

# ÓXIDOS DE WOLFRAMIO Y DE NÍQUEL CROMOGÉNICOS DEPOSITADOS EN LÁMINA DELGADA MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA

C. Guillén, J. Herrero

Departamento de Energía, CIEMAT, Avda, Complutense 40, Edif. 42, Madrid 28040,  
c.guillen@ciemat.es

**Resumen:** Partiendo de blancos metálicos de W y de Ni, se han desarrollado procesos de pulverización catódica reactiva para obtener láminas delgadas de óxidos metálicos con estequiometría controlada, ajustando la proporción de oxígeno en la atmósfera de pulverización. Estudiando la influencia de las condiciones de preparación sobre las propiedades estructurales y ópticas de las láminas, se ha comprobado que el óxido de wolframio ( $WO_{3-x}$ ) se colorea cuando el contenido de oxígeno disminuye, mientras que el óxido de níquel ( $NiO_{1+x}$ ) lo hace al aumentar la proporción de oxígeno. Así, la combinación de ambos materiales resulta adecuada para la fabricación de ventanas electrocrómicas capaces de pasar de un estado transparente ( $WO_{3-x}/NiO_{1+x}$  con  $x=0$ ) a un estado coloreado ( $WO_{3-x}/NiO_{1+x}$  con  $x>0$ ), y viceversa, mediante procesos de oxidación-reducción. Los factores de transmisión luminosa, transmisión solar y reproducción de color del sistema  $WO_{3-x}/NiO_{1+x}$  se han calculado para láminas con distintos espesores.

**Palabras clave:** óxidos metálicos, pulverización catódica, propiedades ópticas.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales ópticamente activos que pueden cambiar propiedades tales como la absorción de luz, transmitancia o reflectancia, en función de cambios externos se denominan materiales cromogénicos y poseen una gran relevancia técnica, debido a sus múltiples aplicaciones [1,2]. Concretamente, los materiales electrocrómicos cambian sus propiedades ópticas de manera reversible al ser sometidos a procesos de oxidación o reducción electroquímica y presentan un gran interés para su uso en ventanas inteligentes, capaces de mejorar la eficiencia energética en edificios [3,4]. Las ventanas basadas en materiales electrocrómicos permiten modular la transmisión de luz visible y de calor solar en un amplio rango, proporcionando ganancias solares pasivas durante las estaciones frías, minimizando las cargas de enfriamiento durante las temporadas calurosas y reemplazando el uso de luces eléctricas con luz natural en todas las estaciones [3].

Varios óxidos de metales de transición (como los óxidos de W, Mo, Cr y Ni) están siendo investigados como electrodos electrocrómicos o pseudocapacitivos [5,6]. Mientras que el óxido de wolframio o de molibdeno presentan electrocromismo catódico (se colorean durante el proceso de reducción), otros materiales como el óxido de níquel o de cromo lo presentan de tipo anódico (coloreándose durante la oxidación) [7]. Obviamente, resulta ventajoso combinar ambos tipos de materiales en forma de láminas delgadas, combinándolos de manera que para un cierto potencial eléctrico el dispositivo resulte coloreado, mientras que para otro potencial la ventana alcance una alta transparencia. La preparación de los materiales mediante procesos controlados y fácilmente escalables

es también clave en el desarrollo de los dispositivos electrocrómicos y su implementación para aplicaciones a gran escala. En este sentido, diversos estudios destacan las particulares ventajas de la técnica de pulverización catódica, que permite tanto el recubrimiento de sustratos de vidrio tradicionales como de sustratos flexibles [8,9].

