

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2025

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y ÓPTICO DE LA TRANSICIÓN AISLANTE-METAL EN LÁMINAS TERMOCRÓMICAS BASADAS EN VO₂J.L. Calderón Solís¹, M. Domínguez de la Vega^{1,2}, E. Blanco Ollero^{1,2}¹Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Cádiz (UCA), Avda. República Saharaui, s/n, 11510 Puerto Real, España. joselorenzo.calderonsolis@alum.uca.es²IMEYMAT: Instituto de Investigación de Microscopía Electrónica y Materiales, Universidad de Cádiz (UCA), Avda. República Saharaui, s/n, 11510 Puerto Real, España

Resumen: El dióxido de vanadio, VO₂, es un material termocrómico caracterizado por sufrir una transición de fase de aislante a metal (IMT) a 68 °C. En este trabajo, se han preparado recubrimientos de VO₂-W sobre láminas de vidrio con elevado efecto termocrómico, temperatura de transición reducida ($T_c \sim 42$ °C) y una transmitancia lumínica mejorada un ~50%, gracias al dopado con iones W⁶⁺ y al texturizado láser. Además, se ha investigado la relación entre la transición termo-estructural del VO₂ con la microestructura mediante diversos modos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) a temperatura variable, y paralelamente, la evolución con la temperatura de los parámetros ópticos en el rango UV-Vis-NIR mediante elipsometría espectroscópica. La combinación de estas técnicas ha mejorado nuestra comprensión sobre cómo ocurre esta IMT, habiéndose revelado diferencias en la evolución de las propiedades ópticas del VO₂-W (n y κ) frente a las propiedades electrónicas (N y CPD) durante la IMT.

Palabras clave: Ventanas inteligentes, VO₂ dopado con W, tecnología láser de pulsos ultra-cortos, efecto termocrómico, transición de fase.

1. INTRODUCCIÓN.

Hoy en día, la creciente demanda energética, junto con la urgencia de mitigar los efectos del cambio climático, han impulsado la búsqueda de soluciones sostenibles para la reducción del consumo energético. Paralelamente, a nivel global, los edificios representan el 40% del uso total de energía y el 35% de las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. En este contexto, una estrategia particularmente prometedora para atacar esta problemática consiste en el desarrollo de ventanas inteligentes recubiertas con un material termocrómico [2].

Entre los más empleados en la actualidad, el dióxido de vanadio (VO₂) ha despertado especial interés debido a que sufre una transición desde la fase aislante monoclinica ($P2_1/c$, $M1-VO_2$) a la fase metálica de rutilo ($P4_2/mnm$, $R-VO_2$), a una temperatura crítica de 68 °C (T_c). Esta transición (insulator-to-metal transition, IMT) conlleva una disminución brusca de la transmitancia en la región del infrarrojo cercano (NIR), mientras que ésta permanece prácticamente constante en la del visible [3]. Además, esta transición está impulsada por la reorganización de las cadenas de átomos de vanadio (Figura 1), que pasan de una configuración en zigzag a una alineación paralela. Esta disposición favorece el solapamiento de sus orbitales 3d, lo cual confiere propiedades conductoras al material como resultado [3].

Desde hace medio siglo existe controversia sobre el mecanismo responsable de la IMT, pudiéndose interpretar como una inestabilidad de Peierls o como una de Mott-Hubbard, razón por la que hoy en día se sigue investigando cuál es el mecanismo dominante detrás de

esta transición. El modelo de Mott-Hubbard defiende que las interacciones entre electrones son lo suficientemente fuertes como para localizar todos los electrones y formar un aislante, mientras que el de Peierls defiende que dicho cambio de fase debe ser inducido únicamente por distorsiones estructurales [4].

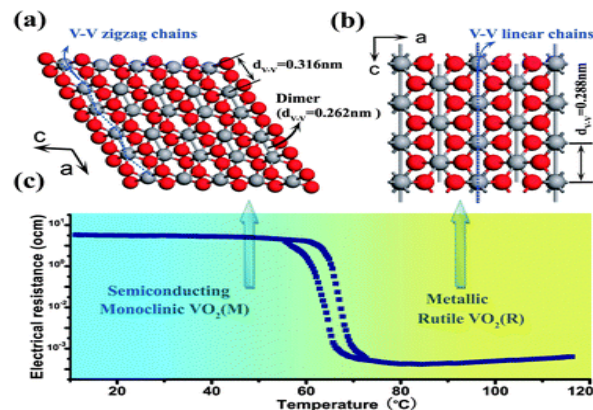


Figura 1. Estructura cristalina en el plano a-c de la fase monoclinica y tetragonal del VO₂, y respuesta eléctrica de cada una de ellas en función de la temperatura [3].

