



FACULTAD DE CIENCIAS

MÁSTER EN NANOCIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS TERMOCRÓMICOS BASADOS EN VO₂ PARA SU UTILIZACIÓN EN VENTANAS INTELIGENTES

CURSO ACADÉMICO 2019/2020

AUTOR:

D. JAVIER OUTÓN PORRAS

TUTORES:

D. EDUARDO BLANCO OLLERO

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

DÑA. MILAGROSA RAMÍREZ DEL SOLAR

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

FACULTAD DE CIENCIAS
MÁSTER EN NANOCIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS TERMOCRÓMICOS BASADOS EN VO₂
PARA SU UTILIZACIÓN EN VENTANAS INTELIGENTES**

AUTOR:
D. JAVIER OUTÓN PORRAS

JUNIO, 2020



Fdo. D. Javier Outón Porras



Fdo. D. Eduardo Blanco Ollero



Fdo. Dña Milagrosa Ramírez del Solar

Titulación: MNCTM

Título: Preparación y Caracterización de Recubrimientos Termocrómicos basados en VO₂ para su utilización en Ventanas Inteligentes (nueva propuesta)

Curso: 2019/2020

Tutor1: eduardo.blanco@uca.es (FISICA DE LA MATERIA CONDENSADA)

Tutor2: milagrosa.ramirez@uca.es, (FISICA DE LA MATERIA CONDENSADA)

Carácter: investigador

Descripción:

El dióxido de vanadio es un material termocrómico que presenta, por efecto de la temperatura, una transición semiconductor-metal debido a un cambio reversible en su estructura cristalina. El dióxido de vanadio, presenta la citada transición a una temperatura sólo algo superior a la del ambiente y se ve acompañada de un descenso en la transmisión óptica del material en el rango del infrarrojo. Por este motivo, es un material de gran interés en el diseño de las "Ventanas Inteligentes" o "Smart Windows" ya que al calentarse por efecto del sol sufre la tradición termocrómica, disminuyendo de forma importante la transmisión de la radiación infrarroja a su través.

Las películas delgadas de VO₂ se preparan vía sol-gel mediante recubrimiento por inmersión, empleando para ello el dip-coating. Dichas muestras serán caracterizadas con el fin de evaluar las propiedades termocrómicas mediante medidas fotométricas y elipsométricas.

Alumno propuesto: javi.outonporras@alum.uca.es

Curso: 2019/2020

Fecha: 23/01/2020 23:53:31

Es propuesta de alumno: SÍ; 2 Aceptada profesor: SÍ; Aceptada depto.: SÍ;
Aceptada comisión: SÍ.

Declaración Personal de NO Plagio

D. Javier Outón Porras con DNI 77175255C, estudiante del Máster en Nanociencia y Tecnología de Materiales, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, curso 2019-2020, como autor de este documento académico, titulado:

Preparación y Caracterización de Recubrimientos Termocrómicos basados en VO₂ para su utilización en Ventanas Inteligentes

y presentado como Trabajo de Fin de Máster, para la obtención del Título correspondiente,

DECLARO QUE

es fruto de mi trabajo personal, que no copio, que no utilizo ideas, formulaciones, citas integrales o ilustraciones diversas, extraídas de cualquier obra, artículo, memoria, etc. (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía.

Así mismo, que soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden legal.

En Cádiz, a 24 de junio de 2020



Fdo.: Javier Outón Porras

Agradecimientos:

Escribo estas líneas con lágrimas en los ojos y miles de recuerdos maravillosos en la mente que serán imborrables para mí, y es que, con este TFM se acaba, probablemente, mi etapa como alumno de la Facultad de Ciencias. Han sido seis años llenos de alegrías, risas y emociones que siempre llevaré conmigo.

En primer lugar, porque si no estuvieran los primeros sería injusto, tengo que darles las gracias a mis padres, hermanos y resto de familiares, siempre preocupándose por mí, poniéndomelo todo muy fácil y alegrándose más que yo por las cosas buenas que me pasaban.

Dentro de la Facultad he tenido la suerte de coincidir, no solo con magníficos profesores, sino lo que es más importante, con magníficas personas, que me han hecho sentir importante y valioso aun siendo un chavalín con bastante poca idea. Me siento muy afortunado de haber tenido los dos tutores que he tenido, Eduardo y Mila, que han sido este año mis padres dentro de la Facultad (Eduardo lo lleva siendo ya varios años...), incluso teníamos, de vez en cuando, discusiones que parecían de una familia. También quiero darles las gracias a mis compis de despacho, Edu y María, por aguantar todas las pamplinas que soltaba por la boca, y al resto de profesores del Departamento de Física de la Materia Condensada por haberme integrado como si llevase toda la vida allí. Fuera del departamento me gustaría destacar una figura, que el hecho de que me haya dejado su laboratorio para el tratamiento térmico es, para mí, lo menos importante. Gracias Juan José por los ánimos dados cuando los resultados no salían ni sin querer, por todos los consejos tantos científicos como personales, y por todas las risas, que no han sido pocas.

También, darle las Gracias a José María Rodríguez-Izquierdo, Laura Cubillana y José Manuel Gómez Montes de Oca por haber hecho, siempre, todo lo posible para que estuviéramos lo mejor posible en este primer año del Máster.

Y, por último, porque lo mejor se deja para el final, y de manera obligatoria, tengo que darle las gracias a quienes han sido mi alegría de 15:30 a 19:30 todos los días desde noviembre hasta que el coronavirus nos dejó: MIS KAKUCHIS. Empezaron siendo mis compañeros de clase y, en poco tiempo, se han convertido en personas muy importantes para mí, que sé que siempre van a estar ahí: Pepe el Viejo, Paula Rubia alias La Tarántula, la gaditana de la clase: Paula Aniceto (una máquina), los que nunca han fallado ni fallarán Pepelu y Quintana, Andy (pues allá en Cuba...), David BOE y mi fiel compañera de risas y autobús y gran personaja, Carmen Morita. Gracias, gracias, gracias y gracias. LO MEJOR ESTÁ POR LLEGAR.

Índice

1- Resumen	1
2- Abstract	2
3- Introducción	3
3.1- Contexto social	3
3.2- Ventanas inteligentes o <i>smart windows</i>	4
3.3- Ventanas inteligentes termocrómicas	6
3.4- Dióxido de vanadio	7
3.4.1- Fuerza conductora de la transición de fase	8
3.5- Sistema V-0	9
3.6- Modelización de la transmitancia	10
4- Finalidad del proyecto	11
5- Material y métodos	12
5.1- Síntesis sol-gel	12
5.1.1- Síntesis del sol	13
5.1.2- Preparación de las películas delgadas	16
5.1.3- Tratamientos térmicos	17
5.1.3.1- Oxidación térmica	17
5.1.3.2- Reducción térmica programada	17
5.1.4- Muestras preparadas	19
5.2- Caracterización óptica	19
5.2.1- Medidas espectrofotométricas	19
5.2.2- Medidas elipsométricas	22
5.3- Transmitancia luminosa y modulación solar	23
6- Resultados y discusión	26
6.1- Estudio de la transmitancia óptica	26
6.1.1- Cinética del cambio de fase	26
6.1.2- Espectros de transmitancia	28
6.1.3- Determinación de los parámetros fotométricos, T_{lum} , y radiométricos, ΔT_{sol}	30
6.1.4- Propuesta de mejora: lavado de las muestras	32
6.2- Constantes ópticas de las muestras medidas por elipsometría	35
6.3- Efecto del espesor de las películas de VO ₂ (M)	41
7- Conclusiones	46
8- Perspectivas de futuro	47
9- Bibliografía	48
Anexo I	51
Anexo II	53
Anexo III	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Espectro de radiación solar	4
Figura 2- Modo de actuación de las ventanas ideales	4
Figura 3- Tipos de ventanas inteligentes	5
Figura 4- Modelo de una ventana inteligente termocrómica	6
Figura 5- a) VO ₂ monoclinico, b) VO ₂ rutilo, c) Variación de la resistencia eléctrica	7
Figura 6- a) VO ₂ rutilo, b) VO ₂ monoclinico	7
Figura 7- Estructura del VO ₂ (M)	9
Figura 8- Estructura del VO(acac) ₂	13
Figura 9- Estructura cíclica del PVP	14
Figura 10- Aplicación de ultrasonidos de alta potencia al precursor de VO ₂	14
Figura 11- Fases de la técnica dip-coating	16
Figura 12- Sistema para la RTP	18
Figura 13- Esquema del reactor	18
Figura 14- Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR	20
Figura 15- Soporte con el sistema de calentamiento de las muestras	20
Figura 16- Rectas de calibrado de las curvas de enfriamiento y calentamiento a 5 y a 10°C/min	21
Figura 17- Correlación de la temperatura del soporte con la temperatura real de la muestra	22
Figura 18- Elipsómetro Woollam V-Vase	22
Figura 19- Sensibilidad espectral del ojo humano adaptado a la luz, V(λ)	24
Figura 20- Irradiancia solar espectral	24
Figura 21- Evolución de la transmitancia con la temperatura a 2000 nm de las tres muestras durante el calentamiento y el enfriamiento a 10°C/min	26
Figura 22- Análisis derivativo de la cinética de la muestra A	27
Figura 23- Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas, según esta aumenta o disminuye, para las tres muestras	29
Figura 24- Ligera disminución de la transmitancia en el enfriamiento	29
Figura 25- Comparación de caídas de transmitancia y valores de modulación solar	31
Figura 26- Cinética de las muestras A lavada y C lavada a 10°C/min	32
Figura 27- Cinética de las muestras A lavada y C lavada a 5°C/min	33
Figura 28- Espectros de transmitancia de las muestras lavadas a diferentes temperaturas	34
Figura 29- Ajuste de los ángulos elipsométricos a diferentes ángulos de incidencia (50°, 60° y 70°) y de la transmitancia de la muestra A lavada	35
Figura 30- Índice de refracción y coeficiente de extinción a temperatura ambiente de la muestra A lavada	36
Figura 31- Ajuste de los espectros de transmisión generados a partir del modelo obtenido para la muestra A lavada con los espectros correspondientes medidos en el espectrofotómetro cuando aumenta la temperatura	37
Figura 32- Variación de las constantes ópticas, n y κ , de la muestra A lavada con la temperatura en el intervalo espectral de estudio	37
Figura 33- Variación del índice de refracción a 500 y 2000 nm con la temperatura para las tres muestras representadas	38
Figura 34- Variación del coeficiente de extinción a 500 y 2000 nm con la temperatura para las tres muestras representadas	39
Figura 35- Variación de ϵ_1 y ϵ_2 con la temperatura, creciente y decreciente, para las tres muestras representadas	40

Figura 36- Variación de la resistividad con la temperatura, creciente y decreciente, para las tres muestras representadas	41
Figura 37- Espectros de transmitancia a 25°C y 90°C para los diferentes espesores simulados	42
Figura 38- Espectros de transmitancia a 25°C y a 90°C juntos para distintos espesores	42
Figura 39- Caída de la transmitancia con el espesor	43
Figura 40- Variación de los valores de transmitancia solar, infrarroja y lumínica para los diferentes espesores simulados	44
Figura 41- Representación del incremento de transmitancia solar, infrarroja y lumínica para los diferentes espesores simulados	45
Figura 42- Ajuste de los espectros de transmisión generados a partir del modelo obtenido para la muestra A lavada con los espectros correspondientes medidos en el espectrofotómetro cuando disminuye la temperatura	53
Figura 43- Espectros de transmitancia a 25°C y a 90°C para distintos espesores	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1- Características de las muestras preparadas	19
Tabla 2- Variación de la transmitancia de cada muestra medida con la cinética	26
Tabla 3- Valores obtenidos del análisis diferencial de los experimentos de cinética para las tres muestras	28
Tabla 4- Variación de la transmitancia de las tres muestras determinada con los espectros a 25 y a 90°C	30
Tabla 5- Valores de transmitancia luminosa, solar e infrarroja y su variación para las tres muestras	30
Tabla 6- Comparativa de las histéresis antes y después del lavado	33
Tabla 7- Valores de T_c y ancho de histéresis a 5 y 10°C/min	33
Tabla 8- Valores de transmitancia en la cinética de las muestras lavadas	34
Tabla 9- Valores de transmitancia luminosa, solar e infrarroja y su variación para las muestras A y C antes y después del lavado	34
Tabla 10- Espesores de las muestras	36
Tabla 11- Comparación de las T_c determinadas mediante los experimentos de cinética y a partir de los valores de ϵ_2	40
Tabla 12- Caída de la transmitancia con el aumento de espesor	43
Tabla 13- Valores de transmitancia solar, IR y luminosa a baja y altas temperaturas para los modelos de diferente espesor	43
Tabla 14- Valores de los incrementos de transmitancia solar, infrarroja y luminosa para los diferentes espesores simulados	44

1- Resumen

La enorme conciencia social por el medio ambiente promueve que gran parte de las investigaciones científicas se dirijan hacia una aplicación beneficiosa para este. En este marco se encuentran las ventanas inteligentes termocrómicas, que son ventanas con un recubrimiento de una película delgada de material termocrómico. Entre estos materiales destaca el VO₂ debido a que, a 68°C, presenta una transición de una fase monoclinica aislante a una fase rutilo metálica (MIT, *Metal-to-Insulator Transition*), la cual va acompañada de una brusca disminución de la transmitancia en el infrarrojo cercano (NIR), manteniéndose prácticamente constante en el visible. Dado que la radiación infrarroja está asociada a los cambios de temperatura, controlando su paso a través de las ventanas, se podrá regular, de una manera pasiva, la temperatura en el interior de los espacios habitables reduciendo el consumo de calefacción y aire acondicionado.

Para el presente trabajo, se han preparado 3 muestras distintas, vía sol-gel, a partir de un sol 0,125 M de VO(acac)₂ en metanol con PVP K90. Tras su maduración, se prepararon las películas delgadas mediante dip-coating, con un paso de secado en estufa entre capa y capa de la película delgada. Por último, se realizó un tratamiento térmico a 500°C con objeto de degradar los compuestos orgánicos sin efecto termocrómico y obtener la fase monoclinica de interés.

Se ha encontrado, gracias a medidas de transmitancia variando la T^a entre 25°C y 90°C, que las películas con un número de capas pequeño favorecen la formación de VO₂ (M) frente a las que constan de un número elevado, mientras que la T^a de secado no es un factor determinante. En los experimentos cinéticos del cambio de transmitancia con la T^a se ha observado un ciclo de histéresis, mostrando que la MIT se produce a una temperatura inferior durante el enfriamiento. Con los espectros de transmitancia a 25°C y 90°C se ha calculado el valor de los parámetros que cuantifican el efecto termocrómico para su aplicación en ventanas inteligentes: T_{lum}, ΔT_{sol} e ΔT_{IR}. Se ha logrado una mejoría de los resultados tras un posterior e innovador lavado de las muestras.

Se ha realizado el ajuste de los resultados espectrales de elipsometría y transmitancia UV-Vis-NIR a las diferentes temperaturas, usando un modelo dieléctrico consistente en una combinación lineal de osciladores gaussianos, de Tauc-Lorentz y de Drude -este último solo se incluye en presencia de la fase metálica, ya que considera las oscilaciones de los portadores libres-. El valor de n es superior a 2 en el visible y el NIR; y, κ tiende a 0 cuando el VO₂ está en fase aislante, aumentando, tras la MIT, a 2000 nm, pero permaneciendo constante a 500 nm. A partir del modelo de Drude, se ha hallado la resistividad, la cual disminuye con la aparición de la fase metálica al aumentar la T^a.

Se han simulado espectros de transmisión a 25 y 90°C para distintos espesores, determinándose, con el cálculo de T_{lum}, ΔT_{sol} e ΔT_{IR}, que el espesor óptimo de las películas está entre 60 y 80 nm.

2- Abstract

The enormous social awareness for the environment promotes that a great part of scientific researches are directed towards a beneficial application for this one. Here is where thermochromic smart windows come in. These windows have a coating consisting of a thin film of thermochromic material. Among these materials, VO₂ stands out because, at 68°C, it presents a transition from a monoclinic insulating phase to a rutile metallic phase (MIT, Metal-to-Insulator Transition), which is accompanied by a sharp decrease of the transmittance in the near infrared (NIR), remaining practically constant in the visible. As infrared radiation is associated with temperature changes, controlling its transmission through the windows, we will be able to regulate, in a passive way, the temperature inside the living spaces reducing the consumption of heating and air conditioning.

For the present work, 3 different samples have been prepared via sol-gel from a 0.125 M VO(acac)₂ sol in methanol with PVP K90. After its maturation, thin films were prepared by dip-coating, with an oven drying step between layers of the thin film. Finally, a heat treatment at 500°C was carried out in order to degrade the organic compounds without thermochromic effect and to obtain the monoclinic phase of interest.

It has been found, thanks to transmittance measurements varying the temperature between 25°C and 90°C, that thin films with a small number of layers favour the formation of VO₂ (M) as opposed to those with a high number, while the drying temperature in the oven is not a determining factor. In kinetics experiments of the change of transmittance with the temperature, a hysteresis loop has been observed, showing that MIT occurs at lower temperature during cooling. Values of the parameters that quantify the thermochromic effect for this application: T_{lum} , ΔT_{sol} e ΔT_{IR} , have been calculated using the transmittance spectra at 25°C and 90°C. An improvement of the results has been achieved after a subsequent and innovative washing of the samples.

The setting of spectral results of UV-Vis-NIR transmittance and ellipsometry at different temperatures has been performed using a dielectric model consisting of a linear combination of Gaussian, Tauc-Lorentz and Drude oscillators - the latter one has been included only in the presence of the metallic phase, due to the fact that it takes into account the oscillations of the free carriers-. The value of n is higher than 2 in the visible and NIR; and, κ is practically 0 when the VO₂ is in the insulating phase, increasing, after MIT, at 2000 nm, but remaining constant at 500 nm. From the Drude model, resistivity has been determined, which decreases with the appearance of the metallic phase when temperature increases.

Transmission spectra have been simulated at 25 and 90°C for different thicknesses, determining, with the calculation of T_{lum} , ΔT_{sol} and ΔT_{IR} that the optimal thickness is between 60 and 80 nm.

3. Introducción

3.1- Contexto social

En la actualidad, cada día existe una mayor conciencia social por el medio ambiente ya que, entre otros motivos, sabemos que la situación de este también repercute en nuestra salud. Durante esta pandemia y crisis sanitaria por la COVID-19, la ciencia ha estado muy presente en los medios de comunicación, debido a que los investigadores del campo de la microbiología se han volcado en intentar conocer mejor a este virus y en el desarrollo de diferentes pruebas rápidas que detecten la presencia de este, así como la creación de una vacuna, quizás el objetivo más deseado y que será lo que nos permita volver a la normalidad ^[1].

Sin embargo, durante este tiempo de confinamiento, no solo ha habido estudios científicos sobre el SARS-Cov-2, virus causante de la enfermedad, sino también sobre los efectos ambientales de este confinamiento global. Por ejemplo, las medidas de la contaminación del aire han permitido saber que, en Barcelona, estos valores están alcanzando mínimos históricos, con niveles de NO₂ inferiores al 80% respecto a años anteriores por estas fechas ^[2], al igual que en el resto de las ciudades españolas, donde la contaminación ha disminuido, al menos, un 50% ^[3]. Sin embargo, en lo que al medio ambiente se refiere, no todas las noticias han sido positivas, ya que se ha comprobado que el volumen de residuos plásticos de un solo uso ha aumentado, originado por el gran desecho de guantes y mascarillas ^[4].

Esta conciencia por el medio ambiente propicia que toda investigación científica vaya acompañada de una aplicación positiva para nuestra vida; siendo, además, de gran interés, que vaya íntimamente ligada a un ahorro económico, para evitar, así, el debate de “¿Cuánto más estoy dispuesto a pagar por un producto más sostenible?”. Puede decirse que conocemos bien la teoría sobre sostenibilidad y productos eco-friendly, pero llevarlo a la práctica es más complicado, sobre todo, si supone un mayor gasto económico ^[5].

Esta situación agrava la crisis energética global en la ya que nos encontrábamos, puesto que se había estimado, antes de la pandemia, que en este 2020 el consumo de energía global se incrementaría hasta los 53 billones de kWh ^[6]. Esta problemática ha llevado, a la comunidad científica, a la necesidad de pensar e investigar sobre nuevos sistemas que permitan reducir tanto el consumo energético, lo que va íntimamente ligado con un menor gasto económico, como la huella de carbono ^[7].

3.2- Ventanas inteligentes o smart windows

Cuando la radiación solar alcanza el vidrio de las ventanas, puede atravesarlo, ser absorbida o reflejada, según las propiedades ópticas de los materiales de las ventanas. El espectro solar consta de radiación visible e invisible (ultravioleta e infrarroja), en función de la longitud de onda [8]. La radiación no visible corresponde en torno al 50% del total [9] y su control, usando diferentes materiales en vidrios y recubrimientos, puede jugar un papel clave en el ahorro de energía en edificios [10,11].

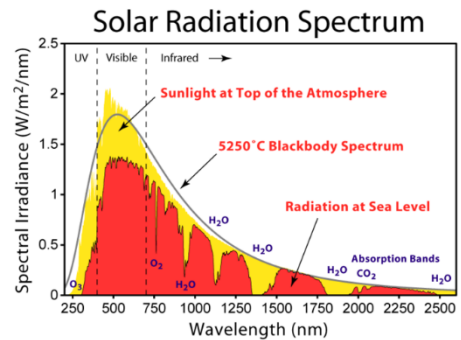


Figura 1- Espectro de radiación solar

En base a esto, aparece el concepto de ventana ideal, la cual sería capaz de controlar la radiación transmitida y reflejada de manera que se regule la temperatura del interior de los edificios [10]. Para ello, es necesario tener en cuenta que cada componente espectral tiene unas características diferentes, las cuales condicionarán y definirán el modo de actuación de estas ventanas:

- La radiación ultravioleta es la más dañina y peligrosa, ya que es causante de mutaciones genéticas que pueden originar diferentes tipos de cáncer, motivo por el que es importante que no sea transmitida por las ventanas [12].
- La radiación infrarroja corresponde al máximo de la radiación térmica a temperaturas habituales, condicionando su variación y afectando a la T^a de los espacios habitables. Por esta razón, una ventana ideal debería actuar sobre la transmisión de esta componente espectral, para modular, de esta manera, la temperatura en el interior de los edificios [13].
- La radiación visible es la que permite iluminar los diferentes espacios, motivo por el que esta componente de la radiación solar ha de transmitirse de la mejor manera posible.

Además, una ventana ideal debería tener diferentes propiedades para distintas condiciones climáticas. En ambientes cálidos, serían adecuadas las ventanas que reflejaran la radiación IR (procedente del Sol y del ambiente) y la UV, permitiendo la entrada de la luz visible, al mismo tiempo que la transmisión de la IR desde el interior, de manera que la habitación esté bien iluminada y ayude a la liberación de calor, con el fin de mantener la habitación con una temperatura adecuada. En cambio, en ambientes fríos, estas ventanas ideales deberían permitir el paso de la radiación IR y de la visible desde el exterior, con objeto de mantener una temperatura



Figura 2- Modo de acción de las ventanas ideales

agradable y la habitación bien iluminada, respectivamente, y reflejar toda la radiación desde el interior [10,14]. Estas ventanas son muy difíciles de lograr, pero hay intentos de conseguir estas ventanas ideales [10].

Dentro de este marco, se encuentran las *ventanas inteligentes* o *smart windows*, las cuales controlan dinámicamente la transmisión de la radiación solar en los edificios mediante un proceso reversible entre un estado transparente y uno de bloqueo de la radiación ^[15], de manera que evitan las pérdidas de calor no deseadas o impiden que el interior adquiera temperaturas excesivamente altas, lo que conlleva un ahorro energético. De hecho, según un informe de la Naciones Unidas, los edificios consumen más del 40% del total de los requerimientos globales de energía, tendencia que va en aumento, ya que en 1980 era del 34% y en el 2010 fue del 41% ^[16,17]; y, dentro de la energía que usan, la calefacción, ventilación y aires acondicionados abarcan en torno al 50% de esa energía total ^[18]. Además, la Oficina Federal de Eficiencia Energética de los Estados Unidos ha estimado que del 10 al 25% de la pérdida de calor se produce a través de las ventanas de los edificios residenciales ^[19]. Basándose en estos datos, resulta de interés el hecho de reducir el consumo de energía asociado a estos procesos ^[20].

