicament, la interacció de l'energia electromagnètica amb matèria sense emissivitat de radiació dona cabuda a la transmissió, reflexió i absorció d'aquesta energia segons la relació següent:

$$I_{\text{incident}}(\lambda) = I_{\text{transmesa}}(\lambda) + I_{\text{reflectada}}(\lambda) + I_{\text{absorbida}}(\lambda). \quad (1)$$

Per definició, la transmitància òptica, T , és la fracció d'intensitat de llum transmesa, I , en relació amb la incident, I_0 , dins el rang visible. L'espectre de transmitància consisteix en la distribució d'aquests valors de transmitància al llarg de les diferents longituds d'ona:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2)$$

En un material amb comportament electrocròmic, l'acció de camps elèctrics externs provoca unes variacions en aquesta funció $T(\lambda)$ que depenen de la intensitat del camp, de la seva evolució temporal i del mateix material. Aquest canvi en la transmitància prové de la variació del poder absorbent del material, el qual s'incrementa o disminueix globalment, i dona lloc a una classificació dels materials electrocròmics en *anòdics* i *catòdics* en funció de si s'enfosqueixen treballant d'ànode o de càtode, respectivament. La intensitat de llum $I(\lambda)$ transmesa per una capa prima amb reflexió i emissió negligibles és aproximadament:

$$I(\lambda) \approx I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}, \quad (3)$$

on I_0 és la intensitat de llum incident, $\alpha(\lambda)$ és el coeficient d'absorció i d és el gruix de la capa. El producte $\alpha(\lambda)d$ se l'anomena l'anomena *absorbància* o *densitat òptica*, $A(\lambda)$. La seva variació, $\Delta A(\lambda)$, és una mesura

*Carles Corbella Roca (Barcelona, 1978) és llicenciat en Física per la UB (2001) i actualment és estudiant de doctorat en el grup de Física i Enginyeria de Materials Amorfs i Nanoestructures (FEMAN) del Departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona. (corbella@ub.edu)

de l'enfosquiment o aclariment de la capa:

$$\Delta A(\lambda) = \ln \left(\frac{T_{\text{clar}}(\lambda)}{T_{\text{fosc}}(\lambda)} \right), \quad (4)$$

on $T_{\text{clar}}(\lambda)$ i $T_{\text{fosc}}(\lambda)$ representen les transmitàncies en l'estat clar i el fosc, respectivament. Aquest canvi de les propietats òptiques és degut a un efecte de transferència de càrrega a través de la xarxa, el qual és factible per mitjà de procediments electroquímics. Llavors, en aquest procés es pot relacionar $A(\lambda)$ amb la càrrega transferida per unitat d'àrea, Q , i s'obté una figura de mèrit anomenada *eficiència de coloració*, $\eta(\lambda)$:

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda)}{Q}. \quad (5)$$

Els materials electrocròmics poden ser orgànics o inorgànics, i admeten gran diversitat d'estructures. El complex blau de Prússia (hexacianoferrat (II) de ferro (III) i potassi) constitueix un dels compostos més coneguts i utilitzats en aquest àmbit. En aquest treball s'ha estudiat un òxid d'un metall de transició, el triòxid de tungstè, WO_3 , d'electrocromisme catòdic. Els òxids d'altres metalls de transició (Mo, Nb i V) i les seves combinacions també presenten electrocromisme. Quant al fonament físic de l'electrocromisme, existeixen tantes teories sobre el fenomen com substàncies amb aquesta propietat. Hi ha, però, un acord en què la variació de color és promoguda per les reaccions químiques d'*oxidació* i de *reducció* fruit de la intercalació d'ions en l'estructura del material. Un paràmetre microscòpic de mèrit és, en aquest cas, el coeficient de difusió iònica.

Els materials conductors elèctrics són aquells que presenten una resistivitat baixa al corrent elèctric. El paràmetre que quantifica la seva facilitat de transportar càrrega és la *conductivitat elèctrica*, que relaciona el corrent (resposta) amb el camp elèctric que l'origina (estímul). La conductivitat elèctrica, σ , inclou les contribucions d'electrons, σ_e , forats, σ_f , i ions, σ_i , que constitueixen la totalitat de portadors de càrrega lliures presents en un material:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_f + \sigma_i. \quad (6)$$