A pesar de que la aplicación del VO₂ en ventanas inteligentes es muy prometedora, presenta una serie de inconvenientes, como la limitada modulación solar entre el estado semiconductor y el metálico, y la necesidad de reducir T_c a una temperatura cómoda para los seres humanos [5].

Para corregir la primera desventaja, se ha optimizado el tratamiento térmico empleado en la síntesis de las películas de VO₂, logrando así la preparación de láminas con elevado efecto termocrómico. En cuanto al segundo

inconveniente, la estrategia adoptada ha sido el dopado con un 1 %p de iones W^{6+} , que ha producido una disminución de T_c de los 68 a los 42 °C. Sin embargo, el dopado con W lleva asociado una disminución de la transmitancia lumínica. Es por ello por lo que, de las estrategias desarrolladas hasta el momento para solventar este problema [6], se ha elegido el texturizado láser, habiéndose diseñado una serie de patrones novedosos en este trabajo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Síntesis del sol.

El método de síntesis utilizado ha sido el de sol-gel, que ha sido optimizado en trabajos previos dentro de esta línea de investigación [7].

En esta primera etapa se llevó a cabo la síntesis de un sol de vanadio 0,125 M en metanol. Lo primero es la disolución de 1,06 g del precursor $VO(acac)_2$ en 10 mililitros de metanol. Seguidamente, se aplican ultrasonidos de alta potencia durante 2,5 minutos, con el objetivo de acelerar la hidrólisis del precursor y homogeneizar el sol, y se echan 3 gotas de agua acidulada ($pH=1$) para catalizar los procesos de hidrólisis y policondensación, aplicándose de nuevo ultrasonidos de alta potencia, en esta ocasión durante 2 minutos. Seguidamente, se añaden 100 miligramos de PVP y 12 miligramos de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, y se adiciona gota a gota el resto de metanol bajo agitación hasta alcanzar los 32 mililitros.

Una vez preparado el sol, se deja bajo agitación durante dos días para permitir la homogeneización de dicho sol, además del avance moderado de la policondensación, finalmente almacenándose en un bote cerrado a temperatura ambiente durante al menos dos semanas para lograr su maduración.

2.2. Recubrimiento sobre vidrio mediante dip-coating.

Para empezar, se lleva a cabo la inmersión de un sustrato limpio de vidrio en el sol y se espera un tiempo determinado. A continuación, el sustrato se retira verticalmente, con una velocidad constante, y, después de drenar el exceso de líquido del soporte durante un minuto, se seca en estufa a 150 °C durante 30 minutos, con el objetivo de acelerar la evaporación del metanol y de lograr la consolidación de la película formada. El procedimiento descrito se realiza varias veces, hasta aplicar 5 capas sobre el sustrato de vidrio. Los parámetros controlados han sido la velocidad y el tiempo de inmersión, el número de ciclos de inmersión, la temperatura, la humedad y el tiempo de secado.

2.3. Tratamiento térmico.

Este tratamiento térmico de dos etapas comienza con un calentamiento hasta 400 °C en un horno tubular al aire, para eliminar el agua de la humedad, los pequeños restos de disolvente, el PVP empleado en la síntesis del sol y los grupos orgánicos provenientes del precursor de vanadio, además de oxidar todo el vanadio posible a su mayor estado de oxidación (V^{5+}). El segundo paso del tratamiento térmico consiste en una reducción térmica

programada en un horno tubular vertical, que tiene como objetivo obtener la fase cristalina de interés (monoclínica, M_1), en la que el vanadio se encuentra en su estado de oxidación V^{4+} . Este proceso se lleva a cabo mediante un calentamiento hasta 500 °C, utilizando como gas reductor una mezcla de H_2/Ar al 5%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Evaluación del efecto termocrómico de las películas preparadas de VO_2-W .

Esta evaluación se ha realizado mediante el estudio de la cinética asociada al cambio de transmitancia a 2000 nm, en la región espectral del NIR, con la temperatura durante la IMT del VO_2 (Figura 2-Izquierda).