Hay tres tipos principales de ventanas inteligentes en función del mecanismo de su actuación: (i) las electrocrómicas, que modifican su transmitancia bajo la aplicación de voltajes; (ii) las fotocromáticas, que responden a los cambios en la intensidad de la luz para variar su transmitancia; y (iii), las termocrómicas, que varían su transmitancia en función de la temperatura. Entre estos tres tipos, las electrocrómicas son las que en un principio recibieron más atención, ya que modulan la transmitancia en un mayor rango espectral y se adaptarían a gustos y necesidades personales. Sin embargo, requieren de un dispositivo externo y corriente eléctrica, lo que dificulta su instalación. Los recubrimientos fotocromáticos, aunque son usados para la fabricación de gafas, no son adecuados para ventanas por su dependencia de la intensidad lumínica ^[21,22,23,24]. Con todo esto, las termocrómicas son las

que más interés han despertado recientemente, a pesar de actuar sobre un rango espectral menor que las electrocrómicas ^[22], y es el tipo de actuación sobre el que versará el TFM.

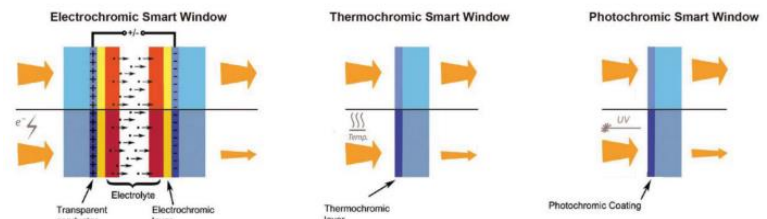


Figura 3- Tipos de ventanas inteligentes

Los materiales termocrómicos son aquellos que experimentan un cambio de color cuando la temperatura ambiente, o la del medio con el que se encuentran en contacto, cambia. Una característica fundamental es que el cambio de color se produce de manera reversible, es decir, cuando el material supera una temperatura crítica, T_c , característica del material, cambia de color, pero al volver a su temperatura inicial, por debajo de su temperatura crítica, recupera su color. Esta propiedad de algunos materiales ha hecho que sean aplicados en alarmas de alta temperatura o en el campo de la detección de productos falsificados ^[25].

3.3- Ventanas inteligentes termocrómicas

Por lo ya comentado, el empleo de materiales termocrómicos para la fabricación de ventanas inteligentes ofrece un método pasivo de respuesta a los cambios de temperatura, regulando la luz solar que entrase en el edificio y reduciendo, así, el uso de calefacción y aire acondicionado, grandes fuentes de consumo energético en hogares [7,26,27]. Estas ventanas inteligentes, están basadas en la incorporación de una película, de espesor nanométrico y de un material termocrómico, que regule de una forma autónoma la radiación IR que es capaz de atravesarla [27].

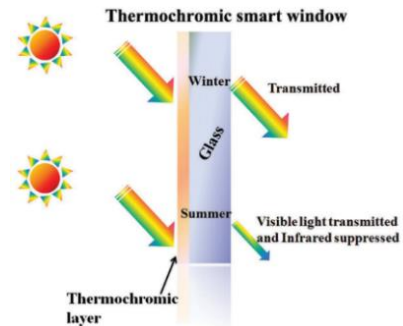


Figura 4- Modelo de una ventana inteligente termocrómica

Uno de los materiales que ha despertado mayor interés para su aplicación en este tipo de ventanas es el dióxido de vanadio, VO_2 , el cual presenta una transición reversible metal-aislante (MIT, por sus iniciales en inglés: *Metal-to-Insulator Transition*) [28,29], descrita por primera vez en 1959 por Morin [30], y que involucra, también, un cambio estructural. Las investigaciones sobre ventanas inteligentes con VO_2 , propuestos por Granqvist et al. [31], comenzaron en la década de los 80, pero aún, a día de hoy, es necesaria la optimización de una serie de propiedades de cara a su implementación, como su alta temperatura de transición y una insuficiente transmitancia luminosa y modulación solar [32].

Una simulación llevada a cabo por Saeli et al. [33] les llevó a la conclusión, basándose en la reflexión y absorción del calor del VO_2 en estado metálico, de que los edificios que, en zonas cálidas (como Roma, Palermo, El Cairo), emplearan ventanas inteligentes, ahorrarían hasta un 10% de energía, siendo esto también aplicable, por motivos geográficos, a España.

Por todo esto, las ventanas inteligentes basadas en materiales termocrómicos serían altamente competitivas en el mercado, ya que presentarían unas características únicas:

- 1) Bajo coste: el hecho de tener una configuración muy simple implicaría costes bajos de fabricación y mantenimiento, sobre todo, si se comparan con las ventanas inteligentes electrocrómicas, que requieren de un electrolito y electrodos.
- 2) Pasividad: su respuesta es automática a la temperatura, por lo que no habría necesidad de sistemas de apagado y encendido externos.
- 3) Respuesta racional frente a estímulos, ya que su actuación está regulada por la temperatura. [34]

3.4- Dióxido de Vanadio

Como ya se ha comentado, el VO₂ es uno de los materiales termocrómicos más prometedores para su uso en ventanas inteligentes [28]. Dicho compuesto puede encontrarse con múltiples morfologías, ya sea en forma de nanorods (nanobastoncillos), nanotubos, nanopartículas [35], y en hasta 10 fases cristalinas diferentes, como la tetragonal tipo rutilo VO₂ (R), la monoclinica precursora de rutilo VO₂ (M), la triclinica VO₂ (P), la tetragonal VO₂ (A), las monoclinicas VO₂ (B) y VO₂ (C), la ortorrómbica VO₂·H₂O y la tetragonal VO₂·0,5H₂O [36].

De todas estas estructuras, la de mayor interés es el VO₂ (M), ya que es la fase que presenta una transición reversible a una T^a más baja. Esta MIT, va acompañada de una transición de fase estructural (SPT, *Structure Phase Transition*), lo que lleva asociado un cambio en las propiedades ópticas, de manera que es capaz de bloquear la transmitancia en el rango del infrarrojo cercano, NIR, (780-2500 nm) en función de la T^a [30,37,38,39]. Cuando esta alcanza un valor crítico, T_c, que en el VO₂ (M) son 68°C, partiendo desde una T^a más baja, el VO₂ (M) pasa a VO₂ (R), es decir, de un estado (fase monoclinica) transparente a la IR a un estado (fase rutilo) que, principalmente, refleja, no transmite, esta radiación sin necesidad de un dispositivo externo [38,39,40,41]. Además de las propiedades ópticas, también varían las propiedades eléctricas y magnéticas, lo cual puede ser usado a la hora de la caracterización de la muestra. [42]

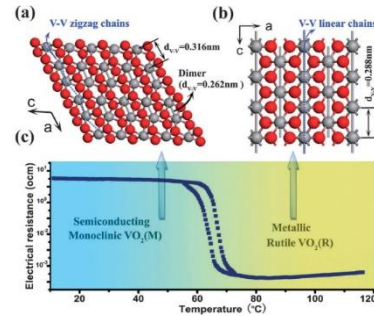


Figura 5- a) VO₂ monoclinico, b) VO₂ rutilo, c) variación de la resistencia eléctrica

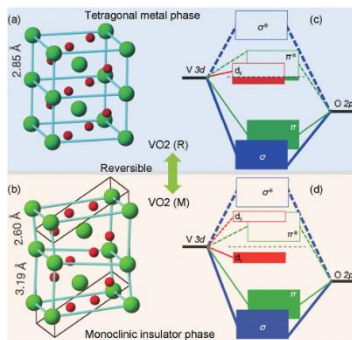


Fig. 6- a) VO₂ rutilo b) VO₂ monoclinico

Como se observa en la fig. 5, las cadenas de VO₂ (M) tienen una estructura en zig-zag, conformación que impide el solapamiento de los orbitales 3d del vanadio (fig. 6), originándose un gap entre la banda de conducción y la de valencia. En cambio, el VO₂ (R) presenta cadenas alineadas paralelamente, de manera que el solapamiento de orbitales sí es posible, confiriéndole características conductoras a esta fase del VO₂ [43,44]. Es importante aclarar que, aunque se hable de la transición de fase aislante a metálica, el VO₂ es un semiconductor con un E_g = 0,65 eV [45] a temperatura ambiente, motivo por el cual en la bibliografía se habla indistintamente de MIT o IMT [30,46] y de SMT [36,43] (*Semiconductor-to-metal Transition*).

Ambas fases del VO₂ están perfectamente caracterizadas a nivel cristalográfico. La fase aislante monoclinica (M), tiene un grupo espacial P2₁/c, con unas constantes cristalográficas a_M = 5.75 Å, b_M = 4.52 Å, c_M = 5.38 Å, β = 122.6° [47,48]. La fase metálica, con estructura tipo rutilo (R), tiene un grupo espacial P4₂/mnm, con las constantes a_R = b_R = 4.55 Å, c_R = 2.86 Å [49].

3.4.1- Fuerza conductora de la transición de fase

Desde hace varias décadas, existe un gran debate sobre la fuerza conductora de la MIT en el VO₂ [46,50]. El origen de este debate reside en que, a diferencia de otros materiales, en el VO₂, la MIT y la SPT están acopladas y concurren en tiempo, pudiendo ser, o no, una transición combinada [50]. Hay 2 modelos que intentan explicar este hecho: el modelo de Mott-Hubbard y el de Peierls.

El modelo de Mott-Hubbard defiende que la interacción electrón-electrón es lo suficientemente fuerte como para localizar todos los electrones, y formar, así, un aislante, como sucede a baja T^a. Estas interacciones electrónicas, relacionadas con la densidad de portadores -función de la T^a- hacen que se cree un gap entre orbitales con un mismo carácter, limitando, así, el comportamiento metálico [51,52,53]. Este modelo lo apoyan, entre otros, Zayed et al. [54], quienes, en sus cálculos, necesitaron considerar el potencial de Hubbard para reproducir las características electrónicas y ópticas. También, algunos fenómenos, como una anormal baja conductividad y otras propiedades inusuales de la fase metálica, apoyan esta teoría [46]. Además, hay 2 estructuras intermedias, otra monoclinica (M2), y una triclinica (T), que puede ser estabilizada a una T^a inferior a la de la SPT mediante dopantes o con estrés, con características aislantes pese a no estar dimerizada [55]. Por su parte, Basu et al. [56] confirmaron que la separación de los dímeros V-V en la dirección [100] es responsable de la transición de la fase M1 a la M2 a 330 K, pero no induce carácter metálico en el sistema; de una manera similar a lo demostrado por Slusar et al. [57], quienes obtuvieron evidencias experimentales de cadenas metálicas en la estructura monoclinica.

Por el otro lado, el modelo de Peierls postula que las distorsiones estructurales que sufre el VO₂ (dimerizaciones de los cristales monovalentes) al pasar de la fase rutilo a la monoclinica, son lo suficientemente grandes como para originar la formación de un gap y, con ello, inducir la fase aislante [52,53,58]. Este modelo es apoyado, por ejemplo, por Wentzcovitch et al. [59], quienes, con sus cálculos, establecieron que hay suficiente ganancia de energía como para explicar la MIT gracias al fortalecimiento de los enlaces V-V entre los orbitales d (cerca del nivel de Fermi). También, Feng et al. [60], mediante experimentos de efecto Hall, vieron que las fases monoclinica y rutilo muestran, respectivamente, conducción de tipo p y tipo n. Esto indica que el cambio de portador en la MIT se debe a la SPT, por lo que esta tendría un papel clave en la conducción a escala nanométrica.

Entre los estudios que defienden ambos modelos, destaca una corriente más reciente que defiende que el cambio de fase del VO₂ tiene una contribución de ambos modelos, es decir, intervienen en dicho proceso, tanto las distorsiones estructurales (modelo de Peierls) como la interacción electrónica (Modelo de Mott). Esto se conoce como el modelo sinérgico de Peierls-Mott [46].

Apoyando esta corriente que agrupa ambos modelos, encontramos los estudios de Baum et al. [62], cuyos resultados experimentales sugieren que la transición MIT se dividiría en 2 etapas: comenzaría con la expansión del enlace V-V con desplazamientos locales (ocasionados por las interacciones entre electrones, en concordancia con el modelo de Mott); y acabaría con unos reordenamientos por fuerzas cortantes (distorsiones apoyadas por Peierls). De este modo, describen una ruta estructural donde intervienen los 2 mecanismos. En esta línea, Guan et al. [63] afirman que el modelo de Peierls está presente, acompañado de cambios debidos a la disminución de las interacciones coulombicas entre electrones. Aunando todo esto, Weber et al. [64] definen el mecanismo como “una transición de Peierls asistida orbitalmente por una transición de Mott selectiva”, reflejando, así, la importancia de ambos procesos en el cambio de fase y tratando de explicar un proceso complejo a nivel electrónico y estructural de gran interés en el campo de la Física de la Materia Condensada.

3.5- Sistema V-O

Recientemente, se está dedicando un gran esfuerzo a la preparación de VO₂ (M) con una temperatura crítica más baja, es decir, más cercana a la temperatura ambiente y ser, así, realmente útil su aplicación en ventanas inteligentes [65,66]. Sin embargo, al tener el VO₂ un elevado número de estructuras de fase [36], como las citadas anteriormente, es también un gran desafío conseguir sintetizar VO₂ (M), nuestra fase de interés, mediante un método sencillo y altamente reproducible y en un estado adecuado para su aplicación en películas delgadas.

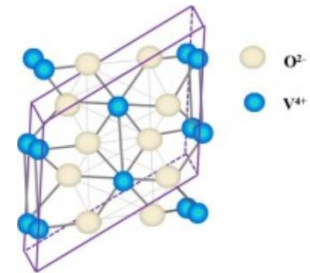


Figura 7- Estructura del VO₂ (M)

A la hora de la síntesis, es necesario controlar el potencial químico del oxígeno, el cual ha de mantenerse lo suficientemente bajo para evitar la formación de otros óxidos como el VO, V₂O₃, V₃O₅, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₇O₁₃, V₈O₁₅, VO₂, V₂O₅, V₃O₇..., algunos de los cuales también presentan una MIT con cambios en las propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y magnéticas. Sin embargo, el VO₂ es el compuesto más interesante del sistema V-O, ya que su T_c es la más cercana a la T^a ambiente. Al observar los compuestos del sistema V-O, se comprueba que, además de las valencias puras +2, +3, +4 y +5, hay dos series más de valencias mixtas en compuestos estables. Son las series V_nO_{2n-1} y V_nO_{2n+1}, conocidas como las series de Magnéli y de Wadsley, respectivamente, que conectan las tres fases más comunes, el V₂O₃, el VO₂ y el V₂O₅. [67-70]

De todos estos compuestos, el V₂O₅ es el más estable termodinámicamente, al ser la forma más oxidada [71]. A pesar de ello, el VO₂ también presenta una gran estabilidad, habiéndose demostrado que es capaz de permanecer en su fase monoclinica hasta 4 años, lo que supone 1,6*10³ ciclos de cambios de fase (M→R), elevándose este tiempo de estabilidad hasta los 27 años (10⁴ ciclos), si el recubrimiento termocrómico del vidrio presentase la siguiente estructura SiN_x/VO₂/SiN_x [72].

3.6- Modelización de la transmitancia

La transición de la fase monoclinica aislante a la fase rutilo metálica del VO₂ está acompañada de un cambio en las propiedades ópticas ^[42], ya que la fase monoclinica es transparente a la radiación IR mientras que la fase rutilo no transmite esta radiación ^[40,41]. Los espectros de transmitancia a alta y baja temperatura se pueden modelizar mediante el empleo de diferentes osciladores matemáticos, los cuales permiten determinar las constantes ópticas y eléctricas a partir de las magnitudes elipsométricas Ψ y Δ ^[73]. Dichos modelos son:

- Modelo de Tauc-Lorentz: analiza el comportamiento de la muestra cuando presenta un carácter dieléctrico (no tiene comportamiento metálico), al estar los electrones ligados. Fue propuesto por Jellison y Modine ^[74] a partir de la densidad de estados de Tauc y el modelo de osciladores de Lorentz. Este modelo permite describir la función dieléctrica cuando el VO₂ se encuentra en la fase monoclinica aislante. El empleo de este modelo para el ajuste de las variables elipsométricas permite la determinación de la amplitud y anchura del oscilador, el pico de energía, el band gap y la constante dieléctrica a partir de los datos experimentales ^[75,76,77].
- Modelo del oscilador Gaussiano: este modelo mejora la descripción de las señales elipsométricas en el rango infrarrojo y del visible, donde, en este último, las propiedades ópticas del VO₂ permanecen prácticamente constantes durante la transición metal-aislante. Es empleado junto con el de Tauc-Lorentz para la determinación de la constante dieléctrica en un amplio rango espectral para materiales no metálicos. Los parámetros de ajuste de este oscilador son la amplitud, la anchura y el pico de energía ^[76,78].
- Modelo del oscilador de Drude: este modelo es característico de los compuestos metálicos puesto que da cuenta de la oscilación de los portadores libres y, por ende, empieza a ser de utilidad con el comienzo de la caída de la transmitancia, fenómeno producido por la transición de la fase aislante a la metálica. Este modelo está basado en la teoría cinética de los electrones en los metales, debido a la presencia de estos portadores libres. Al existir el fenómeno de conducción, este modelo permitirá determinar la resistividad eléctrica, relacionada con el número de portadores libres ^[76,78,79].

Con todo esto, puede establecerse que, cuando la temperatura de la muestra es inferior a la T_c del VO₂, los modelos de interés son el del oscilador Gaussiano y el de Tauc-Lorentz, puesto que el compuesto se encuentra en una fase aislante; mientras que, cuando la temperatura se acerca a la T_c o es superior a ella, empiezan a ganar cada vez más importancia los osciladores del modelo de Drude, ya que considera, como se ha dicho, las oscilaciones de los electrones libres.

Las ecuaciones de estos modelos se encuentran en el anexo I.

4- Finalidad del proyecto

El presente Trabajo de Fin de Máster persigue como objetivo general la síntesis y caracterización de películas delgadas de VO₂ (M) y su evaluación del efecto termocrómico para su posterior aplicación en ventanas inteligentes termocrómicas, siendo este uno de los compuestos que ha despertado un mayor interés en el campo de la Física de la Materia Condensada, gracias a que presenta una transición metal-aislante acompañada de un cambio de fase estructural.

Este objetivo principal, sobre el que versa este novedoso proyecto de investigación científica, puede dividirse en varios subobjetivos, enumerados a continuación, que han ayudado a la realización y consecución de la finalidad principal de este Trabajo de Fin de Máster:

- 1) Realizar una amplia y extensa revisión bibliográfica que le aporte una importante base de conocimiento, y que sirva para justificar todas y cada una de las decisiones tomadas en la parte experimental, ya que la actual situación ha impedido la obtención del número de muestras deseadas para la realización del TFM.
- 2) Diseñar un método y procedimiento sencillos y altamente reproducibles de preparación de películas delgadas de VO₂ con comportamiento termocrómico.
- 3) Realizar la modelización espectrofotométrica y elipsométrica de las películas elaboradas para su posterior caracterización y determinación de las diferentes constantes ópticas.
- 4) Estudiar los parámetros, denominados transmitancia lumínica y modulación solar, que permiten cuantificar y establecer la calidad y el grado del efecto termocrómico de las películas preparadas para su posible aplicación en ventanas inteligentes.
- 5) Analizar, gracias a la simulación de los espectros, cómo el espesor de la película afecta a la transmitancia luminosa y a la capacidad de modulación solar.

De esta manera, este Trabajo de Fin de Máster se integra dentro de una de las líneas de investigación, recientemente comenzada, del Grupo de Investigación de Magnetismo y Óptica Aplicados del Departamento de Física de la Materia Condensada, intentando establecer un punto de partida en las investigaciones en este área que culminen con la elaboración y propuesta de un sistema de películas delgadas plenamente aplicable, innovador y de gran interés, no solo a nivel científico, sino también tecnológico, para la obtención real de ventanas inteligentes termocrómicas.

5-Material y métodos

5.1- Síntesis sol-gel

Las ventanas inteligentes termocrómicas precisan, como ya se ha comentado anteriormente, de un recubrimiento de VO₂ ^[28], el cual consiste en una película delgada de este material depositada sobre el vidrio de la ventana. Este tipo de morfología es la más adecuada por un doble motivo:

- Soporta, mejor que otros tipos de morfologías, tales como nanotúbulos, nanorods... las tensiones durante el cambio de fase.
- Permite un recubrimiento continuo de toda la superficie de la ventana, lo que se traduce en una mejor capacidad de aislamiento térmico.

De esta manera, se considera película delgada a toda aquella lámina de material cuyo espesor está comprendido entre los pocos nanómetros y los 5-10 micrómetros ^[80]. Si el espesor es del orden de los nanómetros, reciben, también, el nombre de nanoláminas o nanopelículas.

Hasta la actualidad, estas películas delgadas de VO₂ (M) se han sintetizado mediante diferentes métodos o técnicas, los cuales pueden clasificarse en dos grupos: métodos físicos y métodos químicos. Por un lado, entre los métodos físicos, se han utilizado, para la síntesis de películas delgadas de VO₂, la deposición en capas atómicas (ALD) ^[81], la dispersión mediante magnetron (magnetron-sputtering) ^[82] y la deposición mediante pulsos láser ^[83], entre otros. Por el otro lado, entre los métodos químicos empleados destacan la deposición química en fase vapor ^[84], los métodos solvotermales ^[85], los métodos hidrotermales ^[86] y los métodos sol-gel ^[87].

De todos los posibles métodos para la síntesis de películas delgadas VO₂ (M), se ha recurrido, en este caso, al empleo de una síntesis sol-gel, por las ventajas que presenta frente al resto de métodos, lo que la convierten en una de las rutas más habituales ^[88]. Este tipo de síntesis suele ir acompañado de técnicas de deposición rápida como el dip y el spin-coating ^[88,89].

El proceso sol-gel es una técnica química húmeda que permite la síntesis de materiales a partir de una solución que contiene unos precursores coloidales ^[90,91]. La idea de dicho proceso consiste en crear una red de óxidos mediante una reacción de polimerización de los precursores disueltos, que, por lo general, se corresponden a sales inorgánicas o alcóxidos metálicos, en un solvente acuoso u orgánico ^[90,92]. Estos precursores se hidrolizan y condensan formando un polímero inorgánico que consta de enlaces metal-oxígeno-metal. ^[92] A medida que progresa la polimerización, el tamaño de los agregados crece, debido a la formación de más enlaces, hasta que el sol viscoso da lugar un sólido elástico, el gel.

Esta técnica ha sido muy utilizada para sintetizar películas delgadas de VO₂, especialmente las dopadas con otros metales, ya que permite un control muy ajustado en la composición, incluso con pequeñas cantidades ^[90,93,94]; pero no presenta solamente esta ventaja frente al resto de técnicas, ya que, también, puede utilizarse para sustratos grandes y con formas complejas, puede realizarse a gran escala, la materia prima no necesita ser pretratada, es una técnica de bajo coste, su equipamiento es muy simple, permite la deposición sobre sustratos rígidos y flexibles... ^[93-95]. Sin embargo, este método presenta el inconveniente de que precisa de un tratamiento térmico a alta temperatura. Además, en el caso de la síntesis sol-gel de VO₂ (M), los alcóxidos de vanadio, posibles precursores, como, por ejemplo, el VO(OC₃H₇)₃, el VO(i-OC₂H₅)₃ y el V(C₅H₇O₂)₃, tienen un elevado coste ^[93]. El primero de estos tres compuestos, el alcóxido isopropóxido de oxivanadio, VO(OC₃H₇)₃, fue el primer alcóxido utilizado para la obtención de películas de VO₂ mediante síntesis sol-gel en 1983 por Greenberg et al ^[96].