La participació d'aquestes espècies en el flux de corrent dóna lloc a un flux net que és suma dels corrents parcials deguts a cada portador. En general, $\sigma_i \ll \sigma_e, \sigma_f$ per als materials conductors d'electrons i de forats, atès que l'elevada mobilitat dels electrons i forats apantalla ràpidament el camp que arrossega els ions. Una substància aïllant no permet el transport d'electrons, perquè estan lligats a la seva xarxa, però els ions poden trobar-se lliures, i per tant contribuir al transport de càrrega. Es poden quantificar les espècies portadores, x , en cada substància amb el paràmetre de transport següent:

$$F_x = \frac{\sigma_x}{\sigma} = \frac{\sigma_x}{\sigma_e + \sigma_f + \sigma_i}, \quad (7)$$

on el subíndex x fa referència als electrons, forats o ions. Els *conductors iònics* tenen ions com a portadors majoritaris. Per tant, els ions són l'espècie dominant en el mecanisme de conducció elèctrica i tenen la relació F_i més alta. Aquests materials són anomenats generalment *electròlits*, i en podem trobar tant en estat líquid com en sòlid. Els conductors *superiònics* són aquells sòlids amb conductivitat iònica semblant a la dels electròlits líquids, gràcies a la baixa energia d'activació per al moviment dels ions i a la gran concentració de portadors en la seva xarxa.

Com a sòlids conductors d'ions podem esmentar els sòlids iònics, com ara el CaF_2 i el AgI ; òxids de metalls de transició, com per exemple el ZrO_2 i el Ta_2O_5 (estudiat en aquest treball); compostos polimèrics, i compostos ceràmics nanoestructurats, com ara el silici combinat amb nitrogen. Tots aquests materials tenen en comú una estructura ampla i porosa, la qual facilita el transport iònic per la xarxa. Generalment, es preparen aquests materials conferint-los una estructura que proporcioni una mobilitat alta als ions i que contingui una gran densitat de defectes iònics, com ara vacants i llocs intersticials, que constitueixen imperfeccions en la xarxa que incrementen la concentració de portadors lliures o feblement lligats.

Dipòsit de capes primes

S'anomena *capa prima* un recobriments d'un gruix màxim d'1 μm , aproximadament. Per aquest motiu, se les pot considerar simples superfícies o sòlids de dues dimensions. En contra del que es podria pensar, les propietats físiques i químiques d'aquests sòlids difereixen molt de les corresponents als materials en volum. Aquest fet ha impulsat l'enginyeria de capes i superfícies com una de les branques de més rellevància en la física aplicada. La primera capa prima es va obtenir per electròlisi l'any 1838. Posteriorment i durant el mateix segle, es van sintetitzar capes amb mètodes més refinats, com ara la polvorització per descàrrega luminescent (Grove, 1852) i l'evaporació tèrmica (Faraday, 1857). Donada l'alta sensibilitat de les propietats de les capes respecte a les condicions de creixement, s'han anat desenvolupant tècniques cada cop més fines per augmentar el control dels paràmetres de dipòsit, paral·lelament a una millora del buit últim assolit a les cambres de procés.

La polvorització catòdica o *sputtering* és una tècnica de dipòsit de capes consistent en l'ejecció d'àtoms d'un material provocada per un bombardeig causat per partícules (àtoms) energètiques ionitzades. Aquest fenomen és conegut des de la segona meitat del segle XIX i s'empra molt en la síntesi de gran varietat de materials en capa prima, com ara metalls, aliatges i ceràmiques. Aquesta tècnica presenta com a tret fonamental la transferència de moment entre els ions d'un gas i els àtoms d'un precursor sòlid —el *blanc*. Es tracta d'un procés

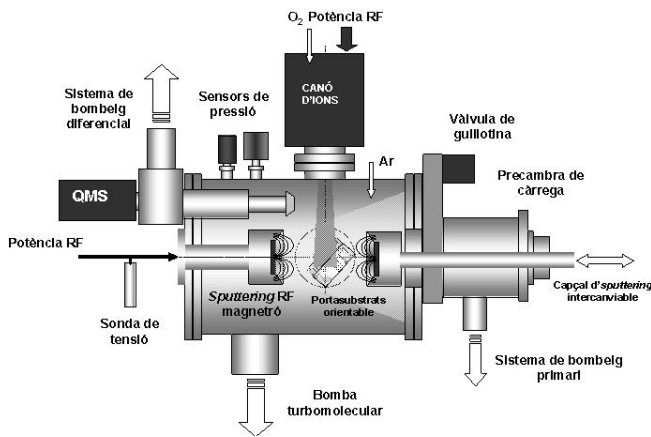


Figura 1: Reactor utilitzat per dipositar les capes primes de WO_3 i Ta_2O_5 . Gràcies al fet que el portasubstrats és rotatori, es poden enfrontar els substrats a un blanc o bé deixar-los a l'abast d'un canó d'ions. Tant el portasubstrats com els capçals de polvorització s'introdueixen en el reactor per mitjà de sengles precambres de càrrega. L'espectròmetre de masses quadrupolar (QMS) mostra els gasos residuals de la cambra

