

MEJORA DE LAS PRESTACIONES TERMOCRÓMICAS DE RECUBRIMIENTOS DE VO₂ PARA SU APLICACIÓN EN VENTANAS INTELIGENTES

Domínguez-de-la-Vega. M., Bakkali. H., Ramírez. M., Blanco. E.

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

El dióxido de vanadio es un fascinante material termocrómico que exhibe una transición de fase reversible semiconductor-metal (SMT) a una temperatura relativamente baja ($T_{\text{trans}} \approx 68^\circ\text{C}$), que puede modificarse mediante dopado con diversos metales. La SMT puede iniciarse con un determinado número de estímulos externos, como la temperatura, la presión, la aplicación de campos eléctricos o la inyección de portadores de carga, y va acompañada de una variación intensa tanto de las propiedades eléctricas como ópticas del material. Estas propiedades hacen posible un buen número de aplicaciones como interruptores ópticos y eléctricos, así como ventanas inteligentes, que limitarían el paso de la radiación infrarroja en las horas de más calor y la permiten cuando las temperaturas son bajas, permitiendo una considerable reducción del gasto energético del sistema de acondicionamiento de aire.

Para la optimización de la síntesis de láminas delgadas vía sol-gel mediante recubrimiento por inmersión de dióxido de vanadio, se han fijado algunos de los parámetros estudiados anteriormente. Así, se han preparado láminas con 5 o 10 capas sucesivas, depositadas sobre un soporte plano de Borofloat®, a una velocidad de 100 mm/min a partir de una solución 0.125 M de VO(acac)₂ en metanol con unas gotas de agua acidulada, sometida previamente a ultrasonidos de alta potencia y envejecida durante al menos una semana. Asimismo, se ha añadido al sol una cantidad variable de 5%PVP (3-9%wt respecto al alcóxido de vanadio), ya que se demuestra que no sólo mejora la calidad de las películas sino también su efectividad. En concreto, se han usado dos polímeros de bajo peso (K12, MW=1200) y alto peso molecular (K90, MW≈1.3M). Por último, la temperatura de secado de cada capa durante la formación de la lámina se ha fijado en 70°C o 150°C, con objeto de analizar su efecto.

Otros factores analizados han sido el efecto que tienen la atmósfera (inerte o no) y el tiempo de envejecimiento del sol de vanadio precursor en la calidad y reproducibilidad de las películas resultantes, siendo el segundo factor mucho más determinante. Por último, el camino térmico (tiempo, temperatura y atmósferas) seguido por las láminas ha sido monitorizado en detalle con objeto de optimizar las muestras. Dicho camino ha constado de una o más etapas, en las que las temperaturas involucradas oscilaron en el rango de 250-600°C, las atmósferas fueron aire, N₂ o 5%H₂/N₂ y los tiempos de 1-2 horas. Debido a la débil resistencia a la oxidación que presentan estas láminas, para obtener una concentración suficiente de V(IV) en la lámina, de modo que muestre un efecto termocrómico significativo, se ha constatado que es necesaria una atmósfera reductora de H₂/N₂ en la última etapa.

En conclusión, se han preparado diferentes muestras basadas en un sol de V(IV) con diferente espesor y tratamiento térmico que presentan un apreciable efecto termocrómico en el infrarrojo, de diferente magnitud y características dependiendo de la ruta de procesado seguida, mientras su transmitancia en el visible se ve inalterada en el rango de temperatura analizado (25-100°C). Los mejores resultados se han obtenido para muestras preparadas con ayuda de PVP de alto peso molecular, oxidadas previamente y reducidas a 500°C. El comportamiento mostrado es compatible con su aplicación a ventanas inteligentes pero será preciso optimizar la relación entre la transmitancia luminosa integrada (T_{lum}) y la transmitancia solar promedio (T_{sol}), así como disminuir la temperatura crítica de transición por debajo de 50°C.

