

# PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ÓXIDO DE VANADIO OBTENIDAS POR VIA SOL-GEL Y RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN.

Domínguez-de-la-Vega. M, Aguinaco-Martín. A, Bakkali. H, Blanco-Ollero. E, González-Leal. JM, Litrán-Ramos. R, Manuel-Delgado. JM, Ramírez-del-Solar. M.

Equipo de investigación Magnetismo y Óptica Aplicados, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El dióxido de vanadio es un material termocrómico de alto interés tecnológico debido a que presenta una abrupta transición aislante-metal (MIT) en torno a una temperatura crítica  $T_c = 68^\circ\text{C}$  debida, por otro lado, a un importante cambio de su estructura cristalina (monoclínica en el estado aislante de baja temperatura, de tipo rutilo en el estado metálico de alta temperatura). La principal consecuencia de esta transición es un notable descenso en la transmisión óptica del material, especialmente en el rango infrarrojo, aunque otras características como la conductividad eléctrica también se ven afectadas. Esto lo hace un material de especial importancia en aplicaciones relacionadas con el ahorro energético como apoyo para sistemas de aire acondicionado para edificios, pues permite desarrollar los recubrimientos de las denominadas “ventanas inteligentes” (Fig. 1), capaces de reducir el paso de la radiación infrarroja cuando se eleva la temperatura ambiente sin afectar en exceso a la transparencia de las ventanas en otras longitudes de onda del rango visible. En cambio, cuando la temperatura desciende y resulta conveniente que el calor del exterior penetre de nuevo en el edificio, la ventana inteligente vuelve a ser perfectamente transparente en el rango infrarrojo, ayudando así doblemente al sistema de acondicionamiento de aire y permitiendo una considerable reducción del gasto energético global del sistema.

La vía sol-gel combinada con el recubrimiento por inmersión (dip coating) de láminas delgadas basadas en  $\text{VO}_2$ , están siendo objeto de un creciente interés en los últimos años debido al amplio rango de morfologías y características superficiales que permiten desarrollar, así como a la relativa simplicidad y bajo coste de las técnicas implicadas, junto con la facilidad de escalado que presentan, especialmente en comparación con otras técnicas de deposición físicas más complejas y caras (la deposición por pulverización catódica, por ejemplo).

Para la síntesis del sol precursor del gel que formará las láminas delgadas se abordaron diferentes estrategias, pero finalmente se optó por la vía consistente en la hidrólisis de un alcóxido de  $\text{V}^{4+}$ .

La experiencia en la preparación de láminas similares de  $\text{TiO}_2$ , sugería la reducción de la reactividad del elemento mediante un agente quelatante, como acetil-acetona, que favorece una hidrólisis más controlada evitando la floculación de los agregados formados. De este modo, para la preparación de un sol estable, se ha optado por utilizar el alcóxido de vanadio  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , en el que el complejo ya está formado y los ligandos bidentados aumentan la coordinación del vanadio, pudiendo mejorar la adherencia entre capas sucesivamente depositadas.

Se han analizado en la preparación de las láminas distintos parámetros como:

- Concentración del alcóxido en el sol.
- Dosis de ultrasonidos de alta potencia para promover la hidrólisis.
- Tiempo de envejecimiento del sol.
- Tipo de soporte utilizado (vidrio, borofloat, cuarzo).
- Temperatura de secado de las láminas.
- Temperatura y atmósfera del tratamiento térmico de consolidación

Los mejores resultados se han obtenido con soles sintetizados con una concentración de alcóxido 0,125 M, activado durante 2-5 min con ultrasonidos de alta potencia que, tras un envejecimiento de 48 h, se usaron para depositar láminas mediante recubrimiento por inmersión sobre borofloat o cuarzo. La temperatura de secado no parece ser tan crítica como la de tratamiento térmico ( $550^\circ\text{C}$ ) y su atmósfera. Debido a la débil resistencia a la oxidación de estas láminas, para obtener un efecto termocrómico apreciable, fue necesario usar una atmósfera reductora ( $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ ).

Las láminas de  $\text{VO}_2$  así obtenidas se han caracterizado mediante diferentes técnicas experimentales (AFM, espectroscopía Raman, elipsometría, XPS y microscopía electrónica), y presentan una buena estabilidad mecánica y calidad óptica. A modo de ejemplo, la Fig. 2 muestra la imagen AFM de la superficie de estas láminas, donde se aprecia su textura granular homogénea y su baja rugosidad superficial.

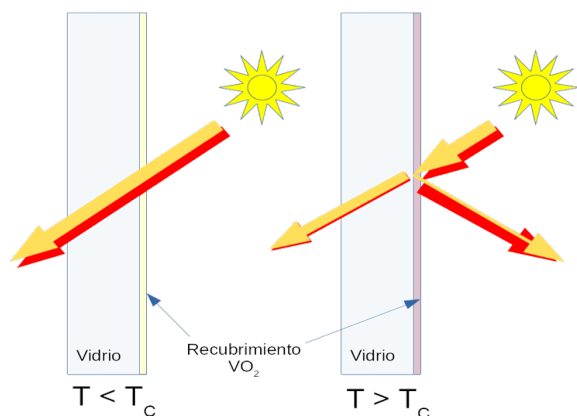


Figura 1. Efecto termocrómico del  $\text{VO}_2$  y su utilidad para el desarrollo de ventanas inteligentes.