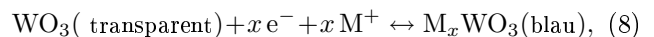
que es duu a terme a baixes pressions i s'esdevé associat a la descàrrega luminiscent d'un gas, el qual *polvoritza* el material del blanc per dipositar-lo sobre un substrat. Es parteix d'una disposició inicial en què blanc i substrat es troben enfrontats en l'interior d'una cambra on s'ha fet alt buit. S'hi injecta un gas inert, típicament argó, i opcionalment s'hi afegixen altres gasos depenent del material per dipositar. Quan hi ha gasos que poden reaccionar químicament amb el material del blanc la polvorització esdevé *reactiva* (òxids, nitrurs, carburs, etc.). L'aplicació d'un senyal elèctric al càtode, on està col·locat el blanc, origina un camp elèctric entre aquest elèctrode i un ànode. Aquest camp provoca la ionització del gas i una descàrrega autosostinguda o plasma. Els àtoms d'argó ionitzats en el plasma són accelerats pel camp elèctric, col·lisionen contra el blanc i en desprenen agregats d'àtoms. Un cop immerses en el plasma, les espècies ejectives esdevenen majoritàriament neutres i es propaguen per l'interior de la cambra de dipòsit fins que impacten contra una superfície, cosa que dona lloc al creixement d'una capa. Els tipus de senyal elèctric subministrats al càtode són bàsicament corrent continu (CC) o altern (CA). Aquest últim senyal, molt sovint de radiofreqüència (RF, 13,56 MHz), s'utilitza quan es treballa amb blancs aïllants. És molt comú instal·lar un imant darrere del blanc, cosa que dona lloc a l'anomenada *polvorització amb magnetró*. En aquesta variant, s'incrementa el corrent en la descàrrega i, per tant, el ritme de dipòsit. En aquest treball s'han dipositat capes de WO_3 i Ta_2O_5 , d'entre 100 i 500 nm de gruix, a

temperatura ambient pel mètode de polvorització catòdica reactiva amb RF i magnetró de blancs de tungstè i òxid de tàntal, respectivament. L'equip de dipòsit està esquematitzat en la figura 1.

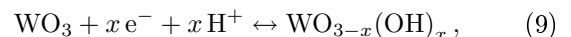
Per a l'obtenció de WO_3 i Ta_2O_5 es van injectar argó i oxigen en diferents proporcions; aquest últim gas és el que confereix el caràcter reactiu als dipòsits. Es va subministrar una potència RF de fins a 150 W i la pressió de treball va oscil·lar entre 0,2 i 8 Pa. Per al procés de polvorització es van emprar blancs de W i de Ta_2O_5 de 7,6 cm de diàmetre i 99,99 % de puresa. En alguns processos també es va fer ús del canó d'ions per fer un tractament superficial a determinats capes en el decurs del seu creixement. Com a substrats es van utilitzar portaobjectes de vidre i quars fos per determinar la transmitància en l'UV-visible, vidres metal·litzats per a mesures elèctriques i vidres amb una capa prima d'ITO per als assaigs electroquímics. L'ITO (òxid d'indi dopat amb estany) és un TCO (òxid transparent i conductor) molt emprat en electrònica per a la construcció de *displays*. En aquest treball es va fer servir com a elèctrode transparent per a les capes que calia caracteritzar per transmitància òptica amb l'aplicació simultània d'un voltatge. Com a cas especial, es van emprar estructures electrocròmiques ja preparades de WO_3 /ITO/vidre per estimar la conductivitat iònica del Ta_2O_5 amb tests electroòptics.

Electrocromisme del WO_3

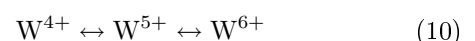
En aquest treball experimental s'han estudiat les propietats electrocròmiques de capes primes de WO_3 , amb el qual es demostrà el fenomen de l'electrocromisme fa tres dècades. Es tracta d'un semiconductor a temperatura ambient i és transparent en el rang visible. Aquest compost tendeix a formar fases suboxidades, que n'alteren l'estructura. Llavors, seria més precís formular-lo com WO_{3-z} , amb $z > 0$. Sol formar bronzes de metalls alcalins mitjançant reaccions d'oxidació-reducció, procés que dota el material de propietats electrocròmiques:



on $M^+ = Li^+, Na^+$, etc. L'estructura cristal·lina depèn llavors de l'ió metàl·lic incorporat, M^+ , i de l'estequiometria, x . Els protons, H^+ , també són admesos a la xarxa de l'òxid; s'enllacen amb els àtoms d'oxigen i formen grups hidroxil:



Les reaccions de reducció del tungstè afavoreixen diversos estats d'oxidació en el material. La clau del comportament electrocròmic del WO_3 es troba en l'absorció lumínica associada a transicions d'intervalència:



Així, l'existència de poblacions de W amb diferents

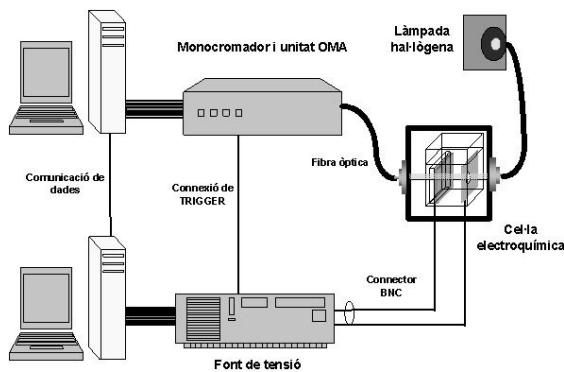


Figura 2: Muntatge experimental per a les mesures electroòptiques. Un ordinador controla la font de tensió, que polaritza la mostra de la cel·la electroquímica. De manera sincronitzada, l'analitzador òptic multicanal (OMA) transfereix a l'altre ordinador l'espectre de transmitància òptica procedent del monocromador

nombres d'oxidació, produïda pel dopatge amb metalls alcalins o bé per inserció d'ions, provoca la variació de les propietats òptiques. Una de les explicacions físiques del fenomen la dona el model de Drude, aplicable al WO_3 en fase cristal·lina. En el cas amorf s'ha desenvolupat un model de centres de color per a l'absorció òptica, però la teoria actualment més acceptada és la d'absorció de la llum per formació de polarons petits a la xarxa. És molt important el paper que té la xarxa atòmica del WO_3 en les seves propietats electrocromiques, ja que és el medi per on viatgen els ions que intercalem. Aquest fet justifica la investigació de diferents mètodes d'obtenció d'aquest material que permetin modificar-ne l'estructura i la composició.

Amb l'objectiu d'estudiar l'eficiència de coloració del WO_3 , es van dur a terme assaigs electroquímics amb un sistema de caracterització electroòptica assistit per ordinador, representat en la figura 2. La mostra es connectava a una font de tensió i se submergia en l'electròlit, una solució H_3PO_4 0,1 M que treballava com a font de protons, d'una cel·la electroquímica especialment dissenyada per fer mesures òptiques. La font injectava un corrent elèctric a la cel·la, el qual promovia la inserció d'ions H^+ a la capa de WO_3 . Simultàniament, s'enregistrava l'evolució de la transmitància òptica mitjançant un monocromador. Un procediment d'anàlisi emprat va ser la *voltametria cíclica*, amb la qual es mesura la intensitat de corrent elèctric en aplicar a la mostra rampes de tensió. Totes les mostres s'han sotmès a tres voltametries cícliques consecutives a una velocitat de 10 mV/s, i s'ha pres l'última mesura com la vàlida, ja que llavors es treballa en un règim proper a l'estacionari. La figura 3a mostra el corrent causat en una voltametria. El grau

de reversibilitat depèn en gran manera de la càrrega no lliurada al medi després dels primers cicles, anomenada *càrrega residual*, i de l'aigua absorbida durant els cicles, la qual modifica el poder d'inserció d'ions i accelera la degradació de la capa. En integrar el corrent mesurat, obtenim la càrrega transferida cap al WO_3 , representada en la figura 3b. Es van injectar 90 mC/cm^2 en el primer cicle, dels quals aproximadament 27 mC/cm^2 van quedar retinguts dins el material com a càrrega residual. En els cicles posteriors, la capa bescanviava amb l'electròlit sempre la mateixa càrrega. S'observa que la inserció de H^+ es produïa més aviat en cicles posteriors al primer, possiblement per l'eixamplament de la xarxa o l'establiment de camins sense trampes per als ions a causa de la primera difusió de portadors. La resposta òptica del WO_3 enfront d'estímuls elèctrics va consistir en una modulació característica de l'espectre de transmitància: enfosquiment quan funcionava com a càtode i aclariment quan ho feia com a ànode, com mostren les figures 4a i 4b. Es veu que la modulació és molt reversible. En l'estat clar, les estructures $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{vidre}$ transmetien aproximadament un 90 % de la llum visible en la zona d'absorció feble, a altes longituds d'ona. L'enfosquiment degut a la polarització d'aquestes estructures denotà una absorció preferent en el rang dels vermells, així que, en l'estat catòdic, les capes presentaven un color blau fosc. En tal situació, la transmitància era inferior a l'1 % a partir de 560 nm de longitud d'ona.