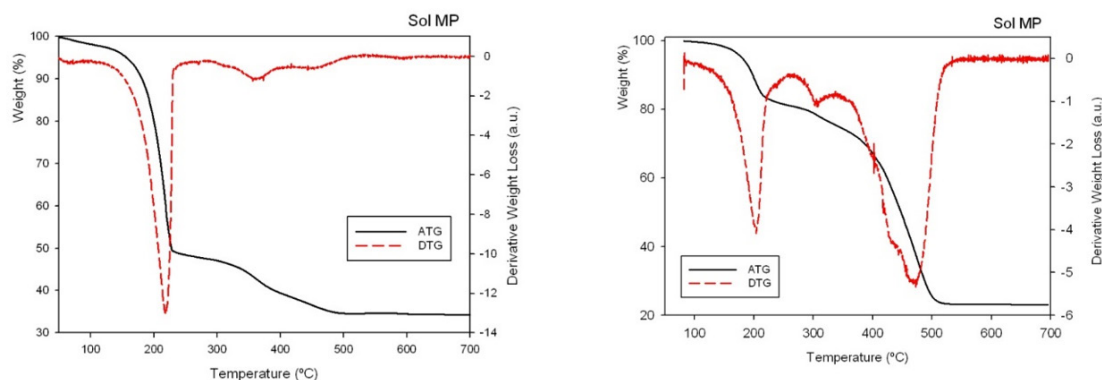


Figura 1. ATG y DTG correspondiente a dos muestras preparadas a partir de soles sin PVP y con PVP. En el segundo caso la pérdida de peso es mayor y se extiende en un rango de temperatura próximo a los 500°C.

