

Ventanas Ópticas de Transparencia Variable: situación actual y estudio experimental

Switchable Mirrors: State of the art and experimental study

R. Castañer, P. Velásquez, M. M. Sánchez-López, F. Mateos

Departamento de ciencia y tecnología de los materiales, Universidad Miguel Hernández, r.castaner@umh.es, Av. Del Ferrocarril s/n, E-03202 Elche (Alicante) España.

RESUMEN:

En este trabajo se tratan tres aspectos distintos: una revisión histórica de los experimentos realizados en ventanas ópticas de transparencia variable, una descripción teórica de las causas implicadas en dicho fenómeno de transparencia variable, y un trabajo experimental sobre las propiedades de estas ventanas. Se han crecido láminas de itrio protegidas con una cubierta de paladio. El substrato empleado ha sido el vidrio común de bajo coste. Las muestras se analizaron mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), y caracterización de perfiles en profundidad por espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS).

Palabras clave: Itrio, Paladio, Ventanas de transparencia variable, Hidruros Metálicos.

ABSTRACT:

In this work three different aspects are treated: an historical review of switchable mirrors experiments, a theoretical description of the tunable transparency phenomenon, and an experimental work about properties of these windows. In this work, yttrium layers with a palladium caplayer has been grown. Common low cost glass has been used as substrate. The samples were analyzed by techniques of scan electronic microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), and by X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS) depth profiling.

Key words: Yttrium, Palladium, Thin Films, Switchable Mirrors, Metal Hydrides.

REFERENCIAS Y ENLACES.

- [1] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Grott, and N. J. Koeman, "Yttrium and Lanthanum Hydride Films with Switchable Optical Properties". *Nature* **380**, 231-234 (1996).
- [2] S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, J. H. Rector, N. J. Koeman, B. Dam, and R. Griessen, "Hydriding kinetics of Pd capped YH_x switchable mirrors", *Journal of Applied Physics* **86**, 6107-6119 (1999).

- [3] E. S. Kooij, A. T. M. Van Gogh, D. G. Nagengast, N. J. Koeman, and R. Griessen, "Hysteresis and the single-phase metal-insulator transition in switchable YH_x films", *Physical Review B* **62**, 10088-10100 (2000).
- [4] A. Remhof, G. Song, K. Theis-Bröhl, and H. Zabel, "Reversible loading of epitaxial Y(00.1) films with hydrogen", *Physical Review B* **56**, R2897-R2899, (1997).
- [5] A. T. M. van Gogh, S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, N. J. Koeman, and R. Griessen, "Performance enhancement of metal-hydride switchable mirrors using Pd/ AlO_x composite cap layers", *Applied Physics Letters* **77**, 815-817 (2000).
- [6] P. van der Sluis, M. Ouwkerk, and P. A. Duine, "Optical switches based on magnesium lanthanide alloy hydrides", *Applied Physics Letters* **70**, 3356-3358 (1997).
- [7] D. G. Nagengast, A. T. M. Van Gogh, E. S. Kooij, B. Dam, and R. Griessen. "Contrast enhancement of rare-earth switchable mirrors through microscopic shutter effect." *Applied Physics Letters* **75**, 2050-2052 (1999).
- [8] R. Armitage, M. Rubin, T. Richardson, N. O'Brien, Y. Chen, "Solid-state gadolinium-magnesium hydride optical switch", *Applied Physics Letters* **75**, 1863-1865 (1999).
- [9] V. M. M: Mercier, P. Van der Sluis, "Toward solid-state switchable mirrors using a zirconium oxide proton conductor", *Solid State Ionics* **145**, 17-24 (2001).
- [10] T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis, M. D. Rubin, "Switchable mirrors based on nickel-magnesium films", *Applied Physics Letters* **78**, 3047-3049 (2001).
- [11] R. Griessen, "Switchable mirrors", *Europhysics news*, march/april 2001.
- [12] D. G. Nagengast, J. W. J. Kerssemakers, A. T. M. van Gogh, B. Dam, and R. Griessen, "Epitaxial switchable yttrium-hydride mirrors", *Applied Physics Letters* **75**, 1724-1726 (1999).
- [13] J. W. J. Kerssemakers, S. J. van der Molen, N. J. Koeman, R. Günther, and R. Griessen, "Pixel switching of epitaxial Pd/ YH_x/CaF_2 switchable mirrors", *Nature* **406**, 489-491 (2000).
- [14] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, "Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds", *Physical Review Letters* **55**, 418-421 (1985).
- [15] J. P. Dekker, J. van Ek, A. Lodder, and J. N. Huijberts, "The gap in YH_3 and its lattice structure", *Journal of Physics Condensed Matter* **5**, 4805-4816 (1993).
- [16] Y. Wang and M. Y. Chou, "Peierls Distortion in hexagonal YH_3 ", *Physical Review Letters* **71**, 1226-1229 (1993).
- [17] Y. Wang and M. Y. Chou, "Structural and electronic properties of hexagonal yttrium trihydride", *Physical Review B* **51**, 7500-7507 (1995).
- [18] M. Kremers, N. J. Koeman, R. Griessen, P. H. L. Notten, R. Tolboom, P. J. Kelly, and P. A. Duine, "Optical transmission spectroscopy of switchable yttrium hydride films", *Physical Review B* **57**, 4943-4949 (1998).
- [19] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ", *Physical Review B* **49**, 14211-14228 (1994).
- [20] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra", *Physical Review B* **48**, 16929-16934 (1993).
- [21] J. Costa-Quintana, M. M. Sánchez-López, and F. López-Aguilar, "Calculations of the one-body electronic structure of the strongly correlated systems including self-energy effects", *Physical Review B* **54**, 10265-10268 (1996).
- [22] K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, and T. M. Rice, "Electronic structure of lanthanum hydrides with switchable optical properties", *Physical Review Letters* **78**, 1311-1314 (1997).
- [23] X. W. Wang and C. Chen, "Nature of the insulating state in LaH_3 ", *Physical Review B* **56**, R7049-R7052 (1997).
- [24] T. Miyake, F. Aryasetiawan, H. Kino, and K. Terakura, "GW quasiparticle band structure of YH_3 ", *Physical Review B* **61**, 16491-16496 (2000).
- [25] P. J. Kelly, J. P. Dekker, and R. Stumpf, "Theoretical prediction of the structure of insulating YH_3 ", *Physical Review Letters* **78**, 1315-1318 (1997).
- [26] T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush, "Characterization structure of YD_3 by neutron powder diffraction" *Journal Physics Chemistry Solids* **57**, 423-435 (1996).