Para el desarrollo del presente TFM, el proceso de síntesis de las películas de VO₂ con efecto termocrómico se ha dividido en tres etapas bien diferenciadas. La primera de ellas ha consistido en la síntesis de un sol de vanadio; a continuación, se ha procedido a la preparación de las películas sobre un sustrato y, por último, se ha realizado un tratamiento térmico, constituido por una oxidación y una posterior reducción, que nos permitieran obtener la fase monoclinica de interés.

5.1.1- Síntesis del sol

Uno de los objetivos ya citados es el diseño de un método de síntesis altamente reproducible y aplicable a una escala superior. Para ello, un requisito clave es que sea un método económico. Por ello, se han realizado esfuerzos en sintetizar películas de VO₂ (M) a partir de otros precursores de vanadio ^[93]. De este modo, se han obtenido soles de vanadio utilizando como precursor polvos de pentóxido de vanadio (V₂O₅) ^[91] y, más recientemente, el vanadil acetilacetato, VO(acac)₂ ^[93,97].

El VO(acac)₂, en comparación con otros precursores de vanadio, presenta ciertas ventajas, lo que hace que sea un precursor muy a tener en cuenta. En primer lugar, presenta una gran estabilidad, lo que le origina resistencia frente a la precipitación y a una hidrólisis excesiva, la valencia del vanadio es 4+, tiene un bajo coste y, además, carece prácticamente de toxicidad ^[98,99]. Además, la presencia de los grupos acetato permite controlar y regular el proceso de policondensación.

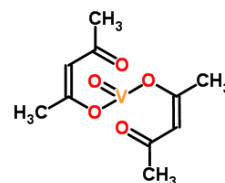


Figura 8- Estructura del VO(acac)₂

A menudo, en la preparación de películas delgadas mediante síntesis sol-gel, los soles, además del precursor y el solvente, suelen llevar un compuesto que sea capaz de mejorar la calidad de la película. Dicho compuesto, además, debe cumplir tres características esenciales:

- Estabilizar las partículas del precursor en el sol
- Prevenir las aglomeraciones de partículas en el sol
- Proteger al precursor frente a alteraciones, sobre todo en largos periodos de tiempo ^[94].

De entre todos los posibles compuestos podrían realizar esta función, como el polioximetileno, el polivinil alcohol, el ácido poliacrílico... el único que cumple las 3 condiciones ya expuestas, en el caso de las películas delgada de VO₂, es la poli(vinilpirrolidona), PVP ^[94,100].

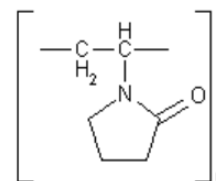


Figura 9- Estructura cíclica del PVP

Además de lo ya expuesto, se ha demostrado recientemente que la adición de PVP es de especial interés por un doble motivo. El primero de ellos, y el más conocido, es el hecho de que actúa como promotor en la formación de películas, mejorando la mojabilidad del sol sobre el sustrato, lo que originaría películas libres de grietas y con un aspecto uniforme ^[101,102]. El segundo motivo reside en un estudio mucho más reciente de Kang et al. ^[100], en el que observaron que, además de ayudar en la formación de películas, también actúa como facilitador en la formación de la fase monoclinica del VO₂. Ellos defienden que el efecto del PVP en la formación de VO₂ (M) es atribuido tanto a las interacciones atómicas entre el PVP y los grupos VO₂⁺ provenientes del VO(acac)₂ como a la coincidencia de la temperatura de cristalización del VO₂ con la temperatura de degradación del PVP, lo que modificaría la atmósfera debido a la liberación de CO₂; mientras que su efecto como promotor en la formación de películas es debido al entrelazado de sus grupos funcionales negativos con los VO₂⁺ en la película de gel formada, lo que contribuye a mejorar la calidad de la película.

En nuestro caso particular y en base a lo comentado anteriormente, se ha preparado un sol de vanadio 0,125 M en metanol, usando VO(acac)₂ como precursor y añadiendo PVP. Este valor de concentración es el más común y se considera el óptimo en la preparación de soles de vanadio destinado a la síntesis de VO₂ (M), ya sea partiendo de este mismo precursor o de cualquier otro ^[97,103].

Para ello, se han tomado 1,06 gramos de VO(acac)₂ (de la empresa *Acros Organics* y con una pureza del 99%), y han sido disueltos en un volumen de 10 mililitros de metanol (de la empresa *Panreac*) (el volumen necesario de metanol para obtener la concentración deseada es de 32 mL). Tras ello, la solución se somete a 2,5 minutos de ultrasonidos de alta potencia (fig. 10) con el fin de intentar asegurar una buena homogeneización y evitar la formación de agregados de gran tamaño. A continuación, se añaden 0,15mL de agua a pH=1 y se somete a 1 minuto adicional de ultrasonidos, para una dosis total de energía ultrasonora recibida de 4,3 kJ.

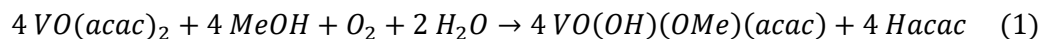


Figura 10- Aplicación de ultrasonidos de alta potencia al precursor de VO₂

A continuación, se procede a la adición de 0,26 gramos de PVP K90 (de *Acros Organics*), con peso molecular promedio 1300000, y, por último, y bajo agitación mecánica, se añaden, gota a gota, los 22 mL restantes de metanol. El sol se deja en agitación una hora más para asegurar la homogeneización de todos los componentes y una hidrólisis completa. Una vez ya se ha llevado a cabo la síntesis del sol de vanadio, es necesario dejarlo madurar durante unas semanas a temperatura ambiente para una correcta estabilización de sus componentes y para que adquiriera la viscosidad adecuada para un correcto mojado. Esta maduración consiste en el crecimiento de los agregados hasta un tamaño adecuado pero limitado, evitando, así, la gelificación o floculación, de modo que el sol, fase de interés, sea estable por un largo tiempo, sin que dé lugar al gel. Nuestros estudios indican que es preciso un cierto grado de maduración del sol precursor para que, una vez tratada térmicamente, la película alcance la fase monoclinica, que no se obtiene en el caso de no existir este periodo. La maduración puede observarse, también, gracias al cambio de color, que experimenta el sol, ya que inicialmente, como se observa en la figura 10, presenta un color azul verdoso, mientras que, tras haber madurado, su color es marrón.

Este método de síntesis presenta dos inconvenientes, por lo que se estudia el modo de solventarlos para hacer de esta síntesis un método fácilmente escalable:

- El primer problema reside en que se ha demostrado, con evidencias espectrofotométricas, que en una solución de metanol, medio utilizado para esta síntesis, el $VO(acac)_2$ es oxidado por el oxígeno atmosférico dando lugar a un compuesto con valencia 5+, el vanadio(V) hidroxometoxooxo(pentano-2,4-dionato) ^[104]. Esto hace que sea necesario un proceso posterior de reducción que nos permita obtener la valencia 4+. La reacción por la cual se oxida el $VO(acac)_2$ en metanol es la siguiente:



En concordancia con esto, en otros experimentos llevados a cabo por el grupo de investigación, se ha observado, mediante XPS, que en una lámina recién sintetizada, el 70% aproximadamente corresponde a V^{5+} ; de hecho, el cambio de color no es más que una consecuencia de un cambio en el estado de oxidación del vanadio.

- El segundo y principal inconveniente es debido a que es necesario un envejecimiento o maduración del sol durante más de dos semanas para ser útil ^[97,105]. Por este motivo, se están estudiando alternativas a ese proceso que permitan reducir el tiempo de maduración. Por ejemplo, Yu et al., han conseguido reducir este tiempo de maduración a una semana realizando un reflujo termal a 80°C ^[106]. Bien es cierto, que un elevado tiempo de maduración, lo cual puede ser un inconveniente en diversas circunstancias y situaciones, también se traduce en que el sol, una vez haya madurado, tendrá una mayor vida útil, lo cual es algo positivo, puesto que dicho sol será estable y permitirá la elaboración de nanoláminas de VO_2 durante un mayor periodo de tiempo.

5.1.2- Preparación de las películas delgadas

Una vez el sol ha madurado, ya puede procederse a la preparación de las películas delgadas. Este procedimiento se ha llevado a cabo mediante la técnica de dip coating, utilizando, para ello, un dip coater. En esta técnica de síntesis de películas, el sustrato es sumergido y retirado del sol a una velocidad controlada. Las etapas de este proceso pueden ser enumeradas de la siguiente manera: inmersión, start-up, deposición, evaporación y drenaje ^[92].

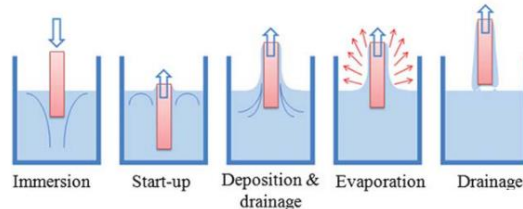


Figura 11- Fases de la técnica dip-coating

En la fase de inmersión, el sustrato se introduce en el sol. Una vez sumergido, permanece en reposo durante un breve periodo de tiempo, denominado periodo de permanencia, necesario para que se produzcan las suficientes interacciones entre el sol y el sustrato. Una vez se ha iniciado la extracción del sustrato a velocidad constante, momento denominado start-up, comienzan las fases de deposición y drenaje, ya que una capa del sol es arrastrada junto con el sustrato (deposición de la película), mientras el exceso de líquido drena hasta la superficie. Cuando el sustrato, o parte de él, ya se encuentra fuera del sol, el solvente se evapora de la capa, produciéndose la formación de la película. El proceso de drenaje durará hasta que todo el sustrato haya terminado de abandonar el recipiente con el sol. El sol que haya quedado depositado sobre el sustrato, tras haber drenado el fluido sobrante y haberse evaporado el exceso de solvente, gelificará sobre la superficie del sustrato gracias a las interacciones entre las moléculas del precursor, quedando adherido a él ^[107].

Con objeto de acelerar el proceso de evaporación y, por ende, la gelificación, la muestra puede someterse a un secado térmico que ayude a consolidar la película y fortalecer la posterior estructura cristalina. Para ello, la muestra se introduce en una estufa a una temperatura entre 50°C y 200°C, temperatura hasta la que es estable el VO₂ ^[108], ya que a temperaturas superiores comienzan a producirse fenómenos de oxidación que alterarían y modificarían la película ^[109].

Para el desarrollo del TFM, se han preparado 3 tipos de muestras diferentes, mediante dip-coating, sobre un sustrato de vidrio Borofloat con unas dimensiones de 50x15x1 mm. Cada muestra está constituida por varias capas (5 o 10 capas, ya que esta ha sido una variable de estudio), elaborada cada una de ellas en una inmersión con una velocidad de extracción de 100 mm/min. Entre capa y capa, la muestra se ha introducido en una estufa durante 30 minutos a una temperatura de 70 o 150°C, para asegurar la evaporación del metanol y ayudar a la consolidación del gel depositado que forma esa capa, siendo esta la otra variable de estudio en este trabajo de investigación. La operación se ha repetido sucesivamente hasta alcanzar el número de capas deseado.

5.1.3- Tratamientos térmicos

Esta última etapa consta de dos procesos diferentes, una oxidación y una reducción, que nos permiten obtener las películas, con un espesor del orden de los nanómetros, de dióxido de vanadio monoclinico, VO₂ (M). Este tratamiento térmico, además de para lograr nuestra fase de interés, es, también, necesario por un doble motivo:

- 1) Consolidación de la película delgada y eliminación de residuos (H₂O, CO₂...).
- 2) Densificación de la capa de gel. Este fenómeno se produce gracias a que la degradación y eliminación del PVP y de otras posibles moléculas orgánicas presentes en la película delgada, sucede a una temperatura inferior a la del tratamiento térmico ^[100]. De esta manera, los huecos ocupados inicialmente por estas moléculas son liberados, lo cual tiene un efecto tremendamente positivo en las películas de VO₂ (M), ya que hace que mejore la transmitancia a través de la muestra.

5.1.3.1- Oxidación térmica

En primer lugar, se ha realizado una oxidación térmica cuyo objetivo fundamental es la eliminación de residuos orgánicos en forma de CO₂, los cuales no son de interés para nuestra aplicación puesto que no contribuyen al efecto termocrómico, y que, de no ser eliminados, harán que la muestra presente un aspecto negro debido a la carbonización de dichos residuos, limitando la transmitancia y, por ello, su posible aplicación en ventanas inteligentes. Esta oxidación también ayuda a la consolidación de la película delgada y la densificación parcial de la muestra. Además, permite llevar todo el vanadio a su mayor estado de oxidación, V⁵⁺, independientemente de cuál sea antes de este proceso (V⁴⁺ o V⁵⁺) y la forma en la que se encuentre.

Esta oxidación se ha realizado en un horno tubular horizontal llevando la muestra hasta una temperatura de 500°C, en la que se ha mantenido durante 30 minutos para asegurar una oxidación completa. Tras pasar dicho periodo de tiempo, se ha dejado enfriar hasta temperatura ambiente.

5.1.3.2- Reducción térmica programada

Las muestras de vanadio oxidadas con valencia 5+ han de ser reducidas hasta V⁴⁺, correspondiente a la valencia del VO₂. Dicha reducción se ha realizado mediante una TPR (por sus siglas en inglés, *Temperature Programmed Reduction*) o Reducción Térmica Programada. En esta técnica, la muestra se mantiene en un flujo de un gas o mezcla de gases reductores, normalmente de hidrógeno diluido en un inerte, como puede ser el nitrógeno, helio, argón... ^[110,111], aunque también puede utilizarse un flujo de otro gas reductor, como puede ser el NH₃ ^[112]. Incluso hay autores que consiguen reducir las muestras, obteniendo resultados positivos, en una atmósfera de N₂, por el propio efecto reductor que tiene la temperatura de por sí ^[97]. Mientras la muestra se ve sometida a dicha corriente gaseosa, se produce un aumento de la temperatura a velocidad constante.

Mediante el uso de otros equipos, tales como un espectrómetro de masas, pueden controlarse las especies que componen la corriente gaseosa de salida en cada momento y, en base a ello, estimar la T^a óptima de reducción y determinar los compuestos producidos durante dicho proceso.

Estos experimentos de reducción han sido realizados en el laboratorio 711 del CASEM (Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos), asociado al grupo de Estructura y Química de Nanomateriales de la Universidad de Cádiz; a diferencia del resto de experimentos que se han realizado en los laboratorios del Departamento de Física de la Materia Condensada de la UCA. En estos experimentos, se ha empleado un horno tubular vertical, en cuyo interior, se introduce un reactor, como el de la fig. 13, en el que se encuentra la muestra a reducir y por el que circularía la corriente gaseosa.

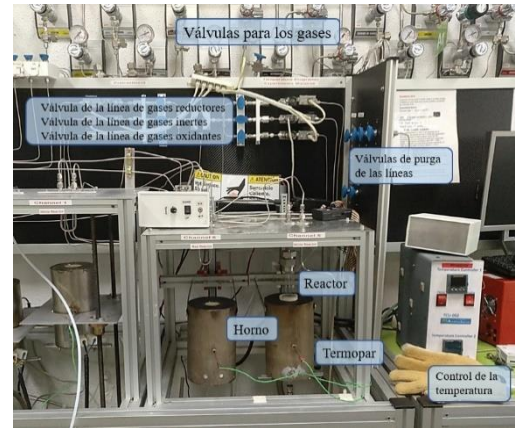


Figura 12- Sistema para la RTP

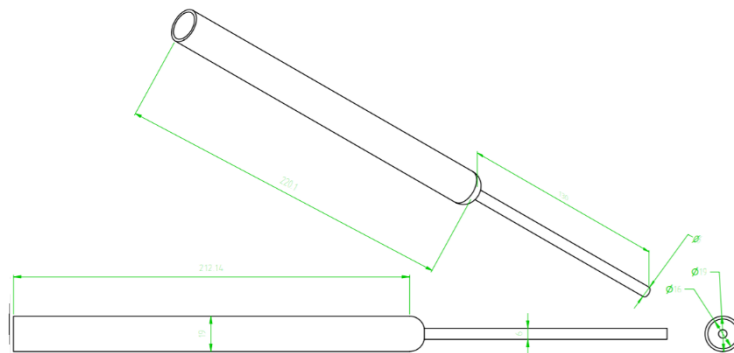


Figura 13- Esquema del reactor

Previo al paso de la corriente gaseosa reductora, es necesaria la circulación, por todo el sistema de conductos, de una corriente de gas inerte, la cual es la encargada de arrastrar y, por tanto, eliminar cualquier posible gas oxidante. Esto hecho tiene un doble motivo. El primero de ellos reside en que, en el caso de no tener una atmósfera completamente reductora, la reducción no se realizaría de una manera correcta, por lo que los resultados obtenidos no se corresponderían con los reales. El segundo de ellos consiste en que, a alta temperatura, podría darse una reacción altamente exotérmica entre el hidrógeno y el oxígeno con consecuencias fatales, luego es estrictamente necesario que todo el conducto por el que circula un flujo de gases reductores esté bien aislado del exterior y libre de todo compuesto con propiedades oxidantes.

Una vez se tiene la certeza de esto, se introduce ya la corriente reductora que se empleará para el experimento, aunque sin empezar a calentar, ya que será necesario que se alcance el estado estacionario. Cuando ya se ha alcanzado este estado, se inicia el aumento lineal de la temperatura.

En nuestro caso, los experimentos han sido realizados en una atmósfera reductora de H₂/Ar al 5%, con una velocidad de calentamiento lineal de 5°C/min hasta alcanzar la temperatura de 500°C, la cual se ha mantenido durante 30 minutos y, posteriormente, se ha dejado enfriar hasta temperatura ambiente, manteniendo siempre la atmósfera reductora hasta que la temperatura en el reactor era inferior a los 100°C, evitando, de este modo, que durante el enfriamiento la muestra sufriera algún proceso oxidativo.

5.1.4- Muestras preparadas

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, se han preparado 3 muestras diferentes en las que se ha estudiado el efecto de la temperatura de secado en la estufa y el efecto del número de capas, con el fin de optimizar el proceso de preparación de láminas de VO₂, tal y como ya se ha expuesto.

En la tabla 1 se muestran las condiciones de preparación de las 3 muestras empleadas para la realización del presente Trabajo de Fin de Máster.

	<i>Concentración del sol</i>	<i>Nº de capas</i>	<i>Tª secado</i>	<i>Tª Oxidación</i>	<i>Tª Reducción</i>
<i>Muestra A</i>	0,125 M	5	150°C	500°C	500°C
<i>Muestra B</i>	0,125 M	10	150°C	500°C	500°C
<i>Muestra C</i>	0,125 M	5	70°C	500°C	500°C

Tabla 1- Características de las muestras preparadas

Las muestras A y C, una vez habían sido caracterizadas, se sometieron a un proceso de lavado, el cual ha consistido en mantener la muestra en agua desionizada durante treinta minutos mientras era sometida a agitación por ultrasonidos. Este lavado, completamente innovador y del que no hay constancia bibliográfica, pretende optimizar y ser un paso extra que permita obtener películas de una mayor calidad, eliminando parte del material que permanezca en la película y no tenga efecto termocrómico, además de cualquier posible resto que haya depositado sobre su superficie.

5.2- Caracterización óptica

5.2.1- Medidas espectrofotométricas

Para la caracterización y determinación del efecto termocrómico, es necesario conocer la transmitancia de la muestra a una temperatura por debajo de su T_c, 68°C en el caso del VO₂, en la que se encuentre en su fase monoclinica aislante y, también, por encima de su T_c, cuando presente una estructura tipo rutilo con carácter metálico; además, es necesario analizar cómo es la variación de la transmitancia mientras la transformación tiene lugar. El intervalo de temperaturas en el que se han tomado medidas de la transmitancia va desde los 25°C hasta los 90°C.

Para la obtención de las medidas de la transmitancia se ha empleado un espectrofotómetro modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR de la compañía Agilent Technologies (fig. 14). Se han realizado dos tipos de medidas espectrofotométricas diferentes de la transmitancia para la caracterización de las muestras:

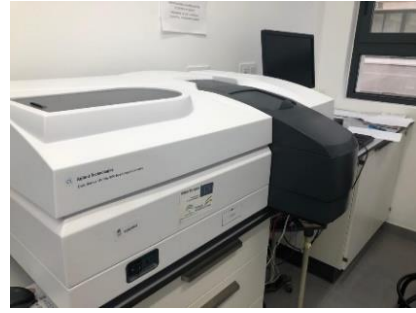


Figura 14- Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR

- Por un lado, se ha medido la cinética del cambio de transmitancia en el NIR durante la transformación de fase. Estas medidas consisten en determinar la variación de la transmitancia a una longitud de onda determinada conforme aumenta y disminuye la temperatura de la muestra a velocidad constante (2000 nm es el valor de longitud de onda utilizado como referencia para estas medidas) ^[111,113]. Estas medidas cinéticas se han realizado a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 y 10°C/min.
- Y por el otro lado, se han registrado los espectros completos de transmitancia en el intervalo 210-2500 nm (UV-Vis-NIR) a diferentes temperaturas, manteniéndola constante, en el rango comprendido entre 25°C y 90°C.

Para poder realizar estas medidas se ha diseñado y construido un accesorio (fig. 15) que permita el estudio del efecto termocrómico habilitando la posibilidad de calentar la muestra *in situ* durante la medida desde Tª ambiente, tomando como referencia 25°C, hasta 90°C. De esta manera, se han conseguido medir los espectros a baja temperatura y alta temperatura, así como la cinética del cambio de transmitancia durante el proceso.

El calentamiento, a velocidad constante, se ha podido realizar gracias a un dispositivo basado en una placa Arduino y programado en LabView, que controla la temperatura inicial, la final y la velocidad de calentamiento de la muestra. Dicho dispositivo está conectado al soporte sobre el que se colocan las muestras de VO₂, por lo que el calentamiento, gracias a la presencia de una resistencia, no se produce directamente sobre el sustrato con la película, sino sobre el portamuestras del espectrofotómetro en el que esta se situa, transmitiéndose el calor mediante conducción. El dispositivo cuenta con un pequeño ventilador acoplado, controlado también por el mismo programa, que ayuda a la regulación de la temperatura, sobre todo durante el enfriamiento, y favorece su uniformidad en la película delgada de VO₂ (M).



Figura 15- Soporte con el sistema de calentamiento de las muestras

Como es sabido, parte de ese calor generado se pierde por fenómenos de convección, por lo que no todo el calor se transmite del soporte a la muestra con la película y, por ello, las temperaturas de la muestra y del soporte no son exactamente las mismas. Por este motivo, ha sido necesaria la realización de una calibración previa que nos permitiera relacionar la temperatura del soporte con la de la muestra y, de este modo, conocer la temperatura real de la película de VO₂.

Para la citada calibración, además de conectar el termopar al soporte que se calienta directamente para conocer la temperatura de este, se ha conectado otro termopar a un sustrato de vidrio Borofloat exactamente igual que el utilizado para las nanoláminas de VO₂, el cual sí nos da la lectura de la temperatura del sustrato. De esta manera, se logra conocer simultáneamente tanto la temperatura del soporte del espectrofotómetro que es calentado como la temperatura real del sustrato, es decir, la temperatura a la que se encontraría la película de VO₂. De este modo, se han realizado registros temperatura-tiempo a las dos velocidades utilizadas (5 y 10°C/min), tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Las figura 16 presenta las rectas y los ajustes de la curva de calentamiento y enfriamiento para el soporte, por un lado, y para la muestra, por el otro.