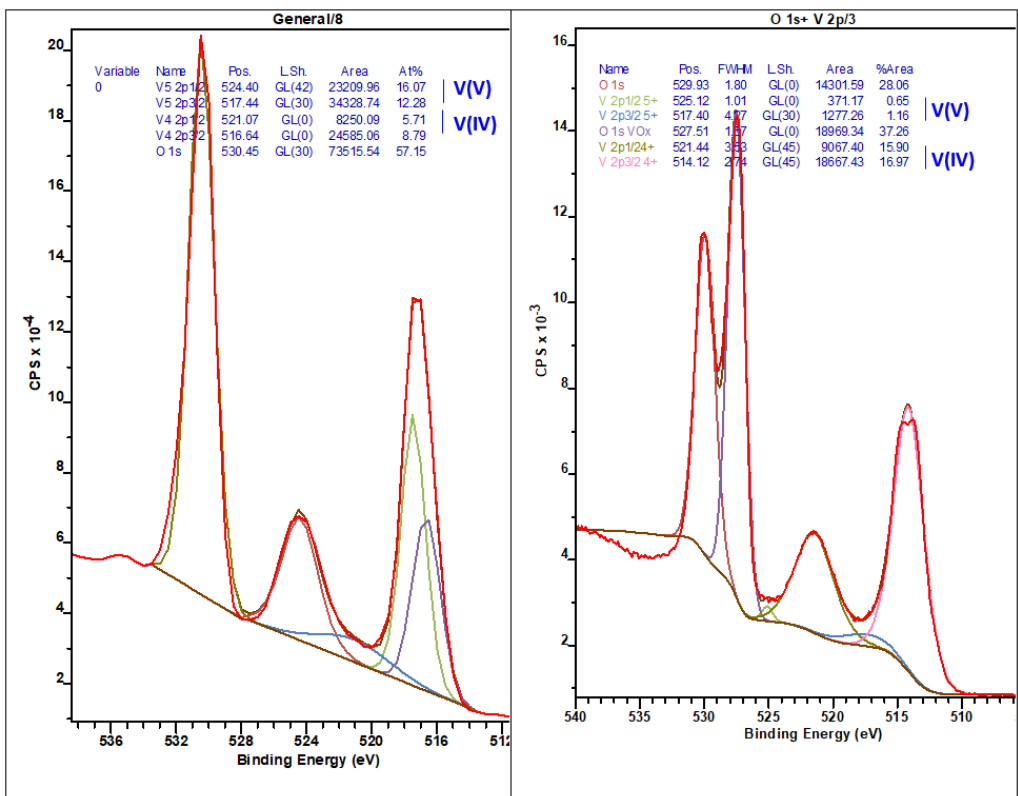


Figura 2. A) Detalle de la región de energía de enlace correspondiente al vanadio y oxígeno en el XPS realizado sobre una muestra obtenida por deposición directa del sol y secado al aire a 150°C, B) Idem para una muestra que, tras el secado, se ha sometido a un tratamiento de oxidación a 500°C y posterior reducción también a 500°C, ambos durante 1 hora.

Figura 3. Imágenes de microscopía SEM de la superficie de diferentes láminas preparadas como se indica en cada caso. Se pone de relieve en rojo el aspecto más diferencial del procesado de cada lámina con respecto a las situadas en su proximidad, con objeto de dirigir la comparación, y entre paréntesis se indica en los casos más relevantes la magnitud del efecto termocrómico medido en las curvas de transmitancia a 2000nm (figura 5).

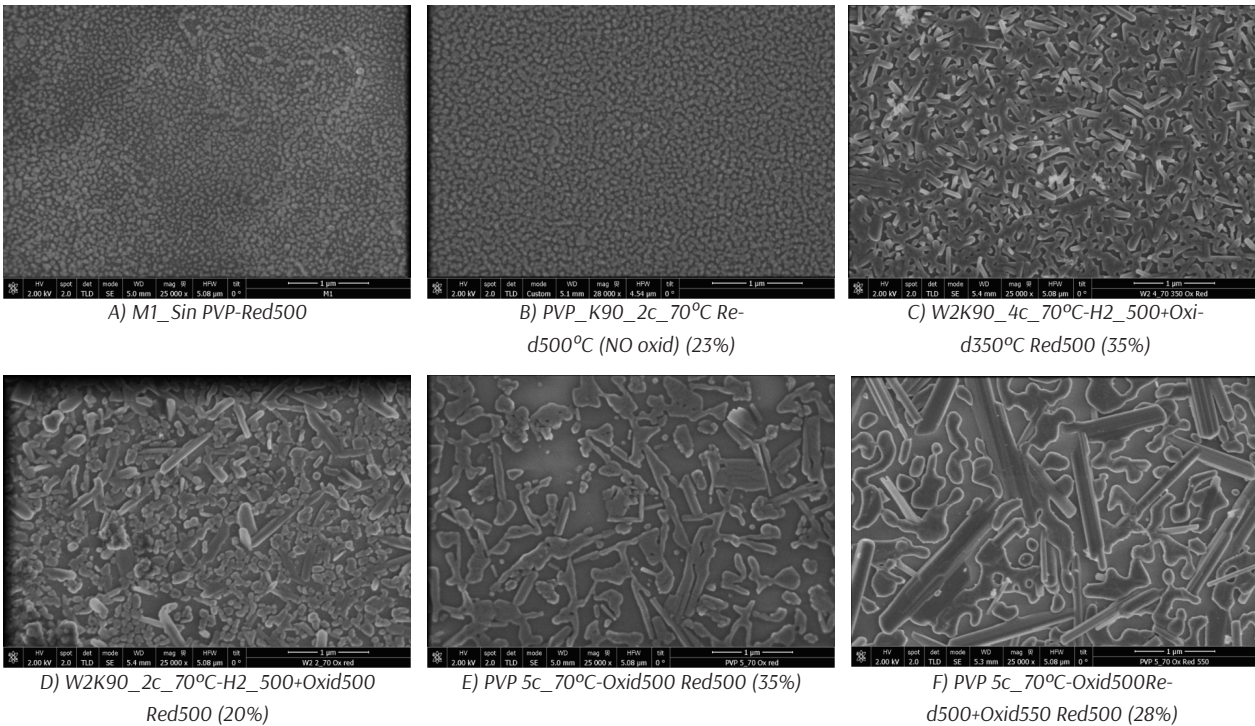


Figura 4. Imágenes de microscopía SEM de la superficie de dos láminas preparadas mediante deposición de 5 (A) y 10 capas (B y C), con secado a 150°C entre capas, seguido de tratamiento térmico de oxidación y posterior reducción, ambos durante 1 hora a 500°C. Se indica entre paréntesis en cada caso la magnitud del efecto termocrómico medido en las curvas de transmitancia a 2000 nm (figura 5).