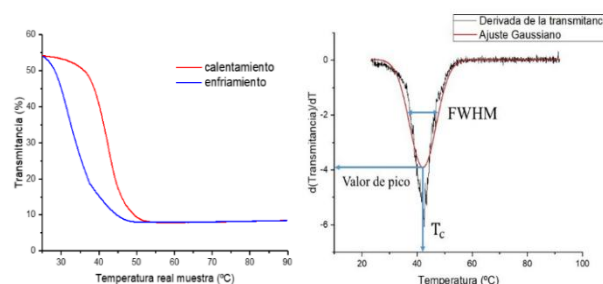


Figura 2. Cinética de %T a 2000 nm (izquierda) y su análisis diferencial (derecha) de la muestra de VO_2-W .

En la Fig. 2-Izquierda se puede observar que la transmitancia disminuye del ~54 % a un poco menos del 10 % al calentarse la muestra de 25 a unos 50 °C, debido al efecto termocrómico que presenta el VO_2 . La variación relativa de %T a 2000 nm es de prácticamente el 90 %, presentando así un elevado efecto termocrómico. Por otro lado, este ciclo dinámico de calentamiento y enfriamiento, el cual se ve que es reversible, se caracteriza por presentar una histéresis. A partir de las derivadas de las curvas de calentamiento y enfriamiento (Figura 2-Derecha), se ha calculado la T_c y otros parámetros para la muestra estudiada (Tabla 1).

Tabla 1. T_c , anchura de histéresis (W_c) y semianchura de pico (FWHM) de una muestra de VO_2-W .

	T_c (°C)	W_c (°C)	FWHM (°C)
Calentamiento	42	9	11
Enfriamiento	33		10

En la Tabla 1 se muestra que T_c ha sido reducida de los 68 a los 42 °C durante el calentamiento de la muestra, debido a la incorporación de ese 1 wt% de W.

3.2. Caracterización elipsométrica.

Gracias al uso del elipsómetro, se han registrado los espectros de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ en el rango UV-Vis-NIR (300-2500 nm), a un ángulo de incidencia de 70° y a temperatura variable mediante un criostato (en el rango de 15 a 100 °C). A partir de los ajustes de los valores de estos dos parámetros obtenidos a distintas temperaturas en el rango UV-Vis-NIR, se ha logrado determinar el espesor de la película, los valores del índice de refracción (n) y del coeficiente de extinción (κ),

además de la densidad de portadores de carga (N), la movilidad de portadores de carga (μ) y la parte real e imaginaria de la función dieléctrica compleja (ϵ_1 y ϵ_2).

Para ello, se usó un modelo óptico basado en vidrio/VO₂-W/capa de rugosidad, con el que se determinó el espesor de la película (47 nm), lográndose el ajuste adecuado de los datos experimentales mediante los osciladores Gaussiano, de Tauc-Lorentz y de Drude, aunque este último sólo se ha incorporado cuando aparece el carácter metálico durante la IMT. En la Figura 3 se muestran los valores obtenidos de las constantes ópticas n y κ .

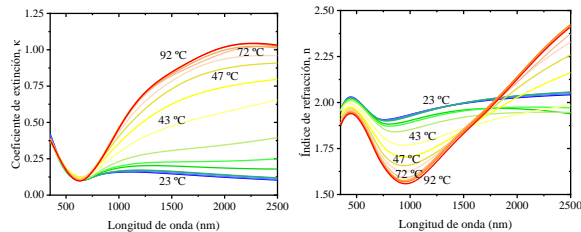


Figura 3. Valores de n y κ en el rango Vis-NIR para diferentes temperaturas durante el calentamiento.

En la mayor parte de la región del visible (hasta los 780 nm), κ permanece prácticamente constante en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, en la región del NIR, sí que existe una influencia de la temperatura en los valores de κ , observándose que este parámetro aumenta a mayores temperaturas, desde 0,1 a 1,1 en total. En cuanto al índice de refracción, se puede observar en la Figura 3 que este parámetro sufre una dispersión normal en la región del visible, ya que disminuye a medida que aumenta la longitud de onda. Sin embargo, este comportamiento de n cambia completamente en la región del NIR, pasando a sufrir una dispersión anómala, y variando de 1,55 a 2,40 en total. Ambas constantes ópticas varían con la temperatura hasta los 72 °C aproximadamente, temperatura a partir de la cual permanecen constantes.