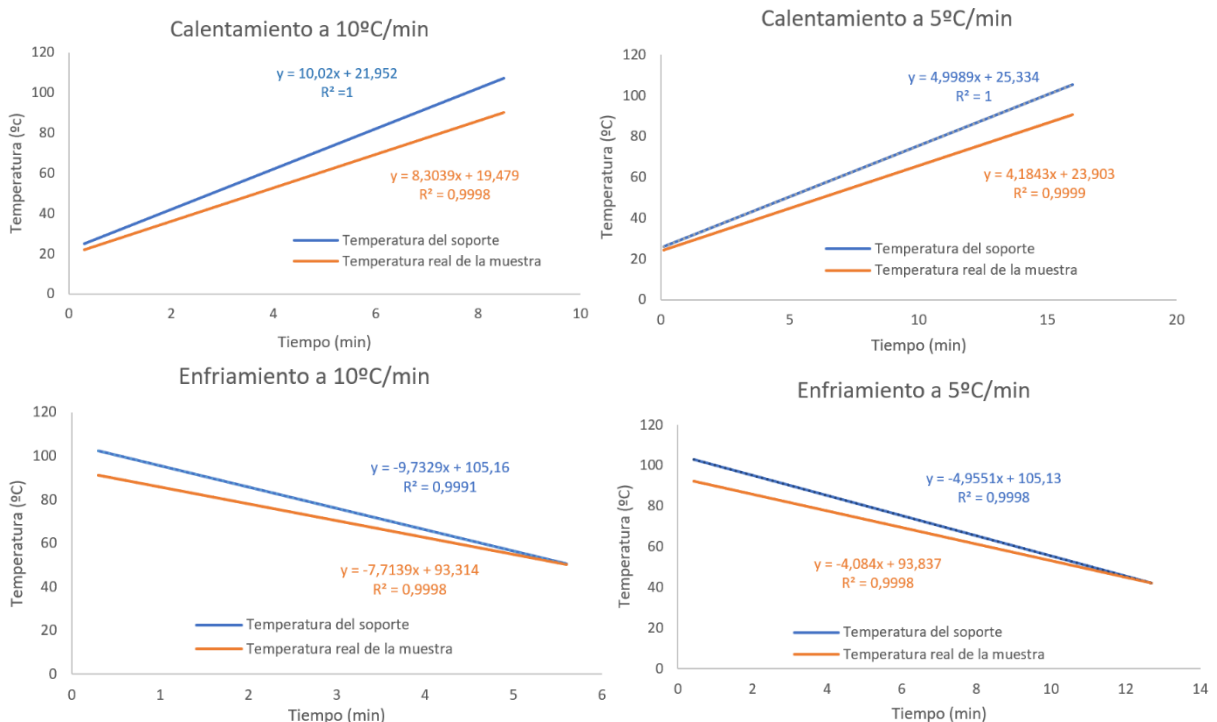


Figura 16- Rectas de calibrado de las curvas de enfriamiento y calentamiento a 5 y 10°C/min

Estas rectas de calibrado muestran una gran linealidad en las curvas de calentamiento y enfriamiento (valor de R^2 superior a 0.999), observándose la desviación ya comentada entre la temperatura real de calentamiento/enfriamiento de la muestra y la programada (temperatura de calentamiento/enfriamiento del soporte), la cual es muy similar en todos los casos (en torno al 20%). La linealidad permanece durante un mayor tiempo y, por ende, temperaturas, en el caso del calentamiento, ya que no se dispone de un dispositivo que asegure el enfriamiento a velocidad constante hasta T^a ambiente, sucediendo esto, únicamente, en el primer tramo.

A partir de estas medidas se obtienen otras rectas que relacionan directamente la temperatura del soporte con la temperatura a la que se encuentra la muestra en cada momento, como puede observarse en la figura 17.

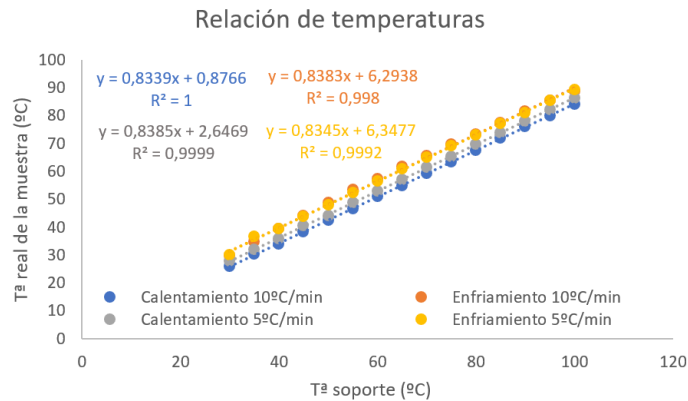


Figura 17- Correlación de la temperatura del soporte con la temperatura real de la muestra

Puede observarse que la correlación es muy similar en todos los casos (0,83-0,84), independientemente de la velocidad y de si la temperatura va en aumento o en disminución, lo que indica que el proceso de transferencia de calor es igual de efectivo cualesquiera que sean las condiciones. Probablemente, este hecho se vea favorecido por el ventilador incorporado.

5.2.2- Medidas elipsométricas

Para un estudio en mayor profundidad y una mejor caracterización de las muestras, también se ha procedido a la realización de mediciones elipsométricas, para lo que se ha empleado un elipsómetro Woollam V-Vase (fig. 18) y el software WVASE. La elipsometría ha ganado en los últimos años una mayor importancia en el estudio de las propiedades ópticas del dióxido de vanadio



Figura 18- Elipsómetro Woollam V-Vase

[114], ya que permite conocer la variación de la función dieléctrica con la temperatura en un amplio rango espectral [115,116] y, en base a ella, determinar otros parámetros, permitiendo un conocimiento más detallado de la transición MIT en el VO₂.

Las medidas de los ángulos elipsométricos ψ y Δ se han realizado en el rango espectral de los 300 a los 2500 nm, que comprenden parte del ultravioleta, la radiación visible y el infrarrojo cercano (UV-Visn-NIR). Dichas medidas se han realizado a tres ángulos de incidencia diferentes, 50°, 60° y 70°, situados por debajo y por encima del ángulo de Brewster del sustrato, ángulo de referencia al trabajar en elipsometría, ya que es el ángulo de incidencia que proporciona un haz reflejado totalmente polarizado [117].

Con el fin de evitar la indeseable luz incoherente procedente de la reflexión originada por la película de la cara posterior a la de incidencia del haz proveniente del elipsómetro, ésta es rayada, creando una superficie opaca e irregular, que permite, únicamente, la detección del haz de luz polarizada reflejado en la película de la cara de incidencia directa. Por este motivo, a partir de las señales de los ángulos elipsométricos, se ha construido un modelo elipsométrico constituido por una única película de VO₂ + sustrato (vidrio Borofloat). Para el sustrato de vidrio se han utilizado las constantes ópticas obtenidas previamente en la caracterización del sustrato sin película.

Con objeto de aumentar el número de datos experimentales incluidos en el ajuste, el software WVASE permite añadir datos procedentes de experimentos de espectrofotometría de transmisión. Para ello, se han incluido los experimentos de transmisión realizados a temperatura ambiente con el espectrofotómetro Cary 5000, usando un modelo óptico, en este caso, película delgada de VO₂ + sustrato + película delgada de VO₂, el cual responde a la morfología de la muestra real sobre la que se midió la transmitancia. De esta manera, se ha logrado simular y conocer el comportamiento de las muestras preparadas, habiendo evitado el efecto de la luz incoherente proveniente de la película sobre la que no incide directamente el haz.

A diferencia del espectrofotómetro, el elipsómetro no consta de ningún complemento que permita calentar la muestra. Por este motivo, solo se han obtenido valores de los ángulos elipsométricos, Ψ y Δ , a temperatura ambiente. Sin embargo, a partir de la modelización del espectro de transmitancia a esta temperatura, para la que sí conocemos los valores de las señales elipsométricas, el software nos permite modelizar el espectro de transmitancia a una temperatura ligeramente superior (por la similitud que hay entre ellos) a partir de los datos obtenidos con el espectrofotómetro. De esta manera, se ha logrado conocer el valor de diferentes parámetros ópticos y eléctricos a temperaturas superiores a la ambiente sin la necesidad de haber obtenido las señales elipsométricas a dichas temperaturas.

5.3- Transmitancia lumínica y modulación solar

Entre las cuestiones relacionadas con las ventanas termocrómicas basadas en el VO₂, su comportamiento óptico es el más importante, ya que determina directamente la eficiencia en la conservación de energía [27]. Las propiedades ópticas de estas ventanas están principalmente caracterizadas en términos de transmitancia luminosa, T_{lum} , y la modulación de la energía solar, ΔT_{sol} [34], los cuales son definidos a continuación:

- Transmitancia luminosa, T_{lum} : propiedad fotométrica que cuantifica la cantidad de luz visible transmitida por un medio, por lo que se utiliza como indicador de la luminosidad. Se mide en el rango del visible, es decir, de los 380 a los 780 nm de longitud de onda.

$$T_{lum} = \frac{\int_{380}^{780} T(\lambda) * \Phi_{lum}(\lambda) * d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_{lum}(\lambda) * d\lambda} \quad (2)$$

Donde $T(\lambda)$ es la transmitancia para cada valor de longitud de onda y $\Phi_{lum}(\lambda)$ es la función de eficiencia luminosa estándar para la visión [46] o la sensibilidad espectral del ojo humano adaptado a la luz [113], según la fuente recibe un nombre u otro (fig. 19). Sus valores han sido obtenidos de la CIE 041-1978 (*International Commission on Illumination*) [118].

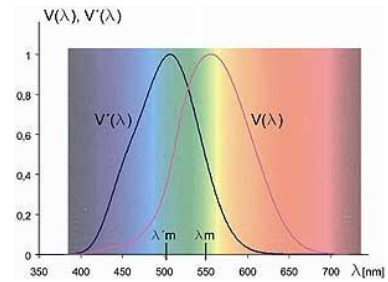


Figura 19- Sensibilidad espectral del ojo humano adaptado a la luz, $V(\lambda)$

- Transmitancia solar, T_{sol} : medida radiométrica de la cantidad de energía solar transmitida por un medio. Se usa como indicador de la capacidad de aislamiento solar de un edificio.

$$T_{sol} = \frac{\int_{280}^{2500} T(\lambda) * \Phi_{sol}(\lambda) * d\lambda}{\int_{280}^{2500} \Phi_{sol}(\lambda) * d\lambda} \quad (3)$$

Donde $T(\lambda)$ es la transmitancia a cada valor de longitud de onda y $\Phi_{sol}(\lambda)$ es el espectro de irradiancia solar para una masa de aire de 1.5, correspondiente a cuando el Sol se encuentra 37° sobre el horizonte (fig. 20), cuyos valores han sido obtenidos de la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) [119]. Para esta medida, que abarca todo el espectro de radiación solar,

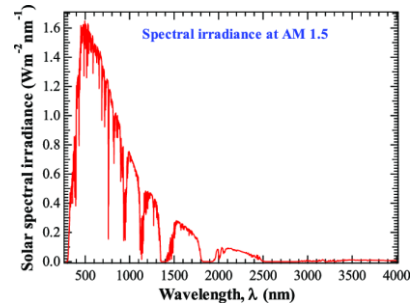


Figura 20- Irradiancia solar espectral

no se encuentra en bibliografía una homogeneidad en lo que al intervalo espectral usado se refiere, ya que diferentes autores utilizan como límite inferior los 240 [120], 260 [121], 280 [122,123], 300 [124], y 380 [125] nm y, como límite superior, los 2500 [122,123] o 2600 [120] nm de longitud de onda; siendo el rango espectral mayormente empleado por la comunidad científica, el de 280-2500 nm de longitud de onda, y, por ello, el utilizado también en este TFM. Además, los valores de irradiancia solar para longitudes de onda inferiores a 280 nm y superiores a 2500 nm son prácticamente nulos, por lo que los resultados de transmitancia solar obtenidos para este intervalo espectral son los mismos que cuando el citado intervalo es superior.

Algunos autores también hacen referencia a un tercer parámetro, la transmitancia infrarroja, T_{IR} [27], definido de igual manera que el segundo de ellos, pero considerando como límites de integración los del infrarrojo cercano (780-2500 nm) y teniendo Φ_{IR} los valores de Φ_{sol} en el intervalo de interés.

La importancia de este parámetro reside en que cuantifica, únicamente, la cantidad de radiación infrarroja transmitida, siendo este tipo de radiación la que mayoritariamente afecta a la temperatura en el interior de los espacios habitables, tal y como se ha explicado. Además, es la única componente espectral cuya transmisión a través de las películas de VO₂ varía con la transición de fase por el aumento de temperatura, de ahí su importancia:

$$T_{IR} = \frac{\int_{780}^{2500} T(\lambda) * \Phi_{IR}(\lambda) * d\lambda}{\int_{780}^{2500} \Phi_{IR}(\lambda) * d\lambda} \quad (4)$$

Es también de interés la diferencia (o incremento) de dichos parámetros entre los valores obtenidos a una temperatura superior a la temperatura crítica, 68°C en el caso del VO₂, y por debajo. De esta manera, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\Delta T_{sol} = T_{sol,l} - T_{sol,h} \quad (5)$$

$$\Delta T_{lum} = T_{lum,l} - T_{lum,h} \quad (6)$$

$$\Delta T_{IR} = T_{IR,l} - T_{IR,h} \quad (7)$$

El subíndice l hace referencia a *low* (bajo, en relación a que corresponde a una medida de la transmitancia a un valor por debajo de la T_c), mientras que el subíndice h significa *high* (alto, correspondiente a la medida de la transmitancia a una temperatura superior a T_c). La medida a baja temperatura ha sido realizada a 25°C, mientras que la medida a alta temperatura se ha registrado a 90°C.

La medida del incremento de la transmitancia solar, ΔT_{sol}, es la de mayor interés, y recibe el nombre de “modulación solar” ya que hace referencia a toda la radiación del espectro solar que deja de transmitir la película de VO₂ con el cambio de fase, es decir, cuantifica la cantidad de radiación solar que, a alta temperatura, ya no es capaz de atravesar la ventana debido al recubrimiento termocrómico. De una manera análoga, también será útil el parámetro ΔT_{IR}, ya que cuantifica la cantidad de radiación infrarroja que deja de ser transmitida, lo que afectaría a la variación y regulación de la temperatura del interior de edificios.

Para el tratamiento de los datos experimentales se ha empleado la hoja de cálculo Excel y el programa OriginPro 2018.

6. Resultados y discusión

6.1- Estudio de la transmitancia óptica

6.1.1- Cinética del cambio de fase

Para el estudio del efecto termocrómico de las películas delgadas de VO₂ es necesario conocer la variación de la transmitancia en el intervalo del infrarrojo cercano (NIR) con la temperatura. En la fig. 21 se muestran los resultados de los experimentos de cinética con una velocidad de calentamiento de 10°C/min a una longitud de onda de 2000 nm:

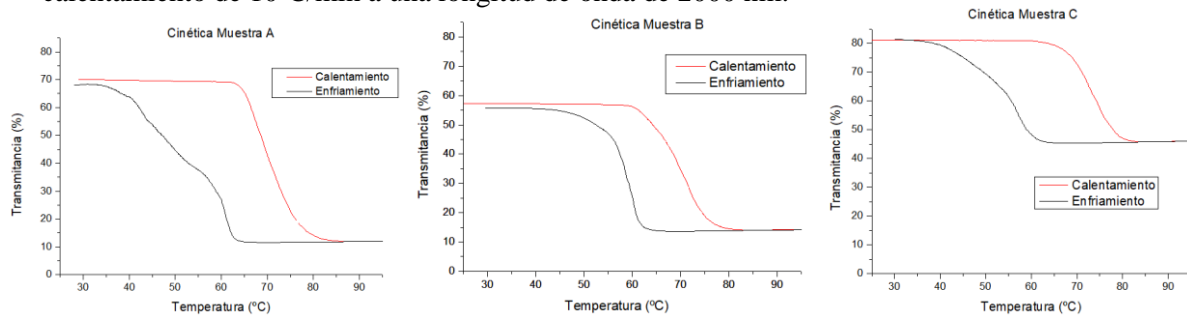


Figura 21- Evolución de la transmitancia con la T^a, a 2000 nm de las tres muestras durante el calentamiento y enfriamiento a 10°C/min

Se observa que las 3 muestras presentan una gran caída de la transmitancia con el aumento de temperatura que, incluso, en la muestra A, llega a suponer una caída de más del 85% de la transmitancia inicial de la muestra. Esto nos muestra que la síntesis sol-gel es muy método muy adecuado para la preparación de películas delgadas de VO₂ con un elevado efecto termocrómico y supone un muy buen punto de partida para el análisis de las muestras.

A partir de los resultados de cinética se puede cuantificar la variación de la transmitancia considerando sus valores máximos y mínimos. Aunque este parámetro no determina directamente su adecuación para su aplicación en ventanas inteligentes termocrómicas, sí puede ser considerado como un muy buen indicador inicial, ya que las muestras con caídas de transmitancia muy pequeñas no tendrán buenos resultados de modulación solar. Estos valores de transmitancia se muestran en la tabla 2:

	<i>Transmitancia máxima (%)</i>	<i>Transmitancia mínima (%)</i>	<i>Variación (%)</i>
Muestra A	70	11,6	58,4
Muestra B	57,3	13,6	43,7
Muestra C	81,5	45,4	36,1

Tabla 2- Variación de la transmitancia de cada muestra medida con la cinética

Las dos muestras que presentan una mayor variación de la transmitancia, debido al paso de la fase monoclinica a la fase rutilo, siendo los tres datos muy positivos, son la A y la B, aquellas que fueron secadas en la estufa a una T^a de 150°C. Esto podría hacernos pensar que esta es la temperatura de secado más adecuada, pero ha de ser comprobado con medidas de la transmitancia luminosa y modulación solar, que sí determinan cómo de eficaz son para la aplicación de interés.

Por otro lado, además de la notable variación de la transmitancia con la T^a , se observa que el ciclo de calentamiento/enfriamiento presenta una histéresis, es decir, la transición metal-aislante se produce a una temperatura diferente según la película de VO_2 se esté calentando o enfriando, independientemente de las condiciones de la preparación de la muestra. La histéresis implica que la muestra presente propiedades diferentes a una misma temperatura en función de si su temperatura está aumentando o disminuyendo, como se observa que sucede, por ejemplo, a 65°C . Cuando la temperatura de la muestra está aumentando, a 65°C presenta un comportamiento aislante con una elevada transmitancia de la radiación infrarroja; mientras que cuando la temperatura va disminuyendo, la muestra conserva un comportamiento metálico altamente reflectante (baja transmisión) de la radiación infrarroja, como se observa en la fig. 21.

Hay estudios que defienden que el ancho del ciclo de histéresis y el grado de asimetría dependen del procedimiento de preparación de la muestra [126], pero también del tipo de sustrato y de la orientación de los cristales de VO_2 [127-129]. De hecho, Petit et al. [129] encontraron que la orientación [011] de los cristales promueve una histéresis más estrecha y simétrica, mientras que una orientación azarosa favorece la presencia de lazos de histéresis más anchos y asimétricos. No obstante, es importante tener en cuenta que el método sol-gel no permite una deposición de los cristales de VO_2 en una orientación controlada, presentando éstos una orientación al azar. Por este motivo, además de por el tipo de sustrato empleado, puede considerarse que el ancho de histéresis también se verá afectado por el tamaño y límite de grano, los cuales sí pueden variar en función de la temperatura de secado y el número de capas.

En este caso, las muestras A y C, aquellas que constan de 5 capas, presentan una histéresis mucho más asimétrica, en la que ambos lazos están más alejados a temperaturas cercanas a la T^a ambiente; mientras que, para la muestra con 10 capas, los lazos se alejan conforme aumenta la temperatura.

A partir de las curvas derivadas de la cinética es más fácil definir los parámetros que caracterizan este cambio de fase. De esta manera, se puede conocer la temperatura del cambio de fase, correspondiente con el punto de la curva donde la pendiente es máxima, el cual es la T_c del VO_2 . Asociado a este parámetro, pueden determinarse el valor y la semianchura de pico, que hacen referencia a la velocidad y a cómo de gradual o abrupto con respecto a la temperatura es este cambio de fase. Se presenta, a modo de ejemplo de este tipo de análisis, el de la muestra A (fig. 22), en la que se observa, para el enfriamiento un doble pico, debido a los dos puntos de inflexión que presenta en su curva de cinética. Por último, la determinación de la T_c permite conocer el ancho de histéresis, definido como la diferencia entre dichos valores para la curva de calentamiento y la de enfriamiento. Estos valores se muestran en la tabla 3.

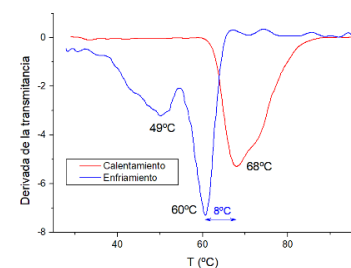


Figura 22- Análisis derivativo de la cinética de la muestra A

		T_c (°C)	Ancho de histéresis (°C)	Semianchura de pico (°C)	Valor de pico (°C ⁻¹)
Muestra A	Calentamiento	68	8	16	5,2
	Enfriamiento	60		6	6,9
Muestra B	Calentamiento	70	12	12	3,7
	Enfriamiento	58		7,6	8,6
Muestra C	Calentamiento	72	15	10,2	2,2
	Enfriamiento	57		8,4	6,4

Tabla 3- Valores obtenidos del análisis diferencial de los experimentos de cinética para las tres muestras

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 3, se observa que los picos obtenidos a partir de las curvas de calentamiento son más anchos y menos pronunciados que los de las curvas de enfriamiento. Esto indica que es un proceso más lento y, por ende, menos favorecido a nivel estructural, fenómeno que apoya que, en el ciclo de histéresis, la transición de la fase monoclinica a la rutilo se produzca a una temperatura superior cuando la muestra se está calentando, ya que la energía que se necesitará será superior que cuando la muestra se está enfriando, donde este cambio de fase sucede a una temperatura inferior y, por tanto, con una menor energía.

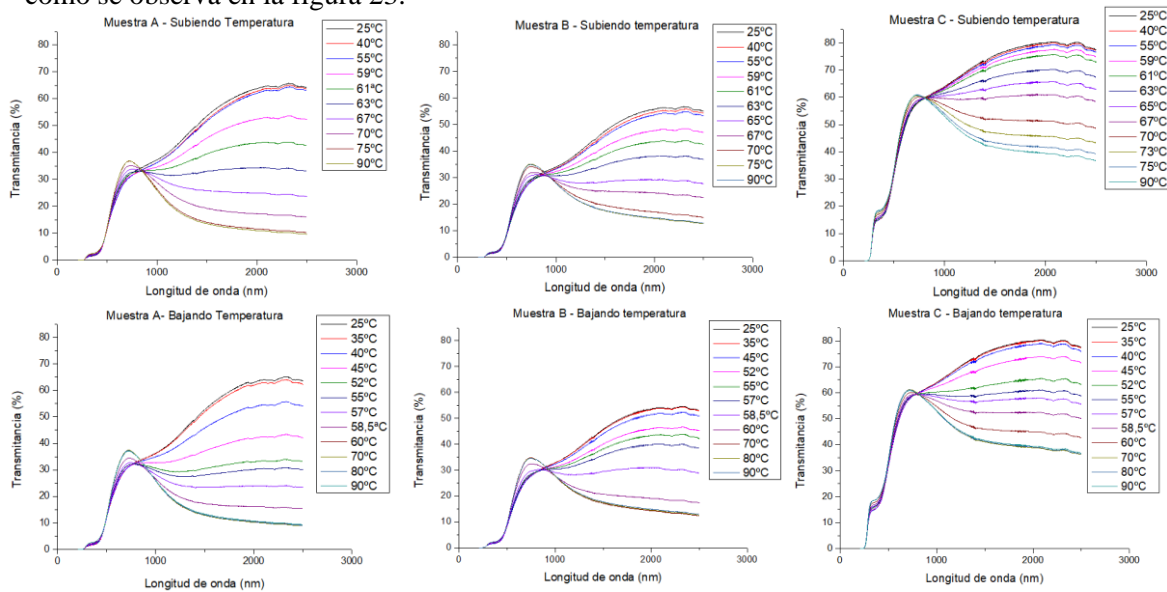
Se están realizando esfuerzos en intentar eliminar o, al menos, reducir el ancho de la histéresis [113]; ya que algunos autores lo consideran algo negativo. Esto depende, también, de la aplicación que se busque para el VO₂: en sensores de infrarrojos, se evita la presencia de histéresis; mientras que, para las aplicaciones de memoria, es conveniente la presencia de ciclos de histéresis grandes [130]. Sin embargo, la presencia de histéresis podría tener un aspecto positivo para la aplicación en ventanas termocrómicas basadas en el VO₂. Si se consiguiera bajar la temperatura crítica a los 30°C para la curva de calentamiento, mientras que para la de enfriamiento la transición sucediera, por ejemplo, a los 22°C, tendríamos un intervalo en el que la muestra podría permitir o restringir el paso de la radiación IR. De este modo, si la ventana se complementase con un pequeño dispositivo que aumentara su temperatura hasta una ligeramente superior a los 30°C, se podría decidir, según la necesidad y gustos, si a los 25°C la ventana permite o evita el paso de esta radiación.