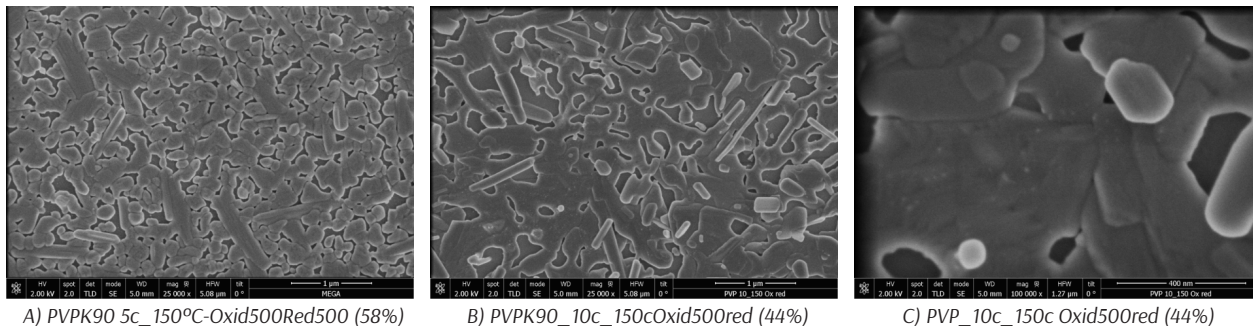
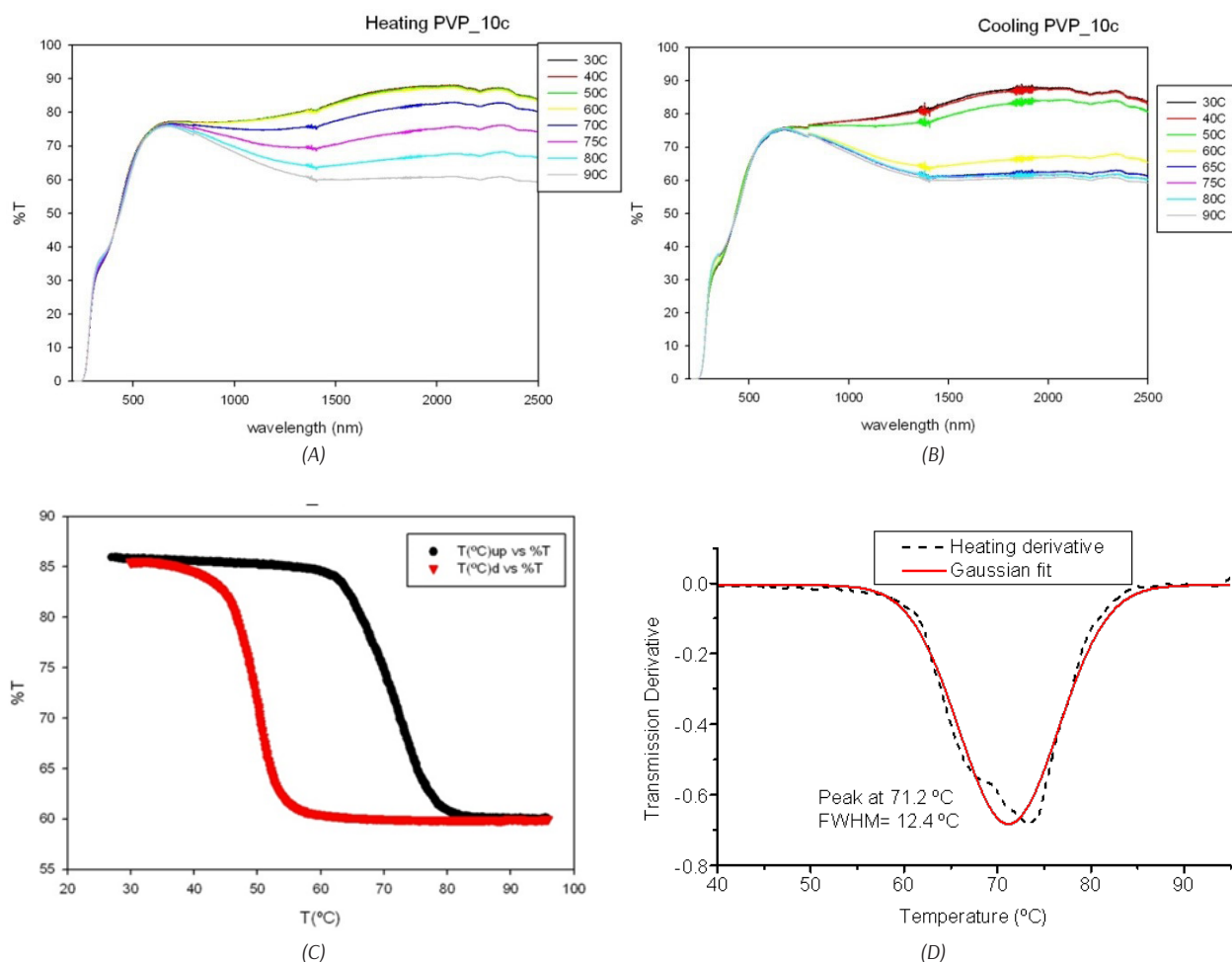