En el presente trabajo se han desarrollado láminas delgadas de óxidos de wolframio y de níquel mediante pulverización catódica reactiva de blancos metálicos puros, variando la proporción de oxígeno en la atmósfera de pulverización. Se han estudiado las propiedades estructurales y ópticas de las láminas obtenidas en función de las condiciones de preparación, determinando los estados de transparencia y coloración para cada uno de los materiales. Posteriormente se han calculado los factores de transmisión luminosa, transmisión solar y reproducción de color para el sistema formado por ambos materiales con distintos espesores y estados, aplicando la Norma Europea sobre fuentes luminosas y vidrio en edificación [10,11]. El objetivo final es determinar las condiciones de preparación que permiten optimizar dichos factores para la aplicación de estos óxidos metálicos en ventanas electrocrómicas.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

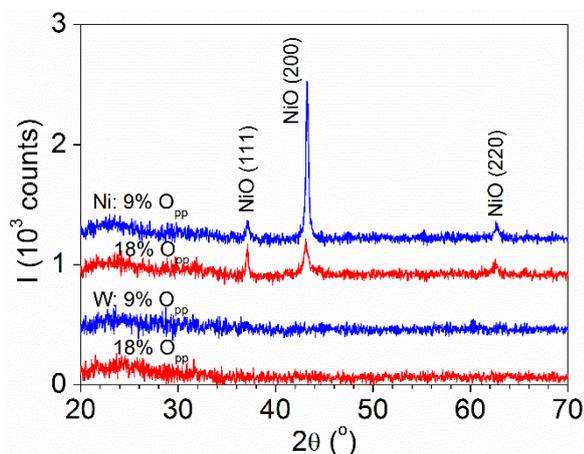
La técnica de pulverización catódica reactiva se ha utilizado para preparar láminas delgadas de óxido de wolframio y de óxido de níquel con estequiometría controlada, sobre sustratos de vidrio sodocálcico de 2 mm de grosor, mantenidos a temperatura ambiente. La cámara de preparación dispone de dos blancos metálicos (de W y de Ni) que actúan como cátodos, enfrentados al portasustratos. Tras alcanzar un vacío previo de  $10^{-4}$  Pa, se introducen en la cámara los gases de proceso (Ar) y

reactivo ( $O_2$ ) mediante controladores de flujo independientes. La presión parcial de oxígeno  $O_{pp}(\%) = 100p(O_2)/[p(Ar)+p(O_2)]$  es la variable empleada para obtener óxidos con diferentes estequiometrías. La potencia aplicada se ha ajustado para mantener un ritmo de crecimiento de 20 nm/min, mientras que el tiempo de depósito se ha cambiado para obtener láminas con distintos espesores.

La estructura cristalina de las láminas se ha determinado mediante difracción de rayos x, con radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) en un difractómetro Philips X'pert. La identificación de fases se ha realizado por comparación de los picos de difracción obtenidos con las fichas del "Joint Committee of Powder Diffraction Standards" (JCPDS). Para la caracterización óptica se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9, que contiene una esfera integradora con la que se han medido la transmitancia y la reflectancia total ( $T_t$  y  $R_t$ ) de cada muestra, en el rango de longitudes de onda que abarca el espectro solar ( $\lambda = 0.3\text{-}2.5 \mu\text{m}$ ), tomando como referencia el aire. Los picos de interferencia observados en los espectros se eliminan calculando la transmitancia corregida  $T(\%) = 100T_t(\%)/[100-R_t(\%)]$ , que se ha utilizado para determinar los valores máximos de transmisión luminosa, transmisión solar y reproducción de color en función de distintas condiciones de preparación.