Por otro lado, se ha determinado la densidad de portadores de carga (N) mediante el modelo óptico mencionado, y la fracción volumétrica metálica presente en el VO₂-W durante su calentamiento y enfriamiento mediante la aproximación del medio efectivo (EMA) de Bruggeman (Figura 4). Ambos parámetros, los cuales están relacionados, aumentan bruscamente con la temperatura según se observa en la Figura 4, en concreto hasta los 55°C, debido a la transición de aislante a metal que sufre el VO₂. Si se compara la Figura 3 con la 4, se observa que las propiedades ópticas (n y κ) del VO₂ evolucionan en un mayor rango de temperatura durante la IMT (hasta los 75 °C) que N , una propiedad electrónica directamente relacionada con la fracción volumétrica metálica, que evoluciona hasta los 55 °C.

3.3. Estudio microestructural con C-AFM y KPFM.

El primer modo de trabajo empleado de AFM ha sido la Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva (C-AFM), que permite el mapeo simultáneo de la corriente y la topografía, midiendo así la variación de la conductividad

mientras se mantiene una fuerza constante entre la punta y la muestra. Sin embargo, se ha trabajado con una muestra de VO₂-W específicamente preparada sobre un sustrato de vidrio con un recubrimiento conductor de FTO (Óxido de Estaño Dopado con Flúor), para que la corriente medida dependa únicamente de las características eléctricas locales de la muestra.

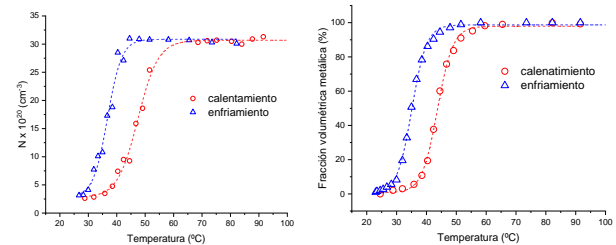


Figura 4. Evolución de N y de la fracción volumétrica metálica con la temperatura.

En la Figura 5 se muestran las imágenes 2D de los mapas de intensidad de corriente de la muestra a 40, 60 y 80°C, obtenidas durante su enfriamiento. La escala de falso color representa los valores de intensidad de corriente con tonalidades de verde a violeta. En estas imágenes se observa que, a mayor temperatura, mayor es la abundancia de regiones de color violeta, debido a la presencia de un mayor carácter metálico a medida que transcurre la IMT, lo cual explica el aumento de intensidad de corriente en esas regiones de la muestra.

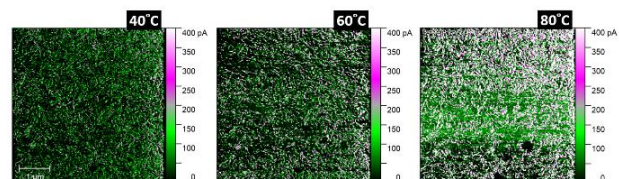


Figura 5. Imágenes 2D de C-AFM de la muestra de VO₂-W obtenidas durante su enfriamiento.

El segundo modo de trabajo de AFM utilizado ha sido la Microscopía de Fuerza con Sonda Kelvin (KPFM), que permite obtener mapas simultáneos de alta resolución de la topografía y de la diferencia de potencial de superficie entre la punta y la muestra (CPD), parámetro que se relaciona directamente con la función de trabajo del material. A continuación, se muestran en la Figura 6 algunos de los mapas 3D de CPD obtenidos en modo KPFM durante el calentamiento de la muestra.

En la Figura 6 se observa que, durante el calentamiento de la muestra, se van generando cada vez más regiones de color verde y amarillo, que corresponden a mayores valores de CPD, y van desapareciendo las azules. En la imagen a 38°C en la Fig. 6 se pueden observar varias regiones con diferentes valores de CPD, por lo que parece que, en ese momento, la transición de fase ocurre de un extremo a otro de la muestra. Los valores registrados de CPD sufren un aumento de unos 200 mV, y en un rango de corto de temperatura, de 30 a 40 °C, que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores [8].

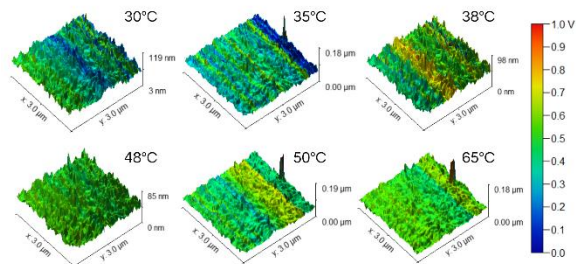


Figura 6. Mapas 3D de los valores de CPD la muestra de VO₂-W, obtenidos durante su calentamiento.