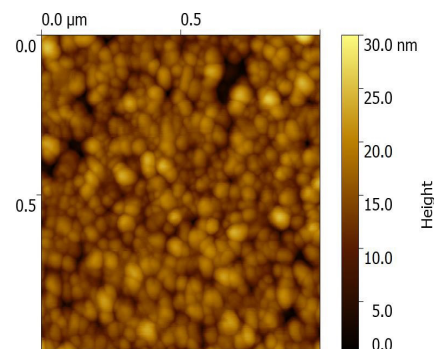
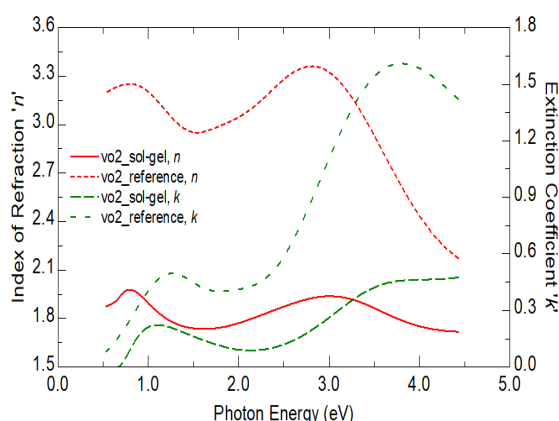


Figura 2. Imagen AFM de una lámina delgada de  $\text{VO}_2$ .

*“mediante un sistema de medida construido en nuestro laboratorio, se determinó la rotación Faraday en función del campo magnético aplicado de las diversas láminas preparadas”*

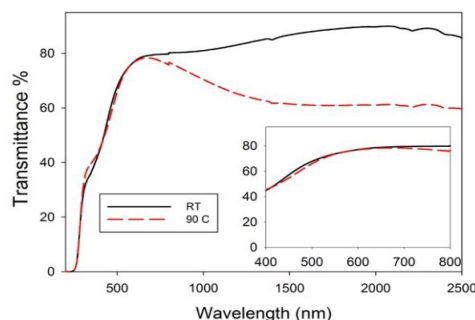
Por otro lado, la Fig. 3 muestra las constantes ópticas (índice de refracción,  $n$ , y coeficiente de extinción,  $k$ ) obtenidas por elipsometría de una de las láminas obtenidas. La buena correlación de los perfiles de ambas constantes con las referencias correspondientes de VO<sub>2</sub> nos permite identificar la presencia inequívoca de esta fase en las láminas fabricadas.



**Figura 3.** Constantes ópticas de una lámina de VO<sub>2</sub> preparada comparadas con las de la referencia correspondiente esta fase.

Por último, el resultado más relevante se presenta en la Figura 4, donde se comparan los espectros de transmitancia obtenidos a temperatura ambiente y a 90°C (es decir, por encima de la temperatura de transición). Para la realización de estos experimentos, se ha desarrollado un accesorio basado en una placa Arduino y programado en LabView para el espectrofotómetro UV-Vis-NIR, que permite el calentamiento controlado de las láminas mientras se obtiene su espectro de transmitancia.

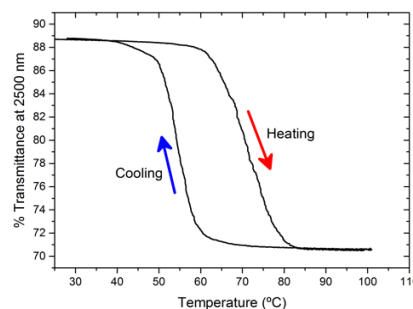
De esta figura se deduce una reducción de transmitancia superior al 25% en el rango infrarrojo (alrededor de 2000 nm), al calentar por encima de su temperatura de transición, mientras que la transmitancia apenas varía en el rango visible.



**Figura 4.** Espectros de transmitancia de una lámina de VO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y a 90°C

Por otro lado, se ha obtenido también la variación de la transmitancia a 2500 nm con la temperatura (Fig. 5). La lámina de VO<sub>2</sub> fabricada muestra el típico comportamiento histerético propio de este material, de manera que la temperatura de MIT es aproximadamente 68°C al calentar la lámina (la prevista para este material), mientras que la transición se produce a menor temperatura (55°C) durante el enfriamiento.

En conclusión, se han preparado recubrimientos de VO<sub>2</sub> que muestran un efecto termocrómico apreciable, con una alta transmitancia en el rango visible, que se mantiene prácticamente inalterada en todo el rango de temperatura analizado.



**Figura 5.** Transmitancia de una lámina de VO<sub>2</sub> a 2500 nm durante el proceso de calentamiento y enfriamiento entre temperatura ambiente y 100°C.



El Dr. Manuel Domínguez de la Vega se licenció en Química en 1985 por la Universidad de Cádiz. Tras este periodo trabajó en Saginaw/Delco y Tioxide en el departamento de I+D. A finales de 1991 regresó a la Universidad de Cádiz para retomar una Tesis Doctoral que defendió en 1993. En 1995 formó parte de Departamento del Física de la Universidad de Maryland donde se familiarizo con las técnicas y materiales que más usa en la actualidad. En 1997 tomó posesión como Profesor Titular de Universidad en la UCA, donde es responsable del grupo “Magnetismo y Óptica Aplicados”.