Es importante considerar que este ciclo de histéresis no se observa solo en los experimentos de transmitancia, ya que también se ha observado en medidas de resistividad [131], de efecto Hall [132] y en investigaciones estructurales [133].

6.1.2- Espectros de transmitancia

Las medidas espectrofotométricas nos permiten obtener los espectros de transmitancia UV-Vis-NIR (210-2500 nm) a baja (25°C) y alta (90°C) temperatura para, gracias a ellos, determinar, más adelante, la transmitancia luminosa, T_{lum} , y la capacidad de modulación solar, ΔT_{sol} .

Además de estos dos espectros, se han medido, también, a temperaturas intermedias para, así, observar la variación de la transmitancia con la temperatura, en todo el rango de interés, tanto subiendo como bajando, ya que el camino es diferente según la temperatura aumente o disminuya, como se ha comprobado con la aparición del ciclo de histéresis en la cinética. Por este motivo, las temperaturas utilizadas para la obtención de los espectros son diferentes según la muestra se caliente o enfríe. Asociado a este hecho, en los espectros obtenidos durante el calentamiento, la transmitancia permanece prácticamente invariable, en su valor máximo, hasta los 55°C; pero en el proceso de enfriamiento, la transmitancia máxima se obtiene al llegar a los 35°C, no a los 55°C, como se observa en la figura 23.



Figuras 23- Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas, según ésta aumenta o disminuye, para las tres muestras

Los espectros a diferentes temperaturas, independientemente del proceso de preparación de la muestra y de si la temperatura aumenta o disminuye, presentan un comportamiento muy similar. En el intervalo del ultravioleta, la transmitancia es prácticamente nula, evitando el paso de esta dañina radiación a través de ella. En el intervalo del visible, permanece prácticamente invariable, aumentando ligeramente a temperaturas más elevadas, por lo que el cambio de fase no afectará negativamente a la transmitancia luminosa. Por último, en el intervalo del NIR, la transmitancia presenta una drástica disminución con el aumento de la temperatura, lo que se corresponde con un notorio efecto termocrómico.

Un hecho a destacar es que cuando la muestra comienza a enfriarse, la transmitancia cae ligeramente con la disminución de la T^a , como se observa en la fig. 24, cuando debería suceder lo contrario. Esto podría deberse a alguna estructura intermedia en la transición de fase (como la triclinica, que sí se ha observado cuando la temperatura va en aumento ^[55]) y, que permita, en una menor medida que la estructura tipo rutilo, el paso de la radiación infrarroja.

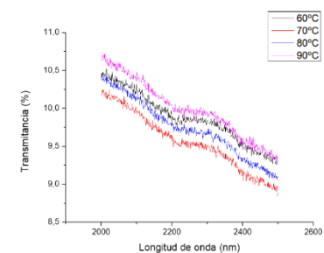


Figura 24- Liger a disminución de la transmitancia en el enfriamiento

Utilizando los espectros a 25°C (donde la transmitancia es máxima en el NIR) y a 90°C (donde es mínima), se ha calculado, también, la variación de la transmitancia con el fin de comparar estos resultados con los de la cinética (tabla 3). Esta caída se ha determinado a 2000 nm de longitud de onda -al igual que en los experimentos de cinética- y, también, para el valor de longitud de onda que permite obtener la mayor diferencia de transmitancia (λ_{\max}), siempre en torno a los 2330 nm.

	Transmitancia 25°C (%)		Transmitancia a 90°C (%)		Variación T (%)	
	2000 nm	λ_{\max}	2000 nm	λ_{\max}	2000 nm	λ_{\max}
Muestra A	63,8	65,7	11,1	10,2	52,7	55,5
Muestra B	55,8	56,7	15	13,7	40,8	43
Muestra C	79,9	80,3	39,4	38,4	40,5	41,9

Tabla 4- Variación de la transmitancia de las tres muestras determinada con los espectros a 25 y a 90°C

Se comprueba que los resultados obtenidos con los espectros (tabla 4) difieren de los obtenidos a partir de la cinética (tabla 2) en hasta un 5%, siendo, de igual modo, resultados muy positivos. Esto se debe, principalmente, a que son dos maneras diferentes de medir la transmitancia, una medida es estática y la otra es a cierta velocidad, con procedimientos de calibrado distintos, según se mida la cinética o los espectros, lo que origina resultados ligeramente variables. El hecho de haber obtenido resultados similares, pero no idénticos, con ambos métodos, no ha de suponer un inconveniente a la hora de determinar el comportamiento de la película delgada de VO₂ para su aplicación en ventanas inteligentes; ya que, como se ha comentado anteriormente, esta medida no es del todo determinante para su adecuación en nuestra aplicación de interés.

6.1.3- Determinación de los parámetros fotométricos, T_{lum} , y radiométricos, ΔT_{sol}

Con los espectros a 25°C y a 90°C, se ha determinado la transmitancia luminosa (T_{lum}), solar (T_{sol}), e infrarroja (T_{IR}) a ambas temperaturas, aplicando las ecuaciones 2, 3 y 4, respectivamente; y, se ha calculado también, con las ecuaciones 5, 6 y 7, la diferencia entre ellas (ΔT_{sol} , ΔT_{lum} , ΔT_{IR}), presentes todas ellas en el apartado 5.3. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 5:

	T_{lum} (%)				T_{sol} (%)			T_{IR} (%)		
	25°C	90°C	ΔT_{lum}	Promedio	25°C	90°C	ΔT_{sol}	25°C	90°C	ΔT_{IR}
Muestra A	19,21	22,53	-3,4	20,87	28,96	22,16	6,8	43	23,1	19,9
Muestra B	15,8	18,82	-3,02	17,31	25,65	21,58	4,07	38,7	25,1	13,6
Muestra C	41,73	45,76	-4,03	43,745	51,9	46,32	5,58	67,4	49,9	17,5

Tabla 5- Valores de transmitancia luminosa, solar e infrarroja y su variación de las tres muestras

Se observa que la transmitancia luminosa tiene un valor en torno al 20% para las muestras que se secaron en la estufa a 150°C; mientras que la muestra C, secada a 70°C, presenta una transmitancia luminosa superior al 40%. Sin embargo, estos valores de T_{lum} no son suficientes, ya que se estima que, para su aplicación en ventanas inteligentes, ha de ser superior al 60% [134,135]. Una baja transmitancia luminosa implica que no pueda pasar la suficiente radiación visible a través de la ventana, luego la luminosidad de la habitación se vería afectada, lo que obligaría a tener que recurrir a iluminación artificial, aumentando el consumo eléctrico. Bien es cierto que en bibliografía no se encuentran valores de T_{lum} muy superiores al aquí presentado para películas constituidas únicamente por VO₂.

Se ha añadido una columna con el valor medio de T_{lum} obtenido a baja y alta temperatura debido a que la MIT afecta fundamentalmente a la región del NIR, por lo que este valor no debería variar en demasía; siendo interesante únicamente que, en caso de variar T_{lum} , aumentase con la temperatura, no disminuyera, como aquí sucede (el signo negativo de ΔT_{lum} indica que este valor es superior a 90°C), lo cual es muy positivo.

Los valores de T_{sol} no presentan un gran interés, pero sí permiten el cálculo de la modulación solar-diferencia entre ambos valores antes y después de la MIT-, parámetro clave a la hora de analizar los resultados. Los valores de modulación son muy similares, siendo ligeramente superiores los de las muestras con 5 capas. Estos valores obtenidos están lejos del valor mínimo considerado para su posible uso en ventanas inteligentes, que es del 20% [134,135]. Sin embargo, alcanzar este valor es muy complicado, ya que la variación de la transmitancia solo está presente en la componente del infrarrojo de la radiación solar, la cual es inferior al 50% de la radiación total.

Es aquí donde gana importancia el parámetro ΔT_{IR} en detrimento del ΔT_{sol} , ya que este parámetro realiza el mismo cálculo, pero únicamente en el rango del NIR. No ha de olvidarse que esta radiación es la responsable de los efectos térmicos y de la variación de la temperatura, dado que la aplicación que aquí se plantea es su uso en ventanas para evitar estos cambios de temperatura y, así, disminuir el uso de aire acondicionado y calefacción. De este modo, se cuantifica la cantidad de radiación IR que deja de entrar a través de la ventana. La tabla 5 muestra que los valores de ΔT_{IR} para las muestras de 5 capas son muy cercanos al 20%, por lo que los resultados para este rango espectral alcanzan prácticamente las condiciones establecidas como ideales.

Sí es de gran interés analizar el motivo por el que obtenemos valores de ΔT_{IR} muy buenos cuando los de ΔT_{sol} son mucho más bajos. La razón reside en el comportamiento de nuestras muestras en el rango del visible, donde la transmitancia es superior a alta T^a -recordando que los incrementos son calculados como el valor a 25°C menos el valor a 90°C- y, además, es el rango espectral donde la irradiancia solar es mayor (puede verse en la fig. 20), por lo que es el intervalo con un mayor peso en este cálculo. Esto indica que para obtener valores altos de ΔT_{sol} sería necesario que la transmitancia en el visible sea algo inferior a alta T^a . Esto se aprecia en las dos gráficas de la fig.

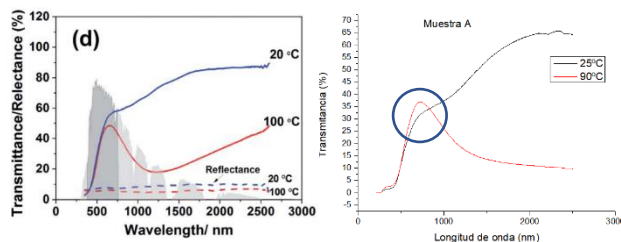


Figura 25- Comparación de caídas de transmitancia y valores de modulación solar

únicamente, debido a que nuestra muestra tiene una transmitancia mayor en el visible a alta T^a .

Debido a esto, será de interés la elaboración de películas de VO₂ cuya transmitancia en el visible sea lo más elevada posible pero que no aumente con la temperatura.

6.1.4- Propuesta de mejora: lavado de las muestras

En base a los resultados observados y discutidos en los apartados anteriores, podemos establecer que las muestras A y C, aquellas constituidas por cinco capas cada una de ellas, muestran mejores características para su aplicación en ventanas inteligentes termocrómicas, a pesar de que no lleguen a alcanzar los valores ideales y no olvidando que su T_c está en torno a los 68°C, lejos de la temperatura requerida para su aplicación, siendo esto, también, lo esperado, ya que corresponde a la T_c del VO₂ (M). También, por una parte, la muestra A, secada a 150°C en la estufa, presenta una mayor modulación solar; mientras que, por la otra, la muestra C, secada a 70°C en estufa, tiene una muy superior y muy buena transmitancia luminosa.

Considerando que durante el procesado se han producido reacciones de oxidación y reducción con la consecuente eliminación de restos orgánicos, es probable que la película contenga elementos que no contribuyan al efecto termocrómico. Por este motivo, a estas dos muestras se les ha realizado un posterior lavado con el fin de estudiar si hay una mejora en los valores obtenidos en los experimentos previos. De esta manera, si hubiera resultados positivos, podría suponer un paso sencillo y altamente reproducible que mejorase la preparación de películas delgadas de VO₂ (M) mediante síntesis sol-gel.

Las medidas de la cinética de estas muestras lavadas nos han permitido, por un lado, estudiar si hay variabilidad en la forma de la histéresis y, por otro, observar si ha habido una variación de la caída de la transmitancia. Las curvas de cinética a 10°C/min se muestran a continuación:

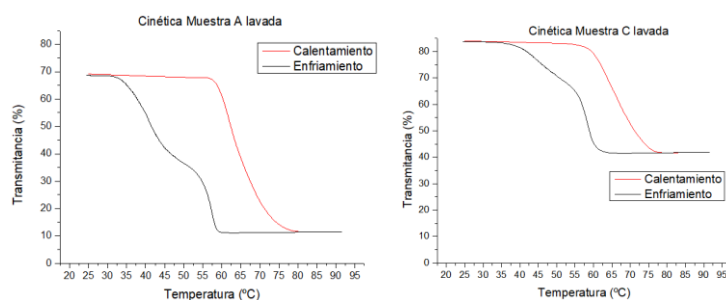


Figura 26- Cinética de las muestras A lavada y C lavada a 10°C/min

Al comparar estas curvas de cinética (fig. 26) con las de las muestras A y C sin lavar (fig. 21), puede observarse que, tanto antes como después del lavado, el ciclo de histéresis es similar: asimétrico y con el lado de la curva de enfriamiento con un doble punto de inflexión y alejándose de la curva de calentamiento con la disminución de la temperatura. En cambio, el ciclo de histéresis parece más estrecho tras el lavado, lo que se puede comprobar gracias al cálculo de la T_c. Esto se muestra en la tabla 6.

	T_c (calentamiento)	T_c (enfriamiento)	Ancho de histéresis
Muestra A	68°C	60°C	8°C
Muestra A lavada	62°C	57°C	5°C
Muestra C	72°C	57°C	15°C
Muestra C lavada	67°C	58°C	9°C

Tabla 6- Comparativa de las histéresis antes y después del lavado

Los datos de la tabla 6 nos permiten ratificar lo observado en las figuras 24 y 26, ya que comprobamos que el ancho de histéresis es inferior después del lavado y, además, la T_c cuando la muestra se está calentando, es también más pequeña. Esto podría deberse a que, gracias al lavado, se han eliminado algunos restos carbonizados atrapados en la estructura porosa de la película y otras posibles partículas adheridas que pudieran distorsionar levemente la estructura y dificultar, de esa manera, el cambio de fase; pero, al no encontrarse ya estas partículas, la transición de la fase monoclinica a la rutilo sucede más fácilmente y, por ese motivo, la temperatura de transición en el calentamiento es inferior, lo que se traduce también en un menor ancho de histéresis.

De estas dos muestras, además de evaluar la cinética de su cambio de fase a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, se han realizado también las medidas con una velocidad de 5°C/min y, así, poder analizar si la velocidad de calentamiento tiene algún tipo de efecto sobre el aspecto de la curva y sobre esta transición de fase.

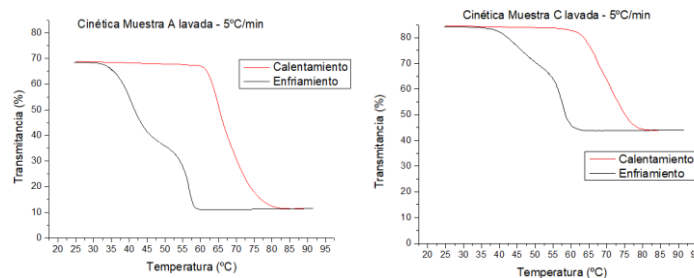


Figura 27- Cinética de las muestras A lavada y C lavada a 5°C/min

	10°C/min			5°C/min		
	T_c (calentamiento)	T_c (enfriamiento)	Ancho de histéresis	T_c (calentamiento)	T_c (enfriamiento)	Ancho de histéresis
Muestra A lavada	62°C	57°C	5°C	65°C	57°C	8°C
Muestra C lavada	67°C	58°C	9°C	71°C	58°C	13°C

Tabla 7- Valores de T_c y ancho de histéresis a 5 y 10°C/min

La figura 27 muestra que la velocidad de calentamiento no afecta a la forma que tiene el ciclo de histéresis, pero sí al ancho, como se comprueba con la tabla 7. Este aumento del ancho de histéresis es debido a que la transición de fase se retrasa cuando la muestra se está calentando, mientras que cuando la muestra se enfría, su temperatura de cambio de fase permanece constante. Lo sucedido durante el calentamiento podría deberse a que, cuando la velocidad de calentamiento es elevada, los cambios estructurales se producen a un ritmo mayor, ya que la muestra presenta una cierta “inercia para el cambio de fase”, por lo que se alcanzará antes, es decir, a una menor temperatura que cuando la velocidad de calentamiento es más lenta, lo que hace que la muestra no experimente cambios estructurales tan rápidos con la variación de la temperatura.

El hecho de que, durante el proceso de enfriamiento, la T_c sí se mantenga constante podría servir para reafirmar la hipótesis expuesta anteriormente, en la que se establecía que la transición no tenía porqué suceder del mismo modo según la temperatura aumente o disminuya, considerando, también, que al no haber un foco de enfriamiento (unicamente ayudado por el ventilador), este se produce de una forma más gradual en ambos casos.

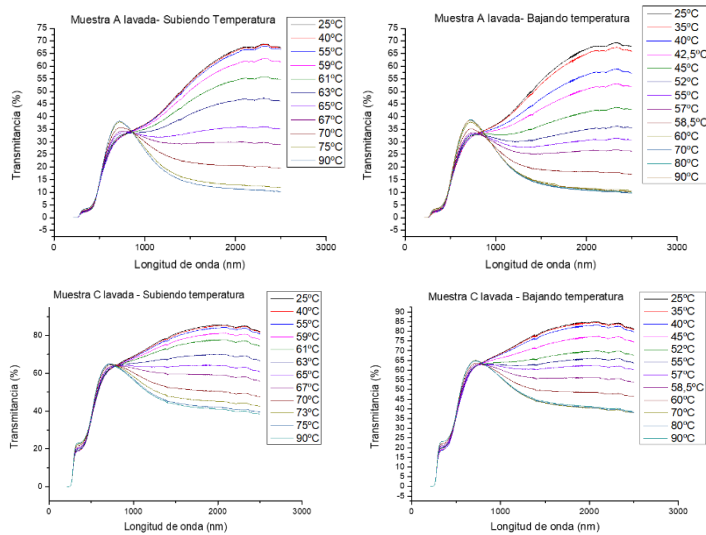


Figura 28- Espectros de transmitancia de las muestras lavadas a diferentes temperaturas

Además de la cinética, al igual que para las muestras iniciales, se han medido los espectros a diferentes temperaturas durante el calentamiento y durante el enfriamiento (fig. 28). Esto nos ha permitido evaluar y comparar, de nuevo, los valores de transmitancia y su variación, al igual que anteriormente.

	Transmitancia 25°C (%)		Transmitancia a 90°C (%)		Variación T (%)	
	2000 nm	λ_{max}	2000 nm	λ_{max}	2000 nm	λ_{max}
Muestra A	63,8	65,7	11,1	10,2	52,7	55,5
Muestra A lavada	66,8	69,4	11,4	10,7	55,4	58,7
Muestra C	79,9	80,3	39,4	38,4	40,5	41,9
Muestra C lavada	85,3	85,9	41	39,9	44,3	46

Tabla 8- Valores de transmitancia en la cinética de las muestras lavadas

Se comprueba, con los datos de la tabla 8, que sucede lo esperado, ya que la transmitancia aumenta ligeramente debido a que al eliminar parte del material absorbente no activo que componía inicialmente la película delgada, esta permitirá en una mayor medida el paso de la radiación. Además, tiene el efecto positivo de que el aumento de transmitancia a 25° es superior que el aumento a 90°C, luego se produce un aumento también en la caída de la transmitancia.

	T_{lum} (%)				T_{sol} (%)			T_{IR} (%)		
	25°C	90°C	ΔT_{lum}	Promedio	25°C	90°C	ΔT_{sol}	25°C	90°C	ΔT_{IR}
Muestra A	19,21	22,53	-3,4	20,87	28,96	22,16	6,8	43	23,1	19,9
Muestra A lavada	20,52	24,14	-3,62	22,33	29,63	23,39	6,24	43,2	23,8	19,3
Muestra C	41,73	45,76	-4,03	43,745	51,9	46,32	5,58	67,4	49,9	17,5
Muestra C lavada	46,18	50,12	-3,94	48,15	56,63	49,95	6,68	72,5	52,8	19,7

Tabla 9- Valores de transmitancia luminosa, solar e infrarroja y su variación para las muestras A y C antes y después del lavado

En la tabla 9 podemos observar que ocurre lo predicho en base a lo comentado en el párrafo anterior, ya que la transmitancia luminosa ha sufrido un aumento superior al 5% respecto a su valor antes del lavado, y la muestra C ha aumentado en más del 10%. La transmitancia solar y la infrarroja permanecen prácticamente constantes en la muestra A lavada mientras que aumenta de una manera considerable para la muestra C lavada, lo que también se traduce en algo positivo.

En base a lo expuesto anteriormente, podemos considerar el lavado como un etapa adicional del proceso, completamente novedosa, que permite obtener películas de VO₂ (M) por el método sol-gel, con un mejor comportamiento óptico para su aplicación en ventanas inteligentes. Además, este lavado nos ayuda a solucionar un problema visual que tienen estas películas, ya que presentan un color entre amarillo y marrón, lo que resulta un inconveniente para su uso en ventanas [136]. Este lavado confiere una mayor transparencia a la muestra -relacionada con el aumento de transmitancia- que hace que su color sea menos intenso, por lo que puede considerarse que tiene un doble efecto beneficioso, suponiendo un avance muy innovador.

Sin embargo, estos resultados, a pesar de ser muy positivos, no son suficientes para la aplicación directa de estas películas en ventanas inteligentes termocrómicas, ya que la transmitancia luminosa y la modulación solar, además de la elevada T_c, no alcanzan los valores mínimos necesarios. Para mejorar estos tres aspectos, que son los inconvenientes que presenta el VO₂ (M) para su aplicación en ventanas inteligentes [90,120,137,138], se recurre al uso de películas de un material antirreflectante (con un menor índice de refracción) que recubran a la película termocrómica [124,139] y a agentes dopantes que disminuyan la T_c [122,123,138,139]; ya que, únicamente con películas delgadas de VO₂ no podrá obtenerse un resultado óptico independiente del tipo de sustrato y del proceso de síntesis empleado, como ha podido comprobarse.

6.2- Constantes ópticas de las muestras medidas por elipsometría

Para el ajuste conjunto de los ángulos elipsométricos, ψ y Δ , medidos por elipsometría a distintos ángulos de incidencia, y de los espectros de transmitancia medidos con el espectrofotómetro a T^a ambiente, se ha empleado un modelo dieléctrico integrado por una combinación lineal de dos osciladores gaussianos y un oscilador de Tauc-Lorentz, comúnmente utilizados para modelizar sistemas no metálicos en las diferentes regiones espectrales estudiadas. En la fig. 29 se muestran los datos experimentales de la transmitancia y de los ángulos elipsométricos a T^a ambiente (líneas discontinuas) y el resultado de sus ajustes (líneas continuas en rojo) para la muestra A lavada.