Figura 5. Resultados del estudio de la muestra PVP_10c_70°C_Ox500°C_Red500°C mediante espectroscopia UV-Vis a distintas temperaturas. A) Espectros de transmisión UV-Vis-NIR a temperaturas crecientes, B) Espectros de transmisión UV-Vis-NIR a temperaturas decrecientes, C) Evolución con la temperatura de la transmitancia de la lámina durante el calentamiento (negro) y el enfriamiento (rojo), D) y E) Derivadas de las curvas en C) para la determinación de la temperatura de máxima transformación.



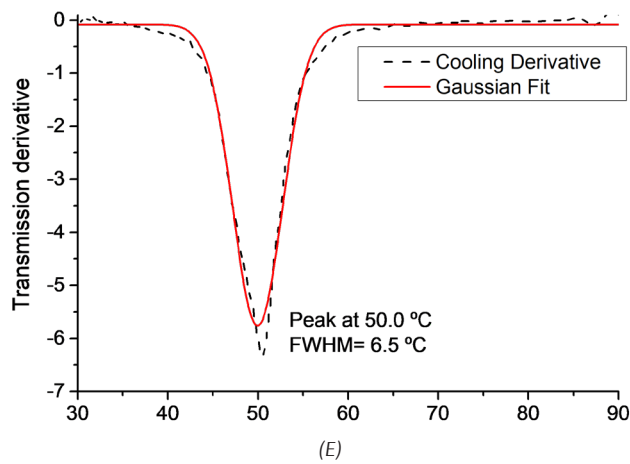


Figura 6. Visualización del efecto termocrómico a partir de la evolución con la temperatura de las curvas espectroscópicas de las distintas constantes ópticas de una lámina PVP_5c_70°C_Ox500°C_Red500°C.