- [27] T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush, "Theoretical prediction of the structure of insulating YH_3 " *Physical Review Letters* **79**, 2920-2920 (1997).
- [28] K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, and T. M. Rice, "Theory for metal hydrides with switchable optical properties", *Physical Review B* **59**, 5398-5413 (1999).
- [29] P. Fulde and P. Horsch, "Theoretical models for high-Tc superconducting materials", *Europhysics News* **24**, 73 (1993)
- [30] Griessen R, Huiberts JN, Kremers M, vanGogh ATM, Koeman NJ, Dekker JP, Notten PHL., "Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties", *Journal of Alloys and Compounds* **253**, 44-50 (1997).
- [31] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade and J.N. Winn, "Optical Processing of Information", Princeton University Press, 1996.
- [32] R.Griessen, Comunicación privada durante el seminario en el Laboratorio Nacional de Argonne (EE UU), 9 de julio de 1997.
- [33] F. J. A. den Broeder, S. J. van der Molen, M. Kremers, J. N. Huiberts, D. G. Nagengast, A. T. M. van Gogh, W. H. Huisman, N. J. Koemaan, B. Dam, J. H. Rector, S. Plota, M. Haaksma, R. M. N. Hanzer, R. M. Jungblut, P. A. Duine and R. Griessen, "Visualization of hydrogen migration using switchable mirrors" *Nature* **394**, 656-658 (1998).
- [34] J. N. Huiberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjörvarsson, S. Olafsson and Y. S. Cho, "Synthesis of yttriumtrihydride films for ex-situ measurements" *Journal of Alloys and Compounds*, **239**, 158-171 (1996) .
- [35] A. T. M. van Gogh, E. S. Kooij and R. Griessen, "Isotope Effects in switchable metal-hydride mirrors", *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4614-4617 (1999).
- [36] Physical Electronics, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Mn 55344, USA.
- [37] R. Reichl and K. H. Gaukler, " Xps study of the y/siox interface at room-temperature ", *Surf. Interface Anal*, **15**, 211-214 (1990).
- [38] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical surfade analysis", John Willey & Sons. Vol. 1, second edition 1993.
- [39] A. Fujimori and L. Schlapbach, "Electronic-structure of yttrium hydride studied by x-ray photoemission spectroscopy", *J. Phys. C*, **17**, 341-351 (1984).
- [40] Y. Baba, T. A. Sasaki, "Application of x-ray-induced auger-electron spectroscopy to state analyses of hydrogen implanted in y, zr and nb metals", *Surf. Interface Anal*, **6**, 171-173 (1984).
- [41] R. Nyholm, N. Matersson, "Core level binding-energies for the elements ZR-TE (Z=40-52)", *J. Phys. C*, **13**, 279-284 (1980).
- [42] E. S. Kooij, A. T. M. van Gogh and R. Griessen, "In situ Resistivity Measurements and Optical Transmission and Reflection of Electrochemically Loaded Switchable YH_x Films". *Journal of Electrochemical Society* **146**, 2990-2994 (1999).

1.- El descubrimiento y su evolución.

En 1990, el grupo investigación liderado por R. Griessen en la Universidad Vrijel de Amsterdam [1] buscaba superconductores de alta temperatura, y en especial aquellos basados en metales capaces de absorber hidrógeno. El primer metal elegido fue el itrio que es capaz de absorber un 300% de hidrógeno hasta la fase YH_3 . Se realizó una evaporación de una película de 500 nm de itrio sobre el diamante de una célula de alta presión. A medida que la película se iba hidrogenando bajo una presión de varias atmósferas y a 240 K, la película pasaba de tener un brillo metálico a presentar una transparencia amarillenta. Sorprendidos, buscaron el mismo efecto con una presión de hidrógeno mucho más baja

(entorno a 1 bar) y a temperatura ambiente. Con esta finalidad, el grupo realizó una evaporación en ultraltovacío (UHV 10^{-6} Pa) de 500 nm de itrio sobre un substrato de vidrio Para proteger al itrio de oxidación, se evaporaron 20 nm de paladio sobre la capa de itrio. Al someter la muestra a una presión de 1 bar de hidrógeno, éste atravesaba la capa de paladio y se incorporaba al itrio. A medida que aumentaba la concentración de hidrógeno en el itrio (desde Y hasta YH_3), se observó la misma transición óptica. Midiendo la resistividad, comprobaron que se producía una transición de fase de metal a semiconductor [1] acompañada de una transición estructural de h.c.p. ($\alpha\text{