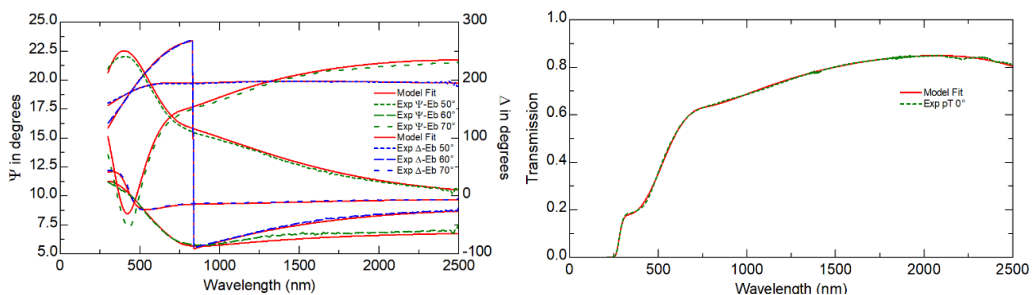


Figura 29- Ajuste de los ángulos elipsométricos a diferentes ángulos de incidencia (50°, 60° y 70°) y de la transmitancia de la muestra A lavada

Se observa que el resultado ajuste es muy bueno, especialmente el de la transmitancia, ya que el modelo coincide con gran exactitud con los resultados experimentales.

A partir del ajuste de las medidas de las tres variables -transmitancia, ψ y Δ - se obtienen, las constantes ópticas, n y κ , índice de refracción y coeficiente de extinción, respectivamente, de la película de VO₂ a temperatura ambiente, así como su espesor.

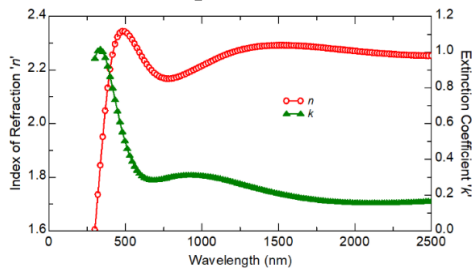


Figura 30- Índice de refracción y coeficiente de extinción a temperatura ambiente de la muestra A lavada

	<i>Espesor (nm)</i>
Muestra A lavada	67,7
Muestra B	67,9
Muestra C lavada	20

Tabla 10- Espesores de las muestras

Las curvas de dispersión obtenidas de la muestra A lavada a temperatura ambiente presentan dos regiones de dispersión anómala y otras dos de dispersión normal, con dos máximos en el coeficiente de extinción en 400 y 1000 nm (revelando una absorción intensa en el visible y ligeramente más suave en el NIR), mientras que los máximos del índice de refracción se encuentran sobre 500 y 1400 nm, con n retrasado respecto a κ , como era de esperar. La forma de las curvas es muy similar para todas las muestras, lo que indica que las dos variables de estudio no afectan, en demasía, a las constantes ópticas. Si bien es cierto que hay estudios que defienden que las constantes ópticas del VO₂ dependen en gran medida del método de preparación [140].

La muestra que presenta un menor espesor es la C, aquella secada a 70°C y con 5 capas. La muestra A, también con 5 capas, pero secada a 150°C tiene el mismo espesor que la muestra B, tratada también a 150°C, pero con el doble de capas. Puede establecerse que temperaturas de secado más elevadas, favorecen espesores mayores, independientemente del número de capas, pero considerándose que la densidad de la película con 10 capas es superior a la de 5 capas, ya que tiene el mismo espesor, pero más material depositado.

Por otra parte, se han ajustado los espectros de transmisión obtenidos a diferentes temperaturas (fig. 23 y 28) utilizando como valores de partida, para las funciones dieléctricas del modelo óptico, los obtenidos a T^a ambiente y realizando los ajustes a medida que aumenta la temperatura de manera secuencial. El espesor de la película de VO₂ permanece constante en este proceso, por lo que no se ha incluido entre los parámetros de ajuste. De este modo, se han logrado ajustar los espectros de transmitancia obtenidos con el espectrofotómetro a temperaturas superiores (fig. 31). El ajuste de espectros de transmitancia a temperaturas superiores a la temperatura ambiente sí ha sido realizado por otros investigadores [43, 141, 142] mediante un modelo dieléctrico de combinación de osciladores, pero siempre realizando las medidas en el elipsómetro. Por este motivo, que este ajuste se realizara a partir de espectros provenientes de un espectrofotómetro, logrando un ajuste prácticamente perfecto, supone una gran novedad debido a que se han complementado medidas de dos equipos diferentes, midiendo en puntos distintos y con un tamaño de spot también distinto.

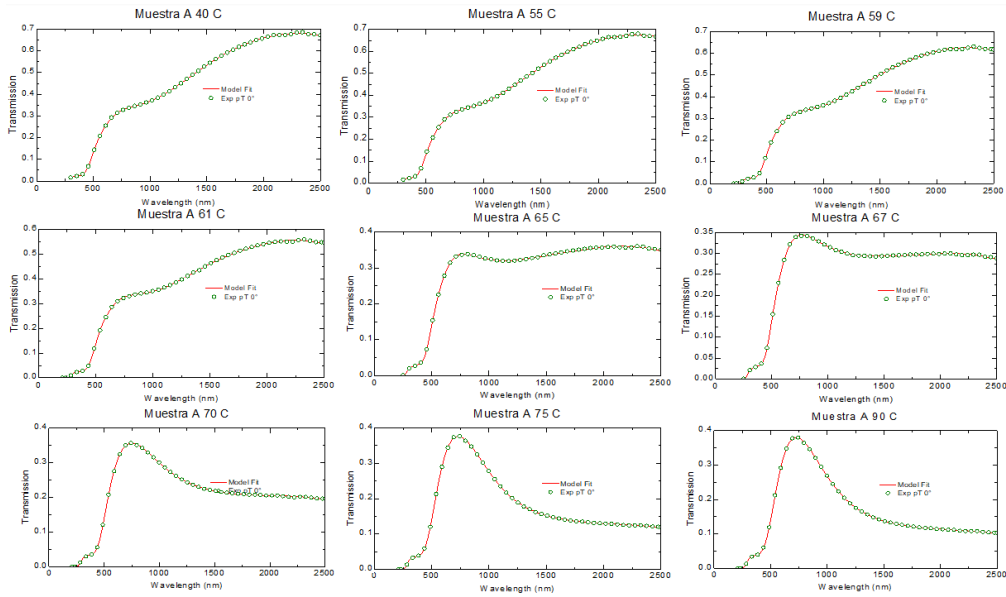


Figura 31- Ajuste de los espectros de transmisión generados a partir del modelo obtenido para la muestra A lavada con los espectros correspondientes medidos en el espectrofotómetro cuando aumenta la temperatura

Puede observarse en la fig. 31 que el modelo se ajusta con gran exactitud a los datos de transmitancia medidos por espectrofotometría, usando el software WVASE. El ajuste de los espectros de transmitancia conforme disminuye la temperatura se muestra en el anexo II. A partir de estos mismos modelos, manteniendo el espesor constante y considerando los valores del índice de refracción y del coeficiente de extinción a temperatura ambiente, también podemos determinar la variación de estas constantes ópticas conforme varía la temperatura.

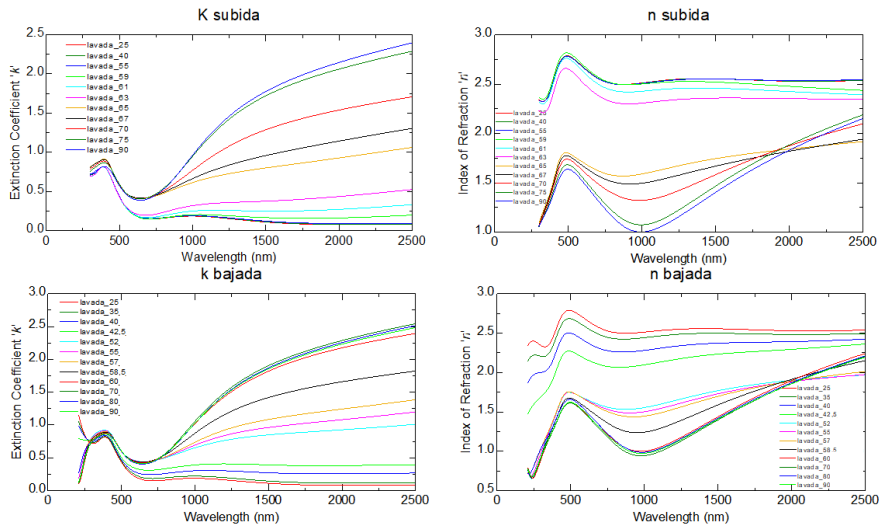


Figura 32- Variación de las constantes ópticas, n y κ , de la muestra A lavada con la temperatura en el intervalo espectral de estudio

A medida que aumenta la temperatura, el valor de la constante de extinción también crece para valores de longitud de onda grandes, indicando que la absorción de la muestra empieza a aumentar en la zona del NIR. Por el contrario, el índice de refracción va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura hasta los 2000 nm de longitud de onda. Además, puede observarse la transición de fase en el intervalo de los 58°C hasta 70°C con el corte de las medidas de n en esas temperaturas a 2000 nm.

Los valores de n y κ son obtenidos de la misma manera cuando la temperatura va en disminución, pero partiendo, en este caso, del modelo de ajuste del espectro de transmitancia a 90°C. Las conclusiones que se observan son idénticas que las obtenidas con el aumento de temperatura; pero sí ha de tenerse en cuenta que se observa el mismo efecto de histéresis que el mostrado en los experimentos de cinética, ya que, por ejemplo, los modelos del índice de refracción y del coeficiente de extinción a 60°C nos proporcionan valores muy diferentes para estos parámetros según la muestra se está calentando o enfriando.

El hecho más trascendente, durante este proceso de ajuste, se produce cuando hay que sustituir uno de los osciladores gaussianos por un oscilador de Drude en las proximidades de la temperatura de transición termocrómica, ya que comienza a haber portadores libres, debido a la transición de la fase monoclinica aislante del VO₂ a la fase rutilo metálica, y dicho modelo da cuenta de las oscilaciones de estos electrones.

Gracias a los buenos resultados obtenidos de las modelizaciones, se ha podido representar, para las muestras A lavada, B y C lavada, la variación del índice de refracción y del coeficiente de extinción a 500 nm de longitud de onda, como valor indicativo del visible, y a 2000 nm, como indicativo del NIR.

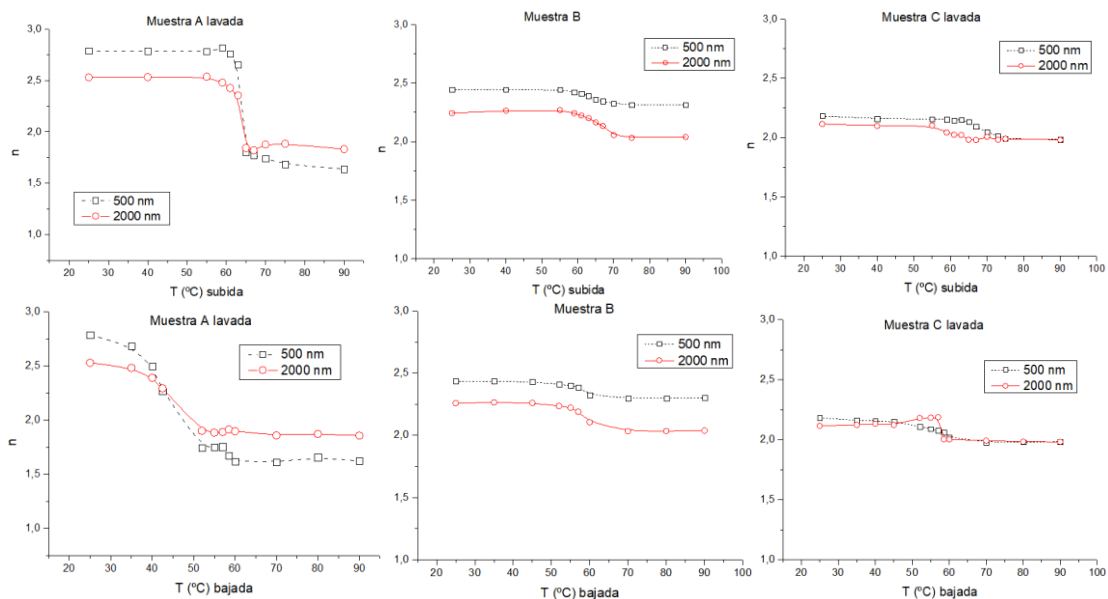


Figura 33- Variación del índice de refracción a 500 y 2000 nm con la temperatura para las tres muestras representadas

Puede observarse, en la fig. 33, que el índice de refracción experimenta una caída con el cambio de fase en el rango del visible y en el del infrarrojo cercano. Esta disminución es especialmente destacable en la muestra A lavada. A pesar de esta caída, el valor de n es muy alto (prácticamente superior a 2 para cualquier temperatura), lo que explicaría que los valores de transmitancia luminosa sean inferiores a los deseados, tal y como se ha explicado anteriormente.

Los valores del índice de refracción tan altos (superiores a 2) en el visible indican una relativamente alta reflectancia, motivo por el que no se pueden conseguir los valores de T_{lum} deseados y por el que se está investigando acerca de añadir películas antirreflectantes [124], que son aquellas con un índice de refracción más bajo, especialmente si es inferior a $\sqrt{n_{VO_2}}$, ya que harán que disminuya la reflexión y, por ende, que aumente la transmitancia.

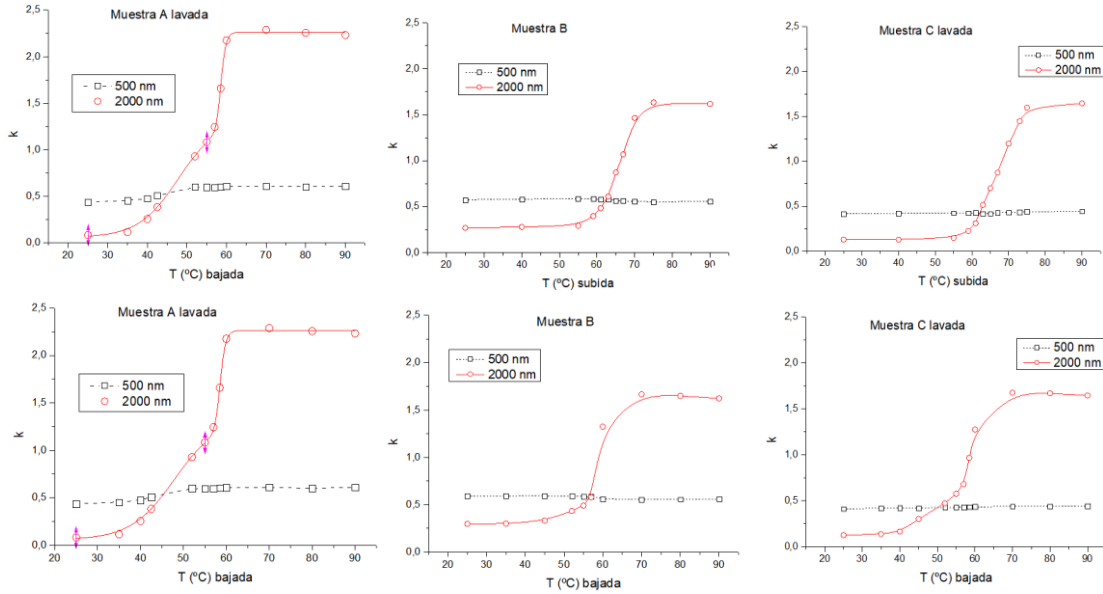


Figura 34- Variación del coeficiente de extinción a 500 y 2000 nm con la temperatura para las tres muestras representadas

Por otro lado, como se observa en la fig. 34, el coeficiente de extinción permanece invariable con la temperatura para una longitud de onda de 500 nm; en cambio, sí experimenta un aumento debido al cambio de fase a 2000 nm, siendo prácticamente cero en la fase aislante. Los valores tan bajos del coeficiente de extinción, a temperaturas inferiores de la T_c , se traducen en una baja absorción, ya que κ es directamente proporcional a α , el coeficiente de absorción, y esta baja absorción implica que haya una mayor transmisión; en cambio, con la transición a la fase rutilo metálico, se produce un aumento de κ , luego habrá una mayor absorción y, por ese motivo, hay una caída de la transmitancia. Dicho de otra manera, la disminución de la transmitancia es una consecuencia del aumento del coeficiente de extinción.

Tal y como exponen Huang et al. [143], la unión del análisis estructural y las señales ópticas ajustadas por un modelo combinado con osciladores gaussianos, de Lorentz y de Drude, da fe de la influencia de las diferentes fases y estados de valencia en las constantes ópticas de las películas delgadas de VO_2 . Estos valores de n y κ determinados mediante el modelo dieléctrico formado por la combinación lineal de los osciladores gaussiano, Tauc-Lorentz y de Drude (cuando ha sido preciso este último), nos permiten hallar ϵ_1 y ϵ_2 , parte real e imaginaria de la constante dieléctrica de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9, las cuales se representan en la fig. 35:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (8); \quad \epsilon_2 = 2 * n * \kappa \quad (9)$$

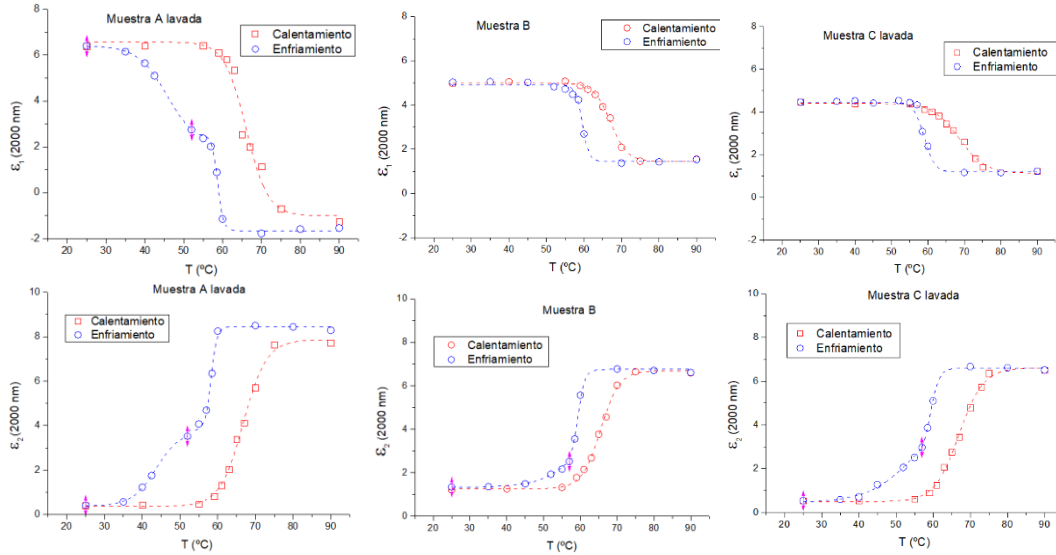


Figura 35- Variación de ϵ_1 y ϵ_2 con la temperatura, creciente y decreciente, para las tres muestras representadas

Mientras que n y κ dan cuenta de cómo el material afecta a la propagación de la luz a través de él, la constante dieléctrica está relacionada con el comportamiento del material, en función de su estructura y composición, en su interacción con la luz. La parte real y la imaginaria, ϵ_1 y ϵ_2 , de la constante dieléctrica muestran, de nuevo, el diferente comportamiento cuando la temperatura está aumentando y disminuyendo, siendo un fiel reflejo de los cambios estructurales del VO_2 . Además, permiten observar nuevamente el ciclo de histéresis en el cambio de fase a 2000 nm de longitud de onda, al igual que en los experimentos de cinética. Sin embargo, presentan un comportamiento opuesto, ya que mientras ϵ_1 tiene valores elevados cuando el VO_2 está en fase monoclinica y cercanos a 0 en fase rutilo, ϵ_2 tiene valores próximos a 0 en fase monoclinica y más elevados en fase rutilo. Esto es debido a que ϵ_2 también está directamente relacionado con los fenómenos de absorción, como κ , y es por eso que su curva presenta la misma forma que la de este coeficiente.

Además, mediante un análisis derivativo de ϵ_2 se ha hallado nuevamente la T_c , de manera que se pueden comparar con los resultados obtenidos en los experimentos de cinética, observándose, en la tabla 11, resultados muy similares en el caso del enfriamiento por lo ya expuesto.

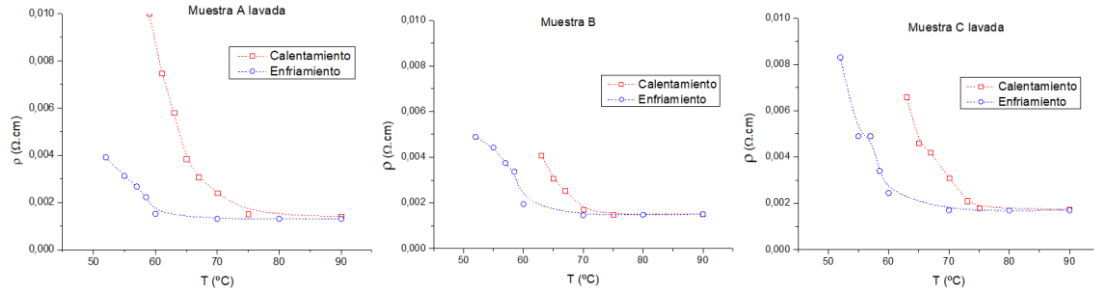
	ϵ_2			Cinética		
	T_c (calentamiento)	T_c (enfriamiento)	Ancho de histéresis	T_c (calentamiento)	T_c (enfriamiento)	Ancho de histéresis
Muestra A lavada	62°C	57°C	5°C	65°C	57°C	8°C
Muestra B	66°C	59°C	7°C	70°C	58°C	12°C
Muestra C lavada	67°C	58°C	9°C	71°C	58°C	13°C

Tabla 11- Comparación de las T_c determinados mediante los experimentos de cinética y a partir de los valores de ϵ_2

Por otro lado, gracias a que el modelo de Drude considera las oscilaciones de los portadores libres, se puede hallar la resistividad de la película de VO_2 , la cual es inversamente proporcional al número de portadores libres. Únicamente se ha podido determinar para aquellas temperaturas en las que se puede considerar que el oscilador de Drude es el único oscilador que contribuye a la constante dieléctrica en el rango de baja energía (inferior a 1,5 eV). Su contribución es:

$$\varepsilon_{Drude} = \frac{-1}{\rho * \varepsilon_0 * (\tau * \omega^2 - i * \omega)} \quad (10)$$

Donde τ es el tiempo de relajación o tiempo transcurrido entre dos colisiones de los portadores que supongan pérdida de momento; y ρ es la resistividad del dieléctrico, la cual es inversamente proporcional al tiempo de relajación -sus valores determinados a partir de este modelo no presentan una tendencia clara en las muestras- y a la concentración de portadores de carga libre.



Figuras 36- Variación de la resistividad con la temperatura, creciente y decreciente, para las tres muestras representadas

Puede observarse, como era de esperar, que conforme aumenta el carácter metálico de la película delgada de VO₂ debido a la transición de la fase monoclinica a la fase rutilo, la resistividad disminuye. El carácter metálico, caracterizado por el libre movimiento de los electrones, implica que estos tengan muy poca resistencia, lo que se relaciona con los valores tan bajos de resistividad. Este parámetro es el inverso de la conductividad, que alcanza su valor máximo en los compuestos metálicos. Otros autores han hallado que la variación de la resistividad puede ser de hasta 5 órdenes de magnitud [144,145], aunque ha sido mediante medidas eléctricas que les ha permitido conocer la resistividad de la fase monoclinica (aislante), lo cual no ha sido posible para nosotros.

6.3- Efecto del espesor de las películas de VO₂ (M)

Con objeto de realizar un estudio más completo y exhaustivo sobre el grado en el que las diferentes variables en la preparación de las películas delgadas de VO₂ afectan a la transmitancia luminosa y a la modulación solar, se ha procedido a la simulación y modelización de los espectros de transmitancia para diferentes espesores.