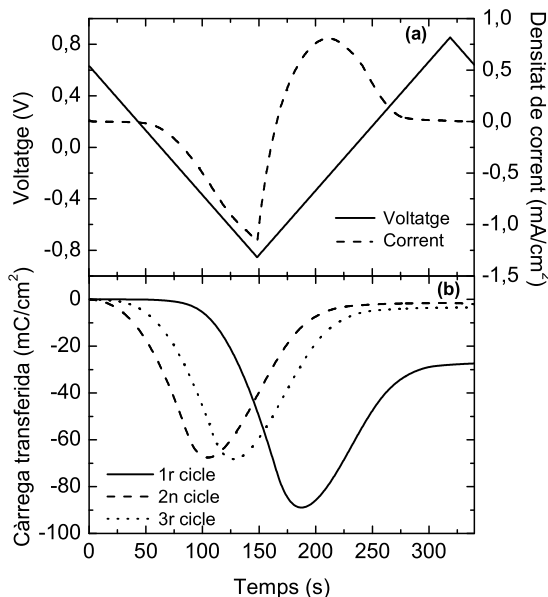


Figura 3: (a) Rampes de tensió en una voltametria cíclica i el corrent generat en una estructura electrocromica de $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{vidre}$; (b) evolució temporal de la densitat de càrrega transferida en tres voltametries consecutives

Amb la *cronoamperometria* s'apliquen canvis bruscos

de voltatge a la mostra. Aquestes mesures són d'utilitat a l'hora d'estudiar la rapidesa amb què respon el sistema davant canvis sobtats del potencial elèctric. Per tal de dibuixar un gràfic amb un seguiment més detallat de les propietats òptiques del WO_3 , s'han representat la *transmitància fotogràfica*¹ i el voltatge en funció del temps en la figura 5. Amb aquests resultats podem calcular l'a-

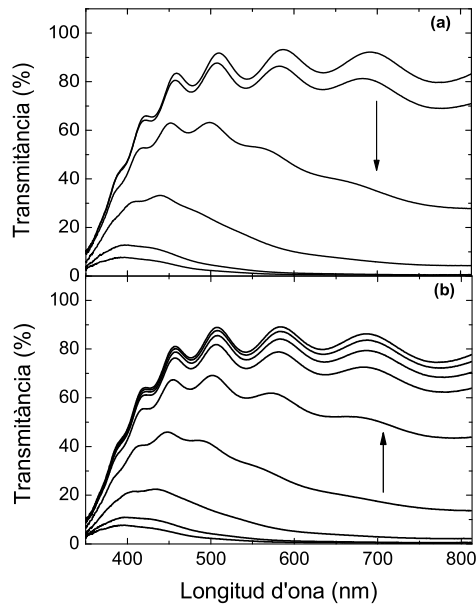


Figura 4: (a) Espectres de transmitància òptica enregistrats durant el semicicle d'enfosquiment-catòdic d'una estructura $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{vidre}$ en una voltametria cíclica; (b) transmittàncies de la mateixa mostra durant l'etapa d'aclariment-anòdica. Els espectres es van registrar cada 25 s

nomenat *temps de commutació* de la capa, definit com el temps necessari perquè aquesta transiti des de l'estat clar fins al fosc. Es tracta d'una figura de mèrit que informa del poder d'intercalació dels ions en l'estructura. En el cas d'aquesta mostra, el temps de commutació és d'uns 10 segons.

Es va obtenir un valor d'aproximadament $35 \text{ cm}^2/\text{C}$ d'eficiència de coloració. Tot i no haver estudiat l'estat cristal·lí de les capes, les investigacions més recents sobre el WO_3 han confirmat que el dipòsit per polvorització catòdica a temperatura ambient dóna lloc a estructures amorfes, en les quals es reforça el transport de protons respecte a les estructures cristal·lines gràcies a la presència d'una xarxa hidratada amb estructura més oberta. Per tal d'alterar l'estructura d'aquest material amorf, alguns investigadors han aplicat tractaments de recuita

¹La transmitància fotogràfica és la mitjana de la transmitància real amb la corba de sensibilitat fotogràfica o diürna de l'ull humà, la qual té forma de campana centrada en 550 nm i compresa entre 400 i 750 nm.

posterior al dipòsit, que condueixen a estats cristal·lins. Una altra estratègia consisteix a dotar les capes d'estructura durant el seu creixement. En aquest treball es van dipositar capes de WO_3 nanoestructurades en multicapa, tot variant periòdicament les condicions de dipòsit: pressió, concentració d'oxigen i orientació dels substrats. Com a resultat no augmentà l'eficiència de coloració, probablement a causa d'un increment de les trampes per als portadors de càrrega (protons), que fan disminuir la càrrega transferida cap a les posicions electrocròmicament actives.

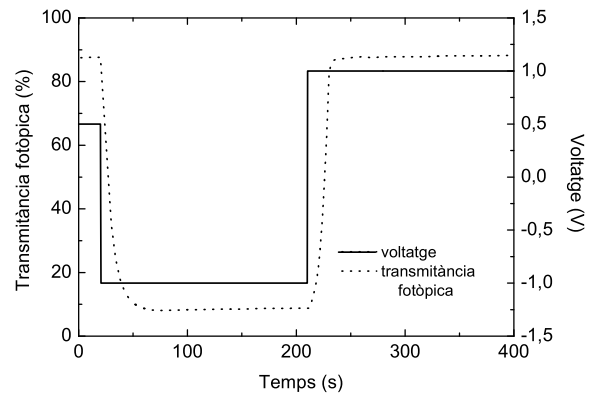


Figura 5: Evolució de la transmitància fotogràfica d'una estructura $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{vidre}$ en el decurs d'una cronoamperometria

Mitjançant espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X (XPS) s'han detectat els diferents estats d'oxidació del W en dues capes de WO_3 , una d'acolorida per injecció de H^+ havent aplicat una rampa de potencial, i una altra en estat clar. L'espectre d'XPS presenta la línia procedent dels electrons de la capa més externa de l'àtom de W, la 4f. És conegut per la física atòmica que aquesta línia és, en realitat, un doblet, on contribueixen els orbitals $4f_{5/2}$ i $4f_{7/2}$. S'hi observa que l'espectre de la capa clara presenta W amb un sol doblet, mentre que el de l'enfosquida és el resultat de la superposició de dos doblets, la presència dels quals indica que el W actua amb els estats de valència $5+$ i $6+$. Aquest resultat és consistent amb la teoria que explica l'absorció electrocròmica del WO_3 com a conseqüència de les transicions entre aquests dos estats del W.

Conductivitat iònica del Ta_2O_5

El conductor iònic estudiat és el Ta_2O_5 . Es tracta d'un dielèctric amb una estructura força dependent de l'estequiometria, el qual, a part de tenir una permitivitat dielèctrica elevada i ser un bon conductor de H^+ , presenta una transparència òptica alta, un corrent de pèrdues baix, i estabilitats tèrmica i química altes. La seva

qualitat com a aïllant elèctric s'ha avaluat amb mesures de característiques I-V a camps elevats. S'ha fet també un estudi comparatiu de les propietats òptiques i de la conductivitat iònica per mitjà de voltametries cícliques. S'ha relacionat el poder de conducció d'ions amb la porositat de l'estructura, mesurada per mitjans òptics, emprant una aproximació de medi efectiu (EMA).

Totes les capes de Ta_2O_5 crescudes sobre substrats de quars fos van ser caracteritzades òpticament mesurant l'espectre de transmitància entre 190 i 900 nm. La baixa absorció ve manifestada per la proximitat entre la transmitància del substrat i els màxims de la capa en l'exemple de la figura 6. Aquesta alta transparència es redueix bruscament en la regió de l'ultraviolat, ja que allí actua el front d'absorció del Ta_2O_5 . A partir de l'ajust dels espectres a un model de dispersió de llum en una capa prima, s'han determinat els paràmetres òptics de les capes: índex de refracció, coeficient d'absorció i gruix.