3.4. Texturizado láser.

Se han diseñado y aplicado patrones novedosos de texturizado láser, haciendo incidir el láser sobre una de las muestras de VO₂-W, de forma que la zona con la que interacciona el láser queda eliminada sin dañar el vidrio que hace de soporte, con el objetivo de mejorar la transmitancia lumínica de la película. Estos patrones de texturizado se basan en líneas horizontales y verticales igualmente espaciadas (Fig. 7), habiéndose controlado la potencia del láser, la velocidad de barrido y la distancia entre las líneas producidas. El mejor patrón de texturizado (nº 10, Fig. 7) ha producido un aumento relativo de la transmitancia lumínica de la película del casi 50% (de 16,7 a 38,8%), mejorando así la aplicabilidad de estas películas termocrómicas a ventanas inteligentes.

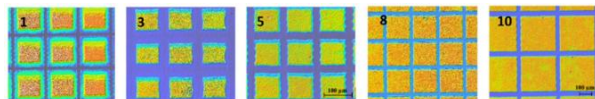


Figura 7. Patrones diseñados de texturizado láser. Las regiones azules son en las que se ha incidido con el láser, de forma que corresponden al vidrio de soporte.

Sin embargo, como el movimiento se muestra andando, se ha preparado un sistema con un espesor total de unos 5 mm (el de una ventana estándar), pegándole una lámina de vidrio a cada cara de la muestra texturizada, y se ha comparado con otro sistema de 3 láminas de vidrio simple, para estudiar el sistema en condiciones más próximas a la realidad. La prueba de concepto realizada, en la que se ha medido la evolución de la temperatura del aire en un recipiente cerrado bajo irradiación IR, ha sido exitosa, lográndose una reducción de la temperatura del aire del casi 17% gracias a la película VO₂-W, con respecto a un sistema de vidrio simple. Además, la incorporación de la película texturizada termocrómica ha producido una reducción del calentamiento del sistema del 50% tras media hora de irradiación IR, por lo que la película sigue siendo eficiente con el tiempo.

4. CONCLUSIONES.

Gracias a la caracterización microestructural y óptica de las láminas termocrómicas preparadas de VO₂-W, se ha logrado una mayor comprensión de cómo ocurre la IMT, habiéndose observado tanto por elipsometría como por AFM que las propiedades eléctricas (N y CPD) aumentan en un rango de temperaturas menor que las propiedades

ópticas (n y κ), como consecuencia del fenómeno de percolación presente en los dominios metálicos. Además, las medidas eléctricas localizadas realizadas por KPFM y C-AFM han proporcionado información complementaria de la IMT, en concreto sobre las zonas de la muestra en las que comienza a aparecer el carácter metálico.

Por otro lado, la optimización del tratamiento térmico para la síntesis de las películas de VO₂-W junto al dopado con un 1 wt% de W ha permitido la preparación de muestras con elevado efecto termocrómico y T_c reducida de 68 a 42 °C. Además, el texturizado láser aplicado ha logrado duplicar la transmitancia lumínica de la película, y la incorporación de esta película texturizada a una prueba de concepto ha sido exitosa.

Estos resultados apuntan a la mejora de la aplicabilidad de estos recubrimientos termocrómicos en ventanas inteligentes, una de las alternativas más prometedoras para la reducción del consumo energético en edificios.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Jørgensen, B.N. et al., “Energy Informatics”, Springer Nature Switzerland, 2025.
- [2] Shin, H. et al., “Energy saving electrochromic windows from bistable low-HOMO level conjugated polymers”, *Energy Environ Sci* 9, 117–122, 2016.
- [3] Wu, C. et al., “Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications”, *Chem Soc Rev* 42, 5157–5183, 2013.
- [4] Pouget, J.P. et al., “Basic aspects of the metal-insulator transition in vanadium dioxide VO₂: A critical review”, *C R Phys* 22, 37–87, 2020.
- [5] Granqvist, C.G., “Recent progress in thermochromics and electrochromics: A brief survey”, *Thin Solid Films* 614, 90–96, 2016.
- [6] Hu, L. et al., “Porous W-doped VO₂ films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties”, *J Solgel Sci Technol* 77, 85–93, 2016.
- [7] Outón, J. et al., “Tracking the optical constants of porous vanadium dioxide thin films during metal-insulator transition: Influence of processing conditions on their application in smart glasses”, *Appl Surf Sci* 580, 152228, 2022.
- [8] Sohn, A. et al., “Fractal Nature of Metallic and Insulating Domain Configurations in a VO₂ Thin Film Revealed by Kelvin Probe Force Microscopy”, *Sci Rep* 5, 201.