Para ello, se han tomado los modelos ópticos de la muestra C lavada, aquella con la que se han obtenido mejores resultados (5 capas y secado en estufa a 70°C), correspondientes a los espectros de transmitancia a 25 y a 90°C (baja y alta temperatura); y, con el software WVASE, se han generado los espectros de transmitancia que les corresponderían para un modelo consistente en el mismo sustrato y dos películas de espesores variables, pero manteniendo los parámetros ópticos constantes. Estos espesores, concretamente, son: 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 100, 120, 150, 175, 200, 230, 260 y 300 nm. De esta manera, en la figura 37 se muestran los espectros de transmitancia simulados a 25 y a 90°C, respectivamente, para los diferentes espesores:

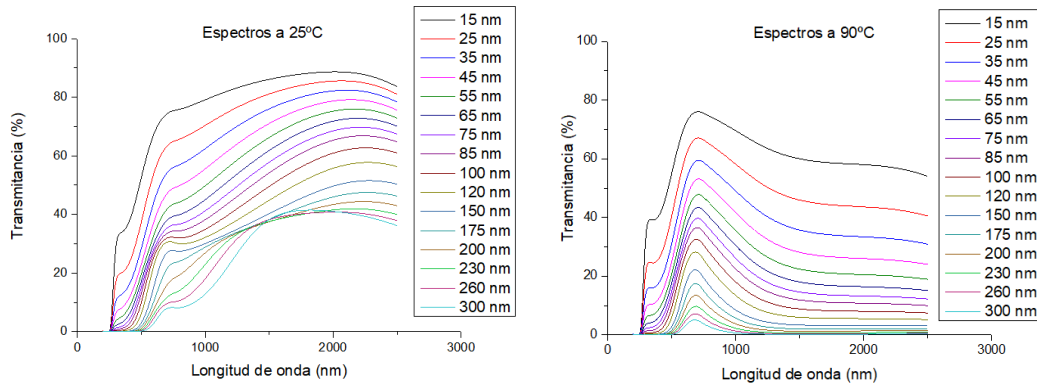


Figura 37- Espectros de transmitancia a 25°C y a 90°C para los diferentes espesores simulados

Puede observarse, como era de esperar, que a medida que aumenta el espesor, independientemente de la temperatura y la longitud de onda, la transmitancia de las muestras disminuye. Esto es debido a que la radiación tendrá una mayor oposición para atravesar la película, siendo más probables los fenómenos de absorción y reflexión, ya que κ es superior a 0 en todo el rango.

A continuación, se muestran, a modo de ejemplo, en la figura 38, algunos espectros de transmitancia a ambas temperaturas para observar cómo varían uno junto al otro cuando se modifica el espesor. El resto de espectros simulados se encuentran en el anexo III.

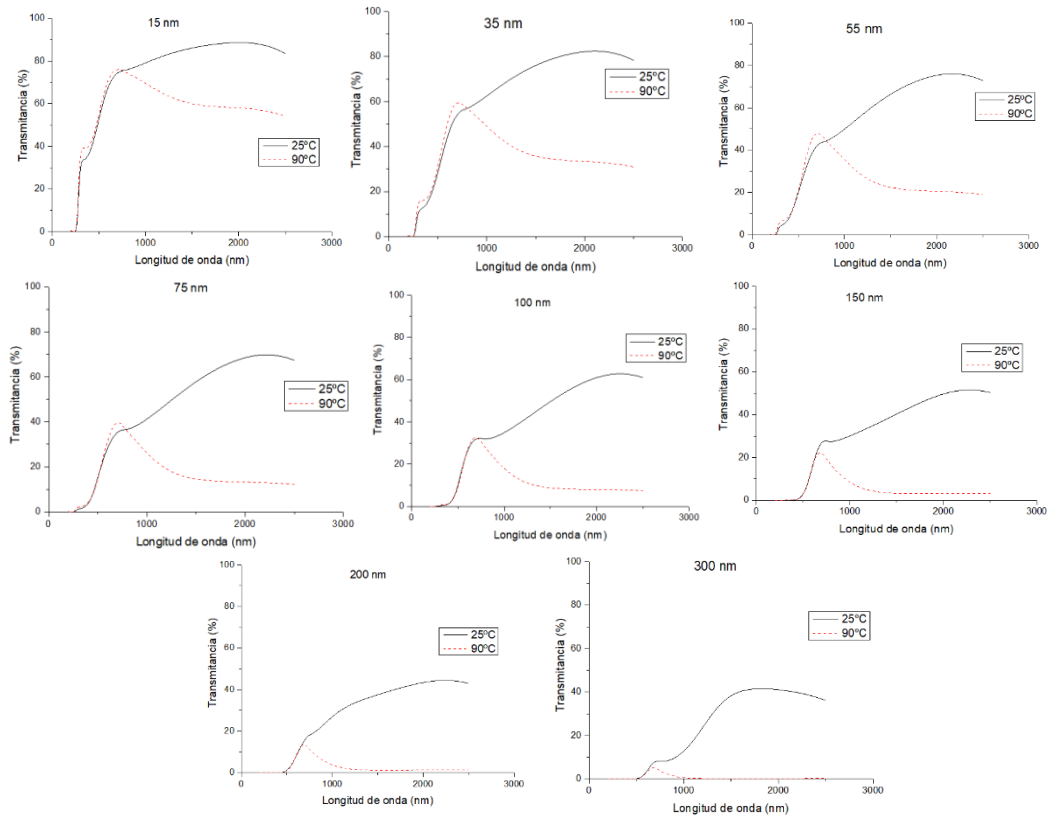


Figura 38- Espectros de transmitancia a 25°C y a 90°C juntos para distintos espesores

Se observa, de nuevo, en la fig. 38, que un mayor espesor causa la disminución de la transmitancia especialmente cuando la muestra se encuentra a 90°C, disminuyendo desde valores del 60%, en el NIR para el espesor de 15 nm, hasta una transmitancia del 0% para espesores de 300 nm.

Los espectros para espesores elevados muestran que la transmitancia en el rango del visible a 90°C es inferior a la transmitancia a 25°C, no como sucede a espesores más bajos (fig. 38), lo que hace presagiar que la modulación solar será superior para espesores elevados, por lo ya expuesto.

Esta caída de la transmitancia en el rango del NIR se ha cuantificado de la misma forma que en el caso de los espectros de las muestras preparadas. De este modo, por un lado, se ha determinado a los 2000 nm de longitud de onda y, por el otro, se ha medido la caída en el valor de longitud de onda donde esta es máxima. Puede verse en la tabla 12 y en la figura 39.

	Caída a 2000 nm		Caída máxima	
	Log. Onda (nm)	Caída (%)	Long. onda (nm)	Caída (%)
15 nm	2000	30,666	2145	30,881
25 nm	2000	41,901	2160	42,292
35 nm	2000	48,770	2182,5	49,369
45 nm	2000	52,735	2200	53,570
55 nm	2000	54,748	2215	55,535
65 nm	2000	55,452	2232,5	56,788
75 nm	2000	55,289	2247,5	56,857
85 nm	2000	54,568	2260	56,335
100 nm	2000	52,894	2272,5	54,878
120 nm	2000	50,235	2285	52,334
150 nm	2000	46,431	2285	48,444
175 nm	2000	43,903	2267,5	45,393
200 nm	2000	42,080	2232,5	43,039
230 nm	2000	40,788	2157,5	41,124
260 nm	2000	40,360	2012,5	40,361
300 nm	2000	40,858	1812,5	41,322

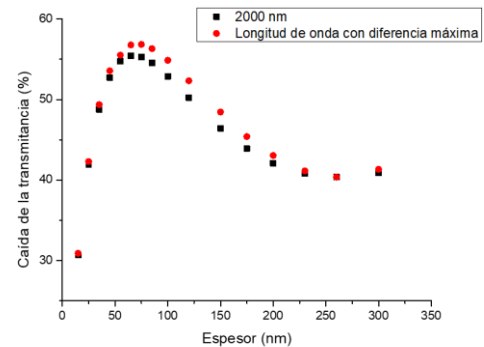


Figura 39- Caída de la transmitancia con el espesor

Tabla 12- Caída de la transmitancia con el aumento de espesor

Se observa que la caída de la transmitancia presenta un máximo para 75 nm de espesor, tanto si consideramos 2000 nm como el valor de longitud de onda donde la caída es máxima, siendo esta caída superior al 50% para espesores en el rango de 45 a 120 nm. Para los valores de espesor inferiores a 45 nm, la disminución de la transmitancia es menor cuanto menor es el espesor debido a que al ser tan fina la película, toda la radiación es capaz de atravesarla, independientemente de la temperatura a la que se encuentre, siendo el efecto dominante la menor cantidad de material termocrómico depositado. Esto nos puede hacer pensar que el espesor óptimo se encontrará en el citado intervalo. Sin embargo, el espesor óptimo ha de determinarse con los parámetros T_{lum} y ΔT_{sol} o ΔT_{IR} , siendo el valor de la caída, únicamente, algo orientativo.

	Transmitancia solar		Transmitancia infrarroja		Transmitancia luminosa		Promedio
	T 25°C (%)	T 90°C (%)	T 25°C (%)	T 90°C (%)	T 25°C (%)	T 90°C (%)	
15 nm	68,85	64,213	81,176	67,008	61,745	64,577	63,161
25 nm	58,005	52,035	73,633	54,991	47,583	51,759	49,671
35 nm	49,913	43,127	66,698	45,691	38,007	42,531	40,269
45 nm	43,815	36,425	60,563	38,365	31,763	35,937	33,85
55 nm	39,165	31,246	55,283	32,502	27,734	31,171	29,4525
65 nm	35,577	27,137	50,826	27,743	25,09	27,613	26,3515
75 nm	32,766	23,795	47,116	23,825	23,237	24,808	24,0225
85 nm	30,534	21,01	44,059	20,56	21,739	22,432	22,0855
100 nm	27,882	17,563	40,492	16,586	19,513	19,236	19,3745
120 nm	25,123	13,876	37,172	12,527	15,874	15,232	15,553
150 nm	21,618	9,606	34,012	8,199	10,032	9,968	10
175 nm	18,978	6,949	31,945	6,69	6,724	6,814	6,769
200 nm	16,665	4,998	29,734	3,902	4,899	4,775	4,837
230 nm	14,387	3,4	26,822	2,457	3,644	3,282	3,463
260 nm	12,566	2,364	23,987	1,55	2,683	2,32	2,5015
300 nm	10,614	1,5	20,762	0,854	1,64	1,483	1,5615

Tabla 13- Valores de transmitancia solar, IR y luminosa a baja y alta temperatura para los modelos de diferente espesor

Los valores de transmitancia luminosa, solar e infrarroja a 25 y 90°C, mostrados en la tabla 13, han sido obtenidos aplicando las ecuaciones 2, 3 y 4 del apartado 5.3 del presente TFM, y se muestran en la figura 40. En el caso de la transmitancia luminosa se ha incluido el valor promedio, ya que, como se ha comentado anteriormente, este parámetro no debe disminuir con la temperatura, por lo que se da un valor medio como muestra del parámetro T_{lum} .

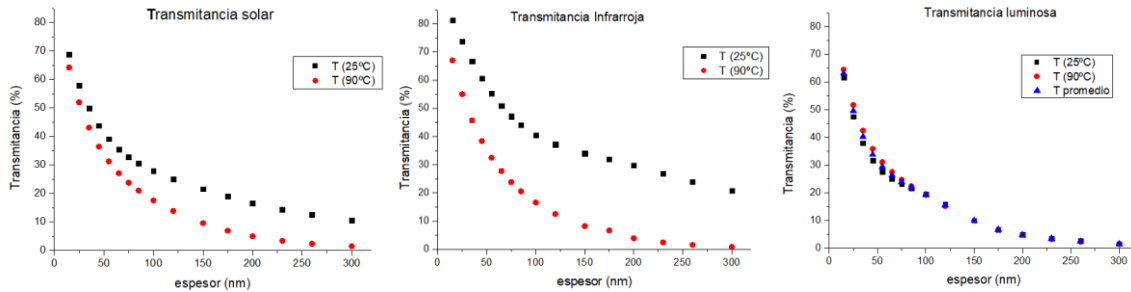


Figura 40- Variación de los valores de transmitancia solar, infrarroja y lumínica para los diferentes espesores simulados

Las transmitancias solar e infrarroja disminuyen conforme se aumenta el espesor en los modelos, sin embargo, la diferencia entre los valores antes y después de la T_c parece que va en aumento; siendo su comportamiento idéntico, aunque mucho más acusado, como se observa en la fig. 40, para el ΔT_{IR} .

De igual manera, la transmitancia luminosa también disminuye con el aumento de espesor; sin embargo, sus valores a 25 y a 90°C son muy similares, especialmente a partir de los 100 nm de espesor. Con todo esto, puede concluirse que cuanto menor sea el espesor, mayor será la transmitancia luminosa, por lo que, para obtener valores óptimos de este parámetro, es preferible trabajar con espesores pequeños; siendo perfectamente compatible con un dopado del VO_2 o con el empleo de películas delgadas antirreflectantes, tal y como ya se ha discutido.

	ΔT_{sol}	ΔT_{IR}	ΔT_{lum}
15 nm	4,637	14,167	-2,832
25 nm	5,97	18,642	-4,176
35 nm	6,786	21,007	-4,524
45 nm	7,389	22,198	-4,174
55 nm	7,919	22,781	-3,437
65 nm	8,439	23,083	-2,523
75 nm	8,971	23,291	-1,571
85 nm	9,514	23,499	0,693
100 nm	10,319	23,907	0,2777
120 nm	11,247	24,646	0,642
150 nm	12,012	25,813	0,064
175 nm	12,028	26,255	-0,089
200 nm	11,667	25,832	0,124
230 nm	10,987	24,366	0,362
260 nm	10,201	22,437	0,363
300 nm	9,114	19,908	0,202

Tabla 14- Valores de los incrementos de transmitancia solar, infrarroja y luminosa para los diferentes espesores simulados

Aplicando las ecuaciones 5, 6 y 7, también en el apartado 5.3 de la Memoria, se han calculado las diferencias entre dichos valores para cuantificar las diferencias entre las transmitancias a alta y baja temperatura, obteniéndose los valores mostrados en la tabla 14 y en la figura 41. El signo negativo, en la columna de ΔT_{lum} , hace referencia a que, para determinados espesores, la transmitancia a alta temperatura es superior a la transmitancia a baja temperatura. Estos mismos incrementos se han representado para observar de una manera gráfica su variación con la temperatura en función del espesor.

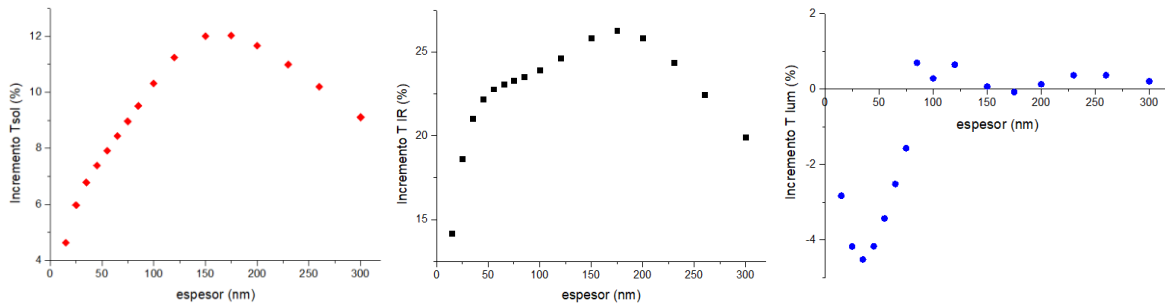


Figura 41- Representación del incremento de transmitancia solar, infrarroja y lumínica para los diferentes espesores simulados

El ΔT_{sol} y el ΔT_{IR} muestran un comportamiento muy similar, con valores máximos para espesores comprendidos entre 150 y 200 nm. En lo que al ΔT_{lum} se refiere, al tener valores negativos (mayor transmitancia a 90°C) o muy cercanos a cero, podemos deducir que la transmitancia en el visible nunca disminuirá de una manera a tener en cuenta con el aumento de temperatura, lo cual es un factor positivo para su aplicación en ventanas inteligentes.

Es necesario llegar a un compromiso con respecto al espesor considerando el comportamiento de la transmitancia lumínica y de la modulación solar con el aumento de este, ya que ambos tienen comportamientos que podríamos describir como inversos.

Los valores de la simulación indican que cuanto menor es el espesor mayor será la transmitancia luminosa, mientras que los valores de modulación solar e infrarroja presentan un máximo para películas delgadas con espesores entre los 150 y los 200 nm de espesor, siendo más pequeña cuanto menor es el espesor de la película. Al tener estas propiedades un comportamiento antagónico, podríamos predecir que el mejor resultado conjunto lo tendrán las películas con un espesor intermedio, de entre 60 y 80 nm. Es muy complicado discutir cuál sería el espesor óptimo, de ahí que lo que se proporcione sea un intervalo. Zhang et al. ^[146] establecen que los valores óptimos de espesor se encuentran entre 40 y los 80 nm, mientras que Taylor et al. ^[147] consideran un espesor idóneo si está comprendido en el intervalo de 60 a 100 nm.

Es importante tener claro que no sería correcto establecer que espesores que difieran mucho del intervalo propuesto serían adecuados simplemente porque permitieran obtener un resultado muy bueno para alguno de los dos parámetros. Esto es debido a que, para la aplicación de las películas delgadas de VO₂ en ventanas inteligentes, no basta con que uno de los valores sea el óptimo. Una ventana con una muy buena transmitancia luminosa y sin apenas modulación solar sería como una ventana de las utilizadas hoy en día en todos los edificios; en cambio, si tuviera una muy buena modulación solar pero muy mala transmitancia luminosa, la regulación térmica sería muy buena, pero a costa de una baja iluminación natural de la estancia.

7- Conclusiones

En base a los resultados expuestos y discutidos, podemos considerar a las películas delgadas de VO₂ como un recubrimiento muy prometedor para su uso en ventanas inteligentes termocrómicas. No obstante, será necesario abordar la optimización de las distintas etapas y parámetros del procesado para alcanzar unos resultados adecuados para su implementación. Las conclusiones alcanzadas con la realización de este TFM se enumeran a continuación:

- ✓ Se han preparado láminas delgadas de VO₂ uniformes y estables mediante el método sol-gel, usando deposición por inmersión, con un importante comportamiento termocrómico. De los dos parámetros estudiados, número de capas y T^a de secado, parece que el primero es el más relevante, mostrando mejores resultados las películas formadas por 5 capas.
- ✓ Este resultado ha sido confirmado mediante la simulación del comportamiento óptico de las láminas con las mismas características que las preparadas, pero con diferentes espesores, encontrando que el espesor óptimo debe estar en el intervalo entre 60 y 80 nm.
- ✓ Los espectros de transmitancia muestran una evolución con la temperatura, de 25 a 90°C, en los que la transmitancia en la región visible permanece prácticamente inalterada, mientras que en el NIR muestra una disminución muy notable, logrando caídas a 2000 nm de hasta el 85% respecto del valor a T^a ambiente, como resultado de la MIT.
- ✓ El seguimiento de la transmitancia a 2000 nm por ciclos de calentamiento y enfriamiento de 25°C a 90°C muestra un comportamiento histerético, produciéndose la transición a menor T^a y más gradualmente durante el enfriamiento que durante el calentamiento.
- ✓ El cálculo de T_{lum} y T_{sol} como parámetros relevantes para la aplicación de estas láminas en ventanas inteligentes indica que es necesario el empleo de agentes dopantes o de películas antirreflectantes para lograr los valores ideales para su aplicación.
- ✓ El paso final realizado, consistente en un lavado de la muestra en agua con ultrasonidos durante 30 minutos, permite obtener mejores resultados de T_{lum} y ΔT_{sol} y reducir el color amarillento de la película, que es también un inconveniente para su aplicación.
- ✓ Se ha logrado modelizar con un excelente ajuste la transmitancia de las láminas a temperaturas superiores a 25°C a partir de datos obtenidos en un espectrofotómetro, lo que abre un abanico de posibilidades en el campo de la modelización y simulación. Además, para este ajuste es necesario incluir en el modelo un oscilador de Drude a temperaturas cercanas y superiores a la temperatura crítica.
- ✓ Los estudios revelan un comportamiento espectral de n y κ, siendo n, en el NIR, superior a 2 a cualquier temperatura, mientras κ es cercano a 0 a temperatura ambiente, pero aumenta al pasar a fase metálica. Los ciclos de histéresis también están presentes en la variación de los parámetros ópticos y la constante dieléctrica con la temperatura.

8- Perspectivas de futuro

El VO₂ es uno de los compuestos que ha despertado en los últimos años un mayor interés en el campo de la Física de la Materia Condensada debido a la MIT y al cambio de fase estructural que presenta. Esto hace que, además de para conocer en profundidad el mecanismo por el que tiene lugar esta transición, también se investigue sobre sus posibles aplicaciones prácticas, no solo como recubrimiento en ventanas inteligentes, sino también, en detectores térmicos de radiación IR ^[148], dispositivos de encendido/apagado ^[149], capacitores ^[150], sensores de gas ^[151], baterías de litio ^[152]...

A pesar de que las investigaciones sobre su aplicación en ventanas inteligentes comenzaron en los 80, todavía no se ha logrado su utilización comercial debido principalmente a sus propiedades intrínsecas insatisfactorias, como su elevada T_c (68°C), las insuficiente T_{lum} y ΔT_{sol}, su color y que se oxida a V₂O₅; además de que el proceso de fabricación ha de ser fácil y de bajo coste. Para solucionar estos problemas, se está investigando con diferentes estrategias, como el dopado con metales ^[113], estructuras multicapas ^[124], el diseño de nanoestructuras ^[153], el uso de materiales termocrómicos híbridos ^[154] y de nanomateriales biomiméticos ^[155]; siendo los más comunes los dos primeros. Otro punto de investigación que cada día abarca un mayor protagonismo es que estas ventanas tengan, también, otras funciones ^[34]. Esto podría lograrse con el empleo de estructuras multicapas, ya que añadir una película de SiO₂ aportaría, también, superhidrofobicidad o, una capa de TiO₂ añadiría actividad fotocatalítica capaz de degradar contaminantes orgánicos.

Como ya se ha citado, esta es una nueva línea de investigación en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la UCA. De hecho, se pretendía presentar en este TFM un estudio sobre el efecto de un mayor número de variables (T^a de oxidación y de reducción, peso molecular del PVP empleado en el sol, considerar otro número de capas...) que permitieran optimizar el mayor número posible de variables con objeto de obtener películas de VO₂, mediante un método sencillo y reproducible, con el mayor efecto termocrómico posible. Sin embargo, por motivos de la pandemia, esto no ha sido posible, por lo que queda pendiente para futuras investigaciones. Además, en el departamento ya se ha trabajado con soles de TiO₂ y de W, por lo que hay experiencia con estos compuestos que permitirán obtener unos mejores parámetros en lo que a transmitancia y temperatura crítica se refiere.

Con todo esto, puede considerarse que aún queda un amplio margen de mejora en este campo para lograr la implantación comercial de las ventanas inteligentes termocrómicas, pero seguro que, más pronto que tarde, se podrá disfrutar de este tipo de ventanas y del menor gasto económico que su uso conlleva.