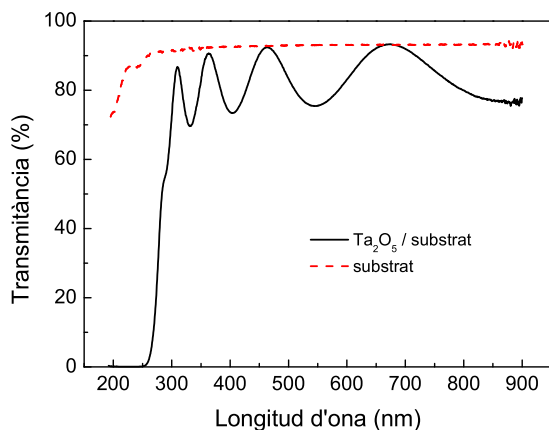


Figura 6: Espectre de transmitància òptica d'una capa de Ta_2O_5 crescuda sobre un substrat de quars fos

Per tal de mesurar el corrent de pèrdues d'aquestes capes, es van construir uns condensadors amb Ta_2O_5 i s'hi van aplicar tensions uniformement creixents de 0 a 30 V mitjançant un electròmetre. Aquestes tensions van establir camps elèctrics prou elevats dins les estructures aïllants perquè es produís la ruptura dielèctrica.² Els camps de ruptura valien entre 100 i 110 MV/m. Interessa minimitzar el corrent de pèrdues per emprar aquest dielèctric com a electròlit en un dispositiu electrocròmic d'estat sòlid, ja que només hi han de circular ions. Quan es polvoritza Ta_2O_5 en una atmosfera pobre en oxigen, s'obtenen capes suboxidades d'òxid de

²Aquesta ruptura fa referència al canvi bruscat a conductor elèctric que experimenta un material aïllant en ser sotmès a un camp elèctric intens.

tàntal, és a dir Ta_2O_x amb $x < 5$, a causa de la reducció del tàntal del blanc. Llavors, aquestes capes tenen un excés d'electrons generat per vacants d'oxigen, cosa que fa augmentar les fuites electròniques. Així, en treballs anteriors s'han trobat límits inferiors per a les concentracions d'oxigen en els processos de dipòsit per tal de produir capes estequiomètriques de Ta_2O_5 . Seria, doncs, recomanable complementar aquest treball estudiant la relació entre la composició i els corrents de pèrdues de capes preparades amb pressions parcials d'oxigen més grans.

La realització sistemàtica de voltametries cícliques ha permès fer un estudi comparatiu de la conductivitat iònica de diferents capes de Ta_2O_5 dipositades sobre estructures electrocròmiques de $WO_3/ITO/vidre$, on el WO_3 forma la capa òpticament activa. Les rampes de potencial forçaven la transferència de H^+ de l'electròlit dins les estructures. Tenint en compte que totes les capes de WO_3 d'aquests substrats s'han produït en les mateixes condicions, la càrrega transferida i la consegüent variació de transmitància estan relacionades mitjançant una única eficiència de coloració. Així, en mesurar sincrònicament la càrrega transferida i la transmissió òptica de les mostres, es va determinar la capacitat del Ta_2O_5 de conduir ions. S'ha comprovat que el canvi de coloració ha estat aproximadament proporcional a la densitat de càrrega transferida. Podem concloure, per tant, que la injecció d'ions no ha estat inhibida pel corrent electrònic de fuga, minoritari d'acord amb el comportament d'aïllant elèctric trobat abans. Si hi haguessin hagut pèrdues, el transport d'ions s'hauria apantallat pel d'electrons, per la qual cosa l'estructura no hauria canviat de color. En conclusió, com més càrrega ha transferit una estructura, més bona conductora iònica és. Cal destacar l'opacitat pràcticament total d'alguna mostra en l'estat fosc, indicatiu que el Ta_2O_5 fa correctament el paper d'electròlit sòlid.

La porositat dels materials influeix de manera fonamental en les seves propietats òptiques. En aquest sentit, un sòlid més dens té un índex de refracció més gran, per la qual cosa aquesta variable representa una bona mesura de la porositat interna del material. Definim la porositat d'un sòlid com la distribució d'espais buits en la seva estructura. Assimilant cada capa de Ta_2O_5 dipositada com un medi efectiu barreja de Ta_2O_5 pur i d'inclusions el·lipsoïdals de buit, podem esbrinar la fracció de buit de les mostres amb índex de refracció conegut, n , aplicant l'equació de Bruggeman en una EMA:

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + (p-1)\epsilon} = 0, \quad (11)$$

on ϵ és la permitivitat dielèctrica del medi efectiu, que val n^2 quan no hi ha absorció, ϵ_i és la permitivitat de cada constituent, i , i f_i és la fracció en volum que pondera cada constituent. El factor de despolarització del material, p , pren com a valors extrems: 1 quan les inclusions

són plans perpendiculars al camp elèctric incident; $1/2$ en el cas d'inclusions cilíndriques microscòpiques; $1/3$ en el cas d'inclusions esfèriques, i 0 quan són plans paral·lels al camp elèctric de l'ona incident. A més d'afectar les propietats òptiques, la porositat pot fer augmentar la conductivitat iònica del material per mitjà d'un increment en la mobilitat dels ions. Aquest fenomen probablement està associat a la formació d'una estructura rica en canals de conducció introduïts pels porus, els quals eliminen obstacles al pas d'ions d'una xarxa ja d'origen molt oberta. En aquest treball s'ha suposat que els canals de conducció són perpendiculars al substrat, cosa que, d'acord amb el muntatge de mesures electroòptiques és equivalent a imposar $p = 1$, ja que en aquest cas les inclusions són plans paral·lels al raig de llum.

Per a les mostres d'absorció més baixa s'ha determinat la fracció de buit ajustant per a cada longitud d'ona la permitivitat dielèctrica mesurada en la zona d'absorció feble a l'equació de Bruggeman per a dos components. Per als càlculs s'ha pres com a capa de referència la més densa, a la qual s'ha assignat naturalment una fracció de buit nul·la. Per estudiar la relació entre la porositat i la conductivitat iònica, s'ha representat en la figura 7 la càrrega transferida en funció de la fracció de buit. Cal recordar que aquesta càrrega és una mesura de la conductivitat iònica del Ta_2O_5 . Es pot comprovar que la capa amb més bona conductivitat iònica té microcavitats que ocupen aproximadament un 3,5 % del volum, mentre que les més aïllants tenen una fracció de buit que oscil·la entre el 0 i l'1,5 %. Les dades experimentals apareixen amb una certa correlació en aquesta representació, on se suggereix una proporcionalitat entre porositat i conductivitat iònica.

Conclusions

S'han dipositat amb èxit capes primes de WO_3 i Ta_2O_5

Referències

- CORBELLA, C., VIVES, M., PINYOL, A., PORQUERAS, I., PERSON, C. i BERTRAN, E., Influence of the porosity of RF sputtered Ta_2O_5 thin films on their optical properties for electrochromic applications, *Solid State Ionics*, **165**, 15-22 (2003).
- DEB, S. K., Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide, *Philosophical Magazine*, **27**, 801-822 (1973).
- GRANQVIST, C. G., *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, (Amsterdam, 1995).
- PORQUERAS, I., *Preparació i caracterització d'òxids de metalls de transició en capa prima per aplicacions a estructures electrocròmiques*, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona (2000). Tesis Doctoral.

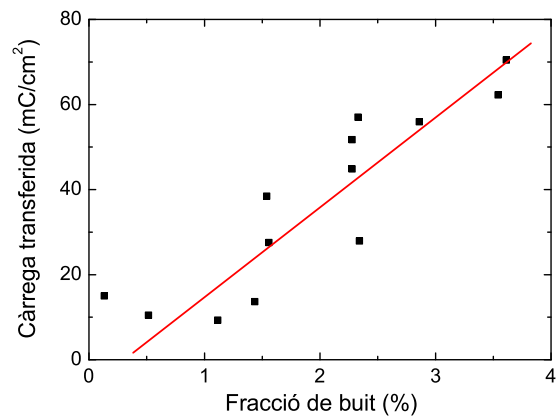


Figura 7: Dependència de la conductivitat iònica de les capes de Ta_2O_5 amb la seva porositat estimada emprant una EMA

sobre diferents substrats a temperatura ambient pel mètode de polvorització catòdica amb RF i magnetró. L'estudi de les propietats elèctriques i òptiques del WO_3 ha mostrat que aquest material és adient per al seu ús com a element actiu en dispositius electrocròmics. No obstant això, està previst optimitzar-ne l'eficiència mitjançant un control de la seva estructura durant el creixement. D'altra banda, s'ha observat una correlació entre la porositat i la càrrega transferida per part de les capes de Ta_2O_5 , cosa que suggereix que la primera reforça la conductivitat iònica mitjançant un increment de la mobilitat dels ions. L'elevada transmitància òptica, l'alta resistivitat i la marcada tendència d'augmentar la conductivitat iònica davant un increment de porositat fan susceptible el Ta_2O_5 de ser utilitzat com un electròlit d'estat sòlid, en diverses aplicacions com ara condensadors i dispositius electrocròmics.