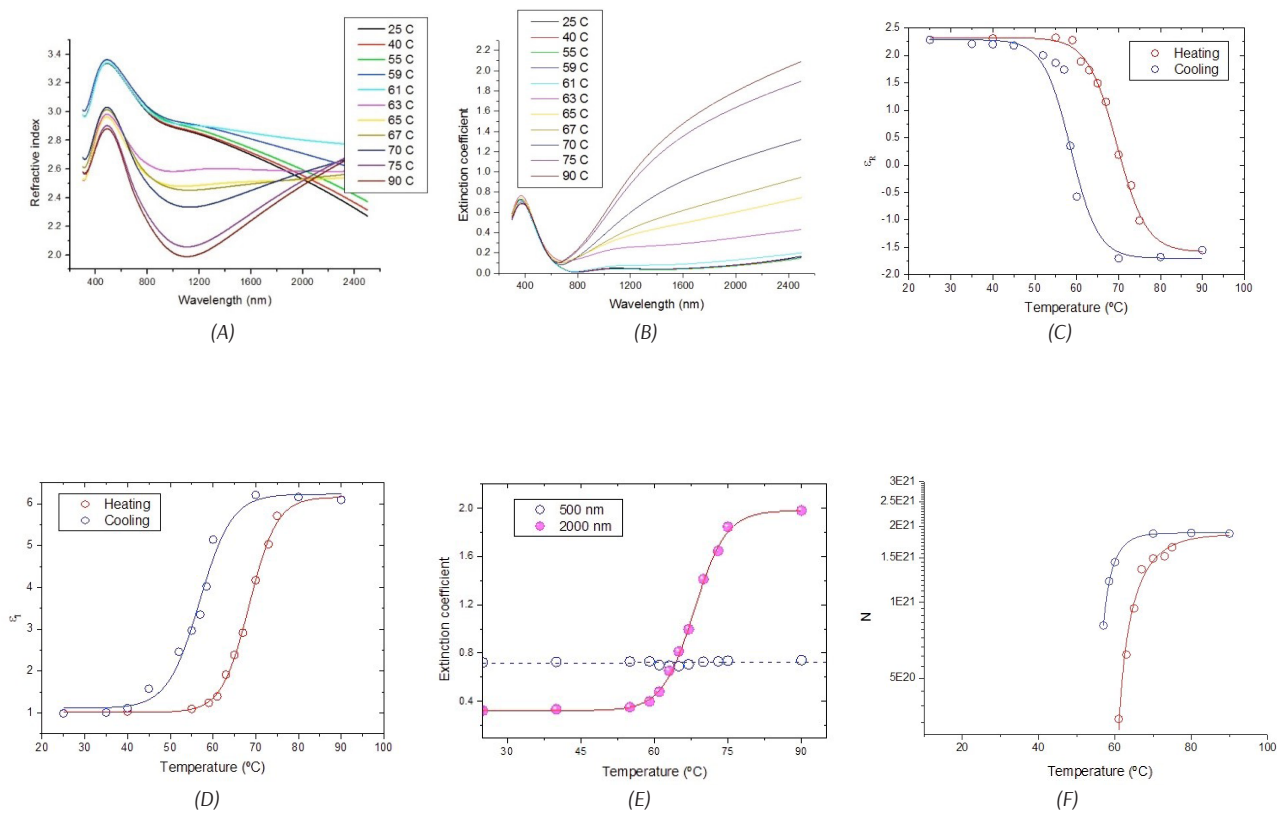
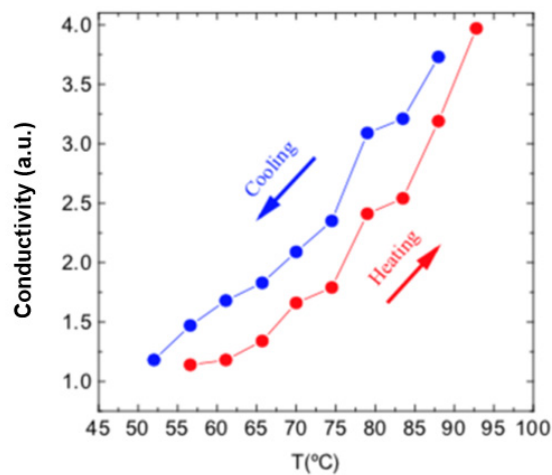
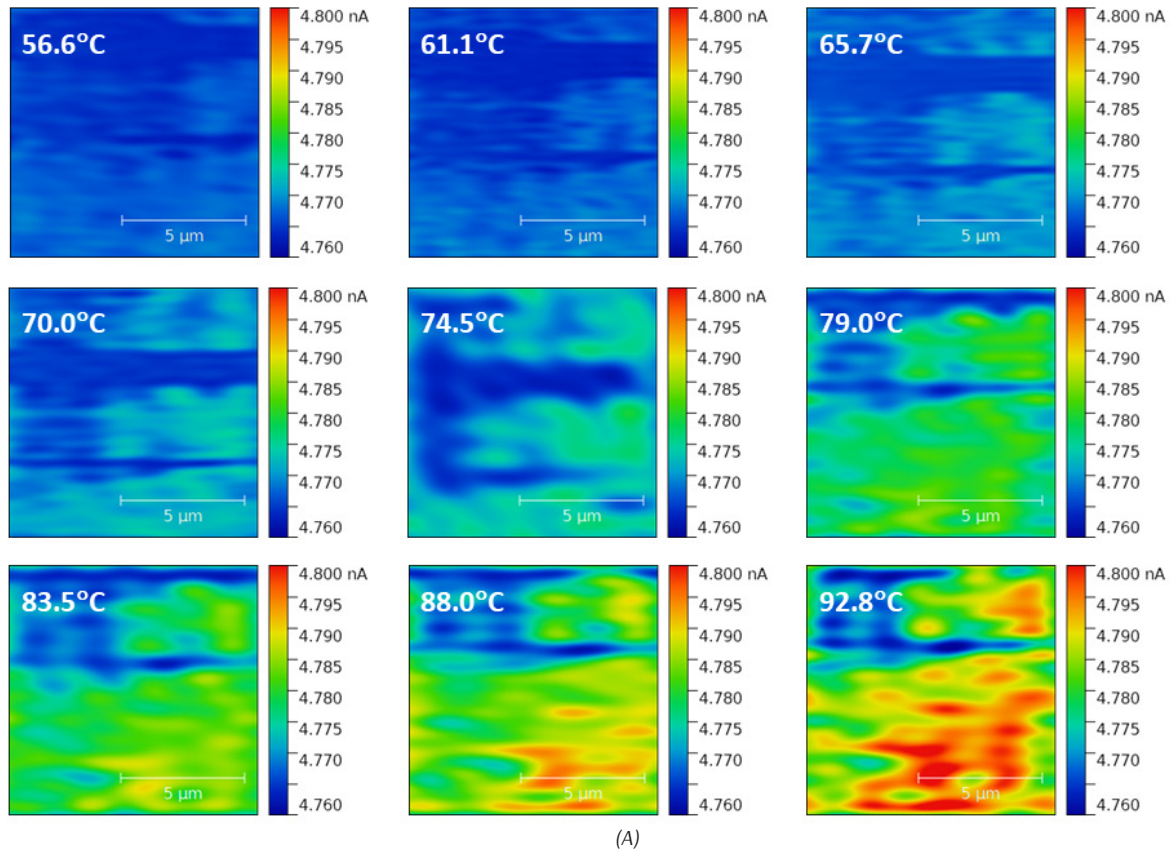


Figura 7. (A) Medidas de AFM-Conductivo (C-AFM): evolución de la corriente eléctrica en la superficie de una muestra de dióxido de vanadio al aumentar la temperatura, que muestra la transición SMT. En todas las medidas el voltaje aplicado es constante ($V_{ap} = 10$ V). (B) Valor medio de la conductividad eléctrica superficial medida en los experimentos de C-AFM, durante el calentamiento y el enfriamiento de la muestra. Al igual que en la transición SMT óptica, la conductividad eléctrica muestra un comportamiento histerético.



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