9- Bibliografía

- [1] <https://www.redaccionmedica.com/secciones/sanidad-hoy/coronavirus-una-vacuna-parcialmente-efectiva-erradicaria-la-pandemia-4196>; consulta: 10/06/2020
- [2] <https://www.lavanguardia.com/local/barcelona/20200426/48722721222/contaminacion-aire-barcelona-catalunya-confinamiento.html>; consulta 10/06/2020
- [3] <https://elpais.com/sociedad/2020-04-11/el-confinamiento-reduce-a-la-mitad-la-contaminacion-en-las-80-ciudades-mas-pobladas-de-espana.html>; consulta: 10/06/2020
- [4] <https://elpais.com/sociedad/2020-04-18/el-residuo-plastico-de-una-compra-rapida-y-desinfectable.html>; consulta: 10/06/2020
- [5] <https://www.marketingdirecto.com/marketing-general/tendencias/solamente-un-10-de-los-europeos-estaria-dispuesto-a-pagar-mas-por-vehiculos-ecologicos>; consulta: 10/06/2020
- [6] A.M. Omer (2009); *Journal of Renewable and Sustainable Energy*,1(5):053101
- [7] Y. Liu et al. (2020), *Progress in Organic Coatings*, 142:105589
- [8] A. Chen (2015), Cool Colors Project: Improved Materials for Cooler Roofs
- [9] R. Alghamedi et al. (2014), *Scientific Reports*, 4:6632
- [10] S.D. Rezaei et al. (2017), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 159:26–51
- [11] G.A. Niklasson & C.G. Granqvist (2007), *Journal of Material Chemistry*, 17:127-156
- [12] <https://espanol.epa.gov/espanol/efectos-de-la-radiacion-uv-en-la-salud>; consulta: 10/06/2020
- [13] John Wiley & Sons (2007) Infrared Radiation, *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*
- [14] L. Long (2014), *Scientific Reports*, 6:6427
- [15] C.G. Granqvist (2014), *Thin Solid Films*, 564:1-38
- [16] U.S. Department of Energy (2011), *Buildings Energy Data Book*
- [17] United Nations Environmental Programme. Buildings and Climate Change: Summary for Decision-Makers; UNDP Sustainable Buildings & Climate Initiative: Paris, France, 2009
- [18] L. Yang et al. (2014); *Applied Energy*, 115:164-173
- [19] <http://energy.gov/energysaver/articles/tips-windows>; consulta: 10/06/2020
- [20] M. Kamalisarvestani et al. (2013); *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26:353-364
- [21] Y. Wang et al. (2016); *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 7:283-304
- [22] C.M. Lampert & C.G. Granqvist (1990); *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, 4.
- [23] C.G. Granqvist (1990) *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 16:5
- [24] N.R. Mlyuka et al. (2009); *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 206(9):2155-2160
- [25] X. Ji, et al. (2020); *Progress in Organic Coatings*, 145:105164
- [26] M.M. Seyfour & R. Binions (2017); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 159:52-65
- [27] X. Li et al. (2019); *Joule*, 3(1):290-302
- [28] I.P. Parkin & T.D. Manning (2006); *Journal of Chemical Education*, 83(3):393-400
- [29] M. Li et al. (2017); *Small*, 13(36):1701147
- [30] F.J. Morin (1959); *Physical Review Letters*, 3(1):34-36.
- [31] C.G. Granqvist (1985); *Physica Scripta*, 32:401-407
- [32] C.G. Granqvist (2007); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91:1529-1598
- [33] M. Saeli et al. (2010); *Energy and Buildings*, 42(10):1666-1673
- [34] Y. Ke et al. (2018); *Advanced Functional Materials*, 28(22):1800113
- [35] S. Ji et al. (2010); *Journal of Crystal Growth*. 312(2):282-286
- [36] Y. Gao et al. (2012); *Nano Energy* 1(2):221-246
- [37] H. Yoon et al. (2016); *Nature Materials* 15:1113-1119.
- [38] Y. Gao et al. (2012). *Nano Energy* 1(2):221-246.
- [39] S. Liang et al. (2016); *ACS Omega* 1(6):1139-1148.
- [40] B. Dong et al. (2016); *RSC Advances*, 6(85):81559-81568.
- [41] C. Wu et al. (2010) *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(1):134-137
- [42] F. Bêteille & J. Livage (1998); *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13(3):915-921
- [43] J. Sun & G.K. Pribil (2017); *Applied Surface Science*, 421:819-823
- [44] J.B. Goodenough (1971); *Journal of Solid State Chemistry*, 3:490-500
- [45] X. He, et al (2015); *Physical Chemistry Chemical Physical*, 17(17):11638-11646
- [46] Y. Cui et al. (2018); *Joule*, 2(9):1707-1746
- [47] G. Andersson et al. (1954); *Acta Chemica Scandinava*, 8:1599-1606.
- [48] G. Andersson et al. (1956); *Acta Chemica Scandonava*, 10:623-628.
- [49] J.M: Longo & P. Kierkegaard (1970); *Acta Chemica Scandinava*, 24:420-426.
- [50] K. Liu et al. (2018); *Materials Today*, 21(8):875-896
- [51] A. Zylbersztejn & N.F. Mott (1975); *Physical Review B*, 11:4383-4395
- [52] V. Eyert (2011); *Physical Review Letters*, 107(1):016401.

- [53] D. Ruzmetov et al. (2009); *Physical Review B*, 79(15):153107
- [54] M.K. Zayed et al. (2019); *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 582:411887
- [55] T.J. Huffman et al. (2017); *Physical Review B*, 95(7):075125
- [56] R. Basu et al (2019); *Journal of Physical Chemistry C*, 123(17):11189-11196
- [57] T.V. Slusar et al. (2017); *Scientific Reports*, 7(1):16038
- [58] S. Biermann et al. (2005); *Physical Review Letter*, 94(2):026404
- [59] R.M Wentzcovitch et al. (1994); *Physycal Review Letters*, 72(21):3389-3392
- [60] J.J. Feng et al. (2020); *Applied Physics Letters*, 116(8):082402
- [61] O. Nájera et al. (2018); *Physical Review B*, 97(4):045108
- [62] P. Baum et al. (2007); *Science*, 318(5851):788-792
- [63] S. Guan et al. (2019); *Dalton Transactions*, 48(25):9260-9265
- [64] C. Weber et al. (2012); *Physical Review Letters*, 108(25):256402
- [65] Q. Hao et al. (2018); *Advanced Materials*, 30(10):1705421
- [66] B. Li et al (2019), *Ceramics International*, 45(4):4342-4350
- [67] H. Katzke, et al. (2003); *Physical Review B*, 68(2):024109
- [68] U. Schwingenschlög & V. Eyert (2004); *Annalen der Physik (Leipzig)*, 13(9):475-510
- [69] S. Kachi et al. (1973); *Journal of Solid State Chemistry*, 6(2):258-270
- [70] U. Schwingenschlogl & V. Eyert (2004); *Annalen der Physik (Leipzig)*, 13(9):475-510
- [71] Y. Ji et al. (2014); *Thin Solid Films*, 562:568-573
- [72] S. Longa et al. (2019); *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 189:138-148
- [73] J.A. Ramirez-Rincon et al. (2018); *Journal of Applied Physics*, 124(19):195102
- [74] G.E. Jellison Jr. & F.A. Modine; *Applied Physics Letters*, 69:371.
- [75] https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Tauc-Lorentz_Dispersion_Formula.pdf
- [76] J. A. Ramirez-Rincon et al. (2018); Supplementary Material; *Journal of Applied Physics*, 124(19) :195102
- [77] Mark Fox (2002), *Optical Properties of Solids*
- [78] M. Nazari et al. (2013); *Physical Review B*, 87(3):035142
- [79] https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Drude_Dispersion_Model.pdf
- [80] M Eslamian (2017); *Nano-Micro Letters*, 9:3
- [81] V.P. Prasadam et al. (2019); *Materials Today Chemistry*, 12:396-423
- [82] J. Zhang et al. (2016); *Journal of Materials Chemistry C*, 4:5281-5288.
- [83] K.K. James et al. (2016); *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 76:64-69
- [84] H.T. Shigenao Kodie (1967); *Journal of Physical Society of Japan*, 22(3):946-947
- [85] X. Lu et al. (2017); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 159:102.
- [86] M. Li et al. (2013); *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(7):1207-1212
- [87] J. Hu et al. (2012); *Smart Materials and Structures*, 21(5):53001–53023
- [88] M. Xygkis et al. (2019); *Coatings*, 9(3):163
- [89] C.J. Brinker et al. (1992); *Journal of Non Crystal Solids*, 147:424-436
- [90] S. Wang et al. (2016); *Progress in Materials Science*, 81:1-54
- [91] O. Monfortet al. (2014); *Applied Surface Science*, 322:21-27
- [92] H.K. Raut et al. (2011); *Energy and Environmental Science*, 4(10):3779-3804
- [93] J. Wu et al. (2013); *Applied Surface Science*, 268:556– 560
- [94] M. Xygkis et al. (2019); *Coatings*, 9(3):163
- [95] M.A. Asiabar et al. (2018); *Applied Physics A*, 124(1):51
- [96] C.B. Greenberg (1983); *Thin Solid Films*, 110:73-82
- [97] O. Berezina et al. (2015); *Thin Solid Films*, 574:15-19
- [98] M. Pan et al. (2004); *Journal of Crystal Growth*, 265:121-126
- [99] Z.T. Zhang et al. (2010); *Langmuir*, 26(13):10738-10744
- [100] L. Kang et al. (2009); *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(10):2211-2218.
- [101] H. Kozuka & T. Kishimoto (2001); *Chemical Letters*, 11:1150-11151.
- [102] T. Kishimoto & H. Kozuka (2003); *Journal of Materials Research*, 18(2):466-474
- [103] Z. Zhang et al. (2010); *Langmuir*, 26(13):10738:10744
- [104] R. Grybos et al. (1997); *Transition Metal Chemistry*, 22(1):61–64.
- [105] M. Pan et al. (2004); *Journal of Crystal Growth*, 265:121-126
- [106] J. Yu et al. (2016); *Materials Research Bulletin*, 82:11–15
- [107] C. Jeffrey Brinker (2013); *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, Chapter 10: Dip coating*, 233-361
- [108] G. Fu et al. (2006); *Thin Solid Films*, 515(4):2519-2522
- [109] http://bdigital.unal.edu.co/43138/24/9587012070_Parte%204.pdf
- [110] O. Izquierdo Oraá (2014); *Univerisdad del País Vasco*, Producción de hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de methanol
- [111] G. Rampelberg, et al. (2015); *Journal of Materials Chemistry C*, 3(43):11357-11365

- [112] L. Hu et al. (2016); *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 77(1):85-93
- [113] M. Panagopoulou et al. (2016); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 157:1004-1010
- [114] J.T. Swann & D.J. De Smet (1985); *Journal of Applied Physics*, 58(3):1335-1339
- [115] H. Kakiuchida et al. (2007); *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(2):113
- [116] M. Nazari et al. (2013); *Physical Review B*, 87(3):035142.
- [117] <https://webs.ucm.es/info/gioq/fenopt/imagenes/Brewster/index.htm> (Universidad Complutense de Madrid)
- [118] <https://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/Sample-Chapter.pdf>
- [119] ASTM. (2012) Standard tables of reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on a 37_tilted surface. *Active standard ASTM G173*, <https://www.astm.org/Standards/G173.htm>
- [120] Z. Chen et al. (2011); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(9):2677-2684
- [121] Y. Chen et al. (2017); *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(33):27784-27791
- [122] N. Wang et al. (2015); *Journal of Materials Chemistry C*, 3(26):6771-6776
- [123] C. Ji et al. (2018); *Journal of Materials Chemistry C*, 6:6502
- [124] J. Zhang et al. (2017); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 162:134-141
- [125] Z. Qua et al. (2019); *Materials Research Bulletin*, 109:195-212
- [126] X. Xu et al. (2012); *Applied Surface Science*, 261:83-87
- [127] G.J. Kovacs et al. (2011); *Journal of Applied Physics*, 109:063708
- [128] J. Li & J. Dho (2014); *Journal of Crystal Growth*, 404:84-88
- [129] C. Petit et al. (1999); *Journal of Physics Condensed Matter*, 11(16):3259-3264
- [130] N. Dávila et al. (2014); *IEEE Photonics Technology Letters*, 26(10):1011-1014
- [131] J. Rozen et al. (2006); *Applied Physic Letters*, 88:081902
- [132] D. Ruzmetov et al. (2009); *Physical Review B*, 79:153107
- [133] T. Yao et al. (2010); *Physical Review Letter*, 105:226405
- [134] M.A. Sobhan et al. (1996); *Solar Energy Mater & Solar Cells* 44(4):451-455.
- [135] C.S. Blackman et al. (2009); *Thin Solid Films*, 517:4565
- [136] Z. Chen et al. (2014); *Journal of Materials Chemistry A*, 2(8):2718-2727
- [137] C. Liu et al. (2018); *Journal of Alloys and Compounds*, 731:1197-1207
- [138] S. Li et al. (2014); *Journal of Applied Physics*, 115(5):053513
- [139] M. Covei et al. (2016); *Ceramics international*, 42(12):13805-13811
- [140] O.P. Konovalova et al. (1999); *Journal of Optical Technology*, 66(5):391-388
- [141] M. Currie et al. (2017); *Optical Materials Express*, 7(5):1697-1707
- [142] J. Houska et al. (2017); *Applied Surface Science*, 421:529-534
- [143] T. Huang et al. (2016); *Optical Materials Express*, 6(11):3609-3711
- [144] W.T. Liu et al. (2011); *Nano Letters*, 11:466-470
- [145] G. Hamaoui et al. (2019); *Scientific Reports* (2019) 9:8728
- [146] Z. Zhang et al. (2011); *Energy & Environmental Science*, 4(10):4290-4297
- [147] A. Taylor et al. (2013); *Optics, Express*, 21(5):750-764.
- [148] M. Benkahoul et al. (2011); *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(12):3504-3508
- [149] C. Chen et al. (2001); *Sensors and Actuators A: Physical*, 90(3):212-214.
- [150] C.G. Granqvist (2016); *Thin Solid Films*, 614:90-96
- [151] Y. Yang et al. (2011); *Chemical Communications*, 47(27):7746-7748
- [152] N. Izu et al. (2011); *Sensors*, 11(3):2982-2991.
- [153] C. Liu et al. (2015); *Optics Express*, 23:124-132.
- [154] F. Xu et al. (2018); *Materials Letters*, 222:62-65
- [155] Y. Ke et al (2016); *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(48):33112-33120

Figura 1: H. Wu et al. (2011); *Procedia Engineering*, 25:527-530

Figura 2: L. Long & H. Ye (2014); *Scientific Reports*, 4:6427

Figura 3: Y. Ke et al. (2018); *Advanced Functional Materials*, 28(22):1800113

Figura 4: M. Li et al. (2017); *Small*, 13(36):1701147

Figura 5: C. Wu et al. (2013); *Chemical Society Reviews*, 42:5157-5183

Figura 6: M. Li et al. (2017); *Small*, 13(36):1701147

Figura 7: K. Chen et al. (2017); *Applied Catalysis B: Environmental*, 212:32-40

Figura 8: https://www.chemsrc.com/en/cas/3153-26-2_1028780.html

Figura 9: [https://es.wikipedia.org/wiki/Povidona_\(pol%C3%ADmero\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Povidona_(pol%C3%ADmero))

Figura 11: H.K. Raut et al. (2011); *Energy and Environmental Science*, 4(10):3779-3804

Figura 19: <https://light-measurement.com/spectral-sensitivity-of-eye/>

Figura 20: M. Islam (2017); *Organic Electronics*, 41:143-156

Anexo I

El modelo dieléctrico empleado para el ajuste de los espectros es una combinación lineal de osciladores gaussiano, ε_G , de Tauc-Lorentz (TL), ε_{TL} , y de Drude, ε_D , siendo este último de interés cuando la muestra comienza a adquirir un carácter metálico, tal y como se ha explicado en la memoria. De esta manera, podemos establecer lo siguiente:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{TL}(E) + \varepsilon_G(E) + \varepsilon_D(E) \quad (11)$$

Es importante tener en cuenta que la constante dieléctrica tiene parte real, ε_1 , y parte imaginaria, ε_2 , quedando definida de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad (12)$$

El modelo de Tauc-Lorentz resulta de la combinación de la expresión empírica de Tauc para el comienzo del límite de banda con la absorción cercana al band-gap dada por el oscilador de Lorentz clásico. La expresión de la parte imaginaria, la cual da cuenta de los fenómenos de absorción, es la siguiente:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E} * \frac{AE_0B(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \quad \text{si } E > E_g$$

$$\varepsilon_2 = 0 \quad \text{si } E < E_g \quad (13)$$

Donde A es la amplitud del oscilador con anchura B, E_0 es el pico de energía, E_g es el band-gap óptico y $E=hc\lambda$ es la energía del fotón, siendo λ , h, y c la longitud de onda, la constante de Planck y la velocidad de la luz en el vacío. Por otra parte, la parte real, ε_1 , es derivada de la expresión de ε_2 usando la fórmula de integración de Kramers-Kronig, quedando de la siguiente manera:

$$\varepsilon_R(E) = \varepsilon_I(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_I(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (14)$$

Donde P representa el término principal de Cauchy de la integral.

El modelo del oscilador gaussiano establece que la parte imaginaria de la función dieléctrica viene dada por la siguiente expresión:

$$\varepsilon_I(E) = \frac{A_G}{B_G} \{ \exp[-(E - E_G/B_G)^2] + \exp[-(E + E_G/B_G)^2] \} \quad (15)$$

Los parámetros de ajuste A_G , B_G y E_G son, respectivamente, la amplitud, la anchura y la energía de pico de este oscilador. Al igual que en el caso del modelo de Tauc-Lorentz, ε_1 viene determinada por la integral de Kramers-Kronig (ecuación 14).

Por último, cuando el oscilador de Drude es combinado con otros modelos, ε_D queda de la siguiente manera:

$$\varepsilon_D(E) = -\frac{A_D}{E^2 - i\Gamma_D E} = \left(-\frac{A_D}{E^2 + \Gamma_D^2} \right) - i \left(-\frac{A_D \Gamma_D}{E^3 + \Gamma_D^2 E} \right) \quad (14)$$

Donde A_D es la amplitud del oscilador; E es la energía y Γ_D es la fuerza restauradora.

Anexo II

Se presentan los ajustes de los espectros de transmitancia generados para la muestra A lavada a partir del modelo obtenido con los espectros correspondientes medidos en el espectrofotómetro conforme disminuye la temperatura, partiendo del modelo generado a 90°C. La temperatura de cada medida y ajuste se muestra en la parte superior de cada gráfica. Los puntos verdes hacen referencia a los datos de las medidas experimentales de la transmitancia, mientras que la línea roja continua representa el modelo de ajuste de estos datos.

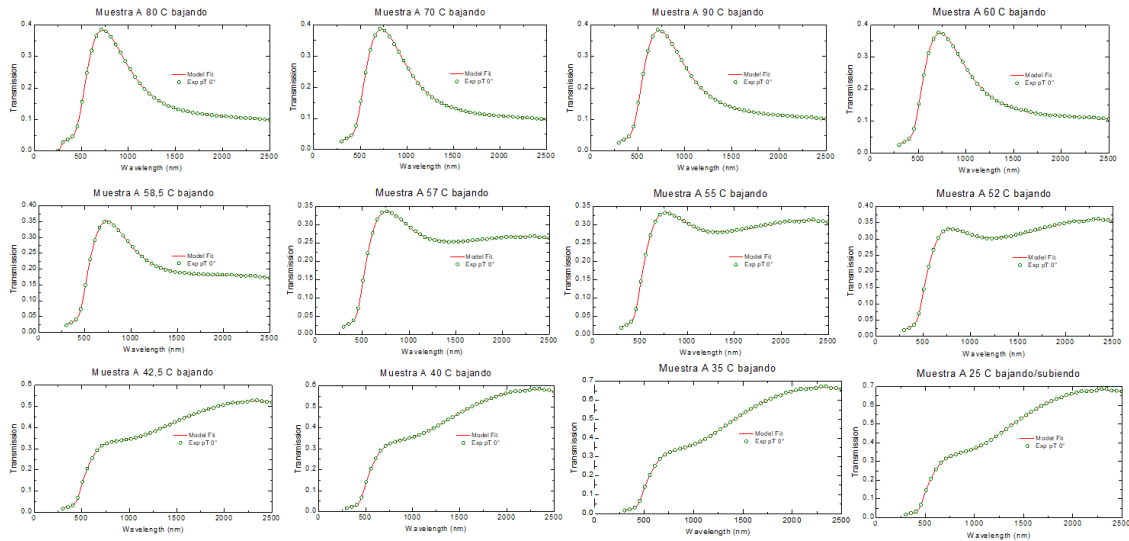


Figura 42- Ajuste de los espectros de transmisión generados a partir del modelo obtenido para la muestra A lavada con los espectros correspondientes medidos en el espectrofotómetro cuando disminuye la temperatura

Esta figura complementa a la figura 31, en la que se muestran los datos experimentales y los ajustes a diferentes temperaturas, pero cuando esta va en ascenso.

Anexo III

Se muestra, a continuación, la simulación de los espectros de transmitancia a 25°C y a 90°C para los espesores adicionales a los que aparecen en la figura 38 de la memoria del presente TFM:

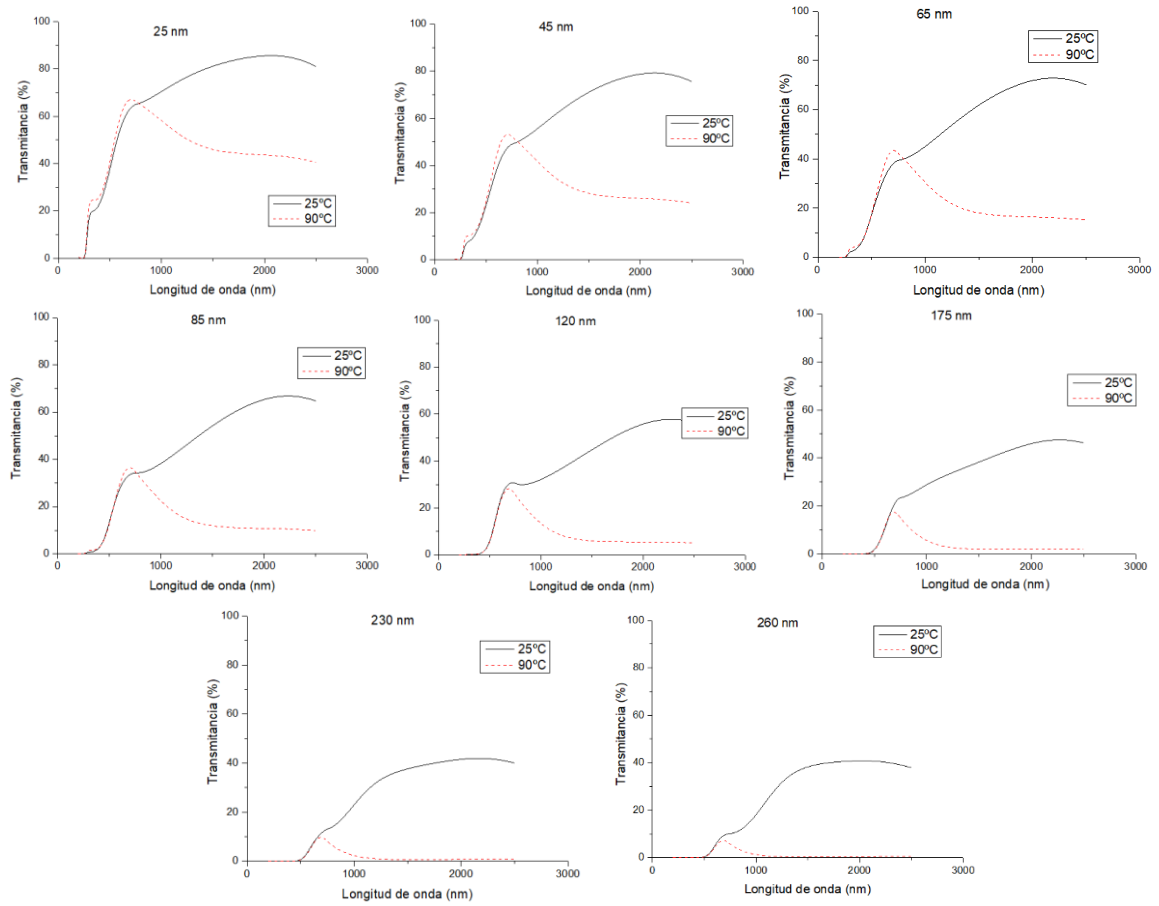


Figura 43- Espectros de transmitancia a 25 y a 90°C para distintos espesores