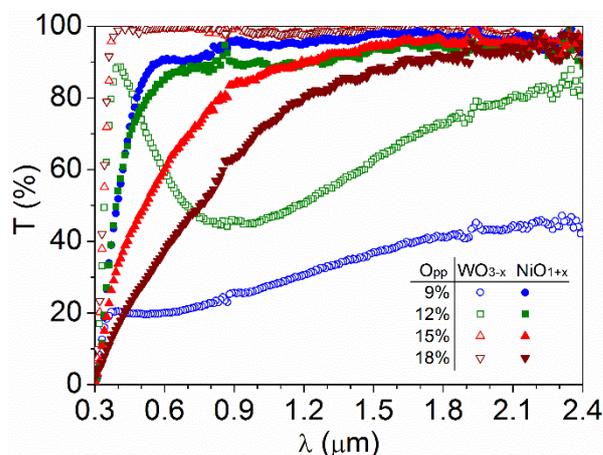
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los diagramas de difracción de la Figura 1 ilustran la estructura cristalina de muestras con 120 nm de espesor y distintas proporciones de oxígeno. Las láminas de óxido de wolframio resultan amorfas, como se observa generalmente cuando la temperatura de preparación es inferior a 400 °C [12,13]. Por otra parte, en las láminas de óxido de níquel preparadas a temperatura ambiente se identifica NiO cúbico (JCPDS n° 4-835), observándose una cristalinidad máxima cuando se preparan a presiones parciales relativamente bajas ( $O_{pp} = 9 \%$ ), en concordancia con estudios previos [14,15].



**Figura 1.** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las láminas preparadas con 120 nm de espesor a distinta presión parcial de oxígeno.

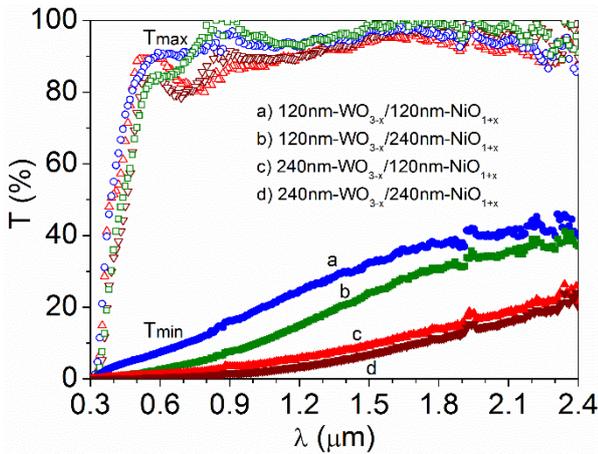
Los espectros de transmitancia obtenidos revelan una considerable variación con las condiciones de preparación ( $O_{pp}$ ), tal como se representa en la Figura 2 para las láminas con 120 nm de espesor. El estado de máxima transparencia se alcanza con  $O_{pp} \sim 18\%$  para el óxido de wolframio y  $O_{pp} \sim 9\%$  en el caso del óxido de níquel, siendo estas condiciones las que producen el material más próximo a la estequiometría ideal ( $WO_3$  y  $NiO$ , respectivamente) [13,14]. Así, la transparencia disminuye (la absorción óptica aumenta) conforme la proporción de oxígeno disminuye en las láminas que denominamos  $WO_{3-x}$  o bien conforme aumenta en las que designamos como  $NiO_{1+x}$ . Es importante señalar que trabajos anteriores han demostrado que la relación atómica de oxígeno en las láminas varía muy ligeramente, siendo  $\Delta x \leq 0.3$  en el rango de  $O_{pp}$  estudiado [15], de manera que se obtienen cambios ópticos significativos con pequeñas variaciones en la estequiometría de las muestras.



**Figura 2.** Transmitancia espectral de las láminas preparadas con 120 nm de espesor a distinta presión parcial de oxígeno.

Para un mismo espesor y rango de  $O_{pp}$ , las láminas de  $WO_{3-x}$  alcanzan mayor transparencia en la región espectral visible ( $\lambda = 0.38\text{-}0.78 \mu\text{m}$ ) y también mayor contraste entre estados que las láminas de  $NiO_{1+x}$ , como puede observarse en la Figura 2. El aumento en el espesor de las láminas produce una cierta disminución de los valores de transmisión, siendo el cambio observado mayor en las muestras más alejadas de la estequiometría ideal. Este efecto se ilustra en la Figura 3, donde se combinan láminas de  $WO_{3-x}$  y  $NiO_{1+x}$  con distintos espesores en las condiciones de máxima y mínima transmisión para cada material. Estas combinaciones nos permiten estimar el comportamiento óptico de ventanas dinámicas que pueden evolucionar desde un estado de transparencia máxima ( $T_{max}$  para los óxidos de wolframio y de níquel con estequiometría ideal) hasta un estado de transparencia mínima ( $T_{min}$  obtenida reduciendo el óxido de wolframio y oxidando el de níquel). Aquí, los espectros  $T_{max}$  se han obtenido usando  $O_{pp} = 18\%$  con blanco de W y  $O_{pp} = 9\%$  con blanco de Ni, mientras que para los valores  $T_{min}$  se cambiaron a  $O_{pp} = 9\%$  con blanco de W y  $O_{pp} = 18\%$  con blanco de Ni. A partir de estos espectros se han

calculado los factores de transmisión luminosa, transmisión solar y reproducción de color, de acuerdo a las siguientes condiciones establecidas para acristalamiento en edificios.



**Figura 3.** Transmitancia espectral máxima y mínima correspondiente a las combinaciones de láminas delgadas preparadas con distinto espesor.

La radiación solar incidente en la superficie de la Tierra se ilustra en la Figura 4 mediante el espectro de referencia AM1.5, que tiene el 53% de la irradiación total en la región visible (de 0,38 μm a 0,78 μm), 4% en luz ultravioleta (inferior a 0,38 μm) y 43% en el rango infrarrojo (superior a 0,78 μm). Para los productos de acristalamiento en edificios, la transmisión luminosa y los cálculos colorimétricos se basan en el iluminante estándar D65, que representa sólo la región del visible con una temperatura de color de 6500 K. Se define también una función de eficiencia luminosa, la visión fotópica estándar V(λ), que describe la sensibilidad espectral del ojo humano, centrada en λ = 0.55 μm como se muestra en la Figura 4. Así, el factor de transmisión luminosa (TL) es un número que denota la fracción de la luz visible incidente proveniente del iluminante D65 que es transmitido por el acristalamiento y es visto por un observador fotópico estándar [10]:

$$T_L = \frac{\int_{0.38}^{0.78} T(\lambda) D_{65} V(\lambda) \Delta\lambda}{\int_{0.38}^{0.78} D_{65} V(\lambda) \Delta\lambda} \quad (1).$$

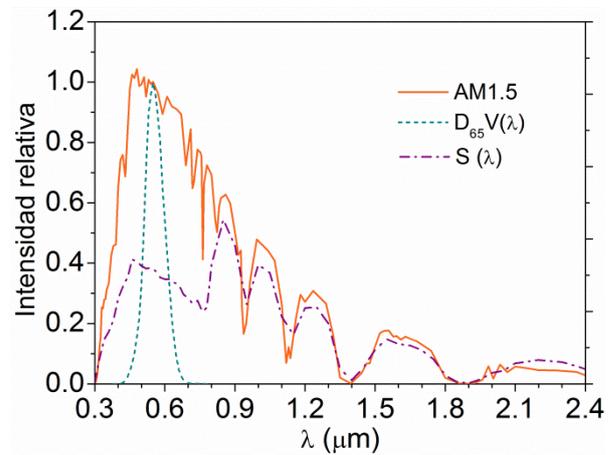
Por otra parte, la radiación infrarroja incidente se incluye en la función S(λ), que es el reparto espectral relativo de la radiación solar tal como se representa en la Figura 4, de manera que el factor de transmisión solar (TS) del acristalamiento viene dado por [10]:

$$T_S = \frac{\int_{0.3}^{2.5} T(\lambda) S(\lambda) \Delta\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} S(\lambda) \Delta\lambda} \quad (2).$$

En cuanto al factor de reproducción de color, se calcula como un valor promedio para ocho colores seleccionados [11]:

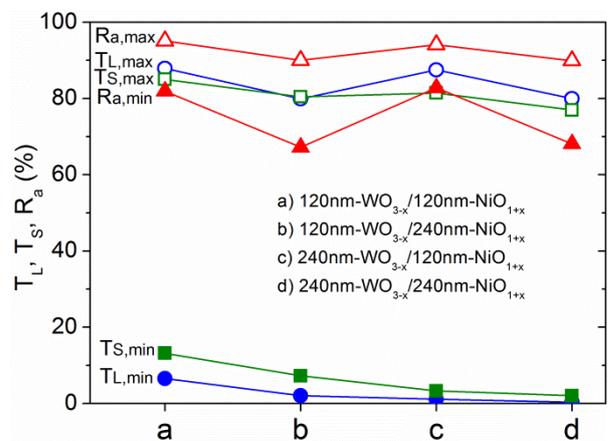
$$R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \left\{ 100 - 4.6 \left[ \sum_{X=U,V,W} (X_{t,i}^* - X_{r,i}^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3),$$

donde  $(U_{t,i}^*, V_{t,i}^*, W_{t,i}^*)$  y  $(U_{r,i}^*, V_{r,i}^*, W_{r,i}^*)$  son las coordenadas del espacio de color para cada uno de los colores de prueba iluminado por el estándar D65 con y sin acristalamiento interpuesto, respectivamente.



**Figura 4.** Distribución espectral relativa de la radiación solar estándar AM1.5 y de las funciones empleadas en el cálculo del factor de transmisión luminosa y de transmisión solar.

La Figura 5 incluye los factores de transmisión luminosa, transmisión solar y reproducción de color obtenidos para las distintas configuraciones representadas en la Figura 3. Los valores más altos corresponden a la combinación de espesor más reducido (120nm-WO<sub>3-x</sub>/120nm-NiO<sub>1+x</sub>), con T<sub>L,max</sub> = 88%, T<sub>S,max</sub> = 85%, R<sub>a,max</sub> = 95% en el estado transparente y T<sub>L,min</sub> = 7%, T<sub>S,min</sub> = 13%, R<sub>a,min</sub> = 82% en el coloreado. Así, los rangos de conmutación óptica entre estados son en este caso ΔT<sub>L</sub> = 81% y ΔT<sub>S</sub> = 72%. Se observa que el aumento en el espesor de la capa de óxido de níquel a 240 nm disminuye todos los factores, tanto en sus valores máximos como mínimos, resultando en contrastes ΔT<sub>L</sub> = 79% y ΔT<sub>S</sub> = 74%, similares al caso anterior, pero con inferior calidad de reproducción de color (R<sub>a,max</sub> = 90%, R<sub>a,min</sub> = 68%).



**Figura 5.** Factores de transmisión luminosa, transmisión solar y reproducción de color obtenidos para las combinaciones de láminas delgadas representadas en la Figura 3.

Por otra parte, cuando el aumento de espesor se realiza sobre la lámina de óxido de wolframio se consigue mejorar el contraste en transmisión luminosa  $\Delta T_L = 86\%$  y solar  $\Delta T_S = 78\%$ , manteniendo los coeficientes de reproducción de color en  $R_{a,max} = 94\%$  y  $R_{a,min} = 83\%$ , tal como se muestra para la combinación 240nm-WO<sub>3</sub>-x/120nm-NiO<sub>1+x</sub> en la Figura 5. Valores de contraste o modulación próximos al 80 % se consideran óptimos para ventanas dinámicas [2,5], para las que el factor de reproducción de color debe mantenerse también por encima del 80% [16,17].

#### 4. CONCLUSIONES.

Los óxidos de wolframio y de níquel preparados en lámina delgada mediante pulverización catódica reactiva han mostrado características cromogénicas complementarias que resultan óptimas para su aplicación en ventanas dinámicas. El máximo contraste en transmisión luminosa y solar ( $\Delta T_L = 86\%$  y  $\Delta T_S = 78\%$ ) se alcanza aumentando el espesor de la lámina de óxido de wolframio (a 240 nm) respecto a la de óxido de níquel (que se mantiene en 120 nm). De este modo el factor de reproducción de color del sistema es superior al 80%, pero éste disminuye conforme el espesor del óxido de níquel aumenta.

#### 5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del proyecto EFOX: “Óxidos metálicos electro-ópticamente activos para la eficiencia energética”, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

#### 6. REFERENCIAS.

- [1] C. G. Granqvist, “Recent progress in thermochromics and electrochromics: A brief survey,” *Thin Solid Films*, vol. 614, pp. 90–96, 2015.
- [2] Z. Wang, X. Wang, S. Cong, F. Geng, and Z. Zhao, “Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: A new roadmap for future development,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 140, p. 100524, 2020.
- [3] N. DeForest, A. Shehabi, S. Selkowitz, and D. J. Milliron, “A comparative energy analysis of three electrochromic glazing technologies in commercial and residential buildings,” *Appl. Energy*, vol. 192, pp. 95–109, 2017.
- [4] C. G. Granqvist, M. A. Arvizu, İ. Bayrak Pehlivan, H.-Y. Qu, R.-T. Wen, and G. A. Niklasson, “Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review,” *Electrochim. Acta*, vol. 259, pp. 1170–1182, 2018.
- [5] J. Pan, R. Zheng, Y. Wang, X. Ye, Z. Wan, C. Jia, X. Weng, J. Xie, and L. Deng, “A high-performance electrochromic device assembled with hexagonal WO<sub>3</sub> and NiO/PB composite nanosheet electrodes towards energy storage smart window,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 207, p. 110337, 2020.
- [6] C. T. Lee, S. Han, Y. X. Zhao, Y. C. Hung, T. H. Hsu, H. Y. Hsieh, and K. W. Weng, “Synthesis and electrochromic properties of molybdenum oxide films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 363, pp. 426–429, 2019.
- [7] C. G. Granqvist, “Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 564, pp. 1–38, 2014.
- [8] O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, and A. U. Ude, “Overview of thin film deposition techniques,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 174–199, 2019.
- [9] C.-J. Tang, J.-M. Ye, Y.-T. Yang, and J.-L. He, “Large-area flexible monolithic ITO/WO<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NiVO<sub>x</sub>/ITO electrochromic devices prepared by using magnetron sputter deposition,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 55, pp. 83–89, 2016.
- [10] European Committee for Standardization, “European Standard EN 410:2011. Glass in building. Determination of luminous and solar characteristics of glazing,” 2011.
- [11] International Commission on Illumination, “Report CIE 13.3:1995. Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources,” 1995.
- [12] S. C. Moulzolf, S. an Ding, and R. J. Lad, “Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 375–382, 2001.
- [13] S. H. Mohamed, H. A. Mohamed, and H. A. Abd El Ghani, “Development of structural and optical properties of WO<sub>x</sub> films upon increasing oxygen partial pressure during reactive sputtering,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 4, pp. 831–835, 2011.
- [14] J. D. Hwang and T. H. Ho, “Effects of oxygen content on the structural, optical, and electrical properties of NiO films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 71, pp. 396–400, 2017.
- [15] C. Guillén and J. Herrero, “Transparent and p-type conductive Ni<sub>x</sub>O:V thin films obtained by reactive DC sputtering at room temperature,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 9, p. 96410, 2019.
- [16] A. Piccolo and F. Simone, “Performance requirements for electrochromic smart window,” *J. Build. Eng.*, vol. 3, pp. 94–103, 2015.
- [17] S. Sibilio, A. Rosato, M. Scorpio, G. Iuliano, G. Ciampi, G. Vanoli, and F. de Rossi, “A Review of Electrochromic Windows for Residential Applications,” *Int. J. Heat Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. S481–S488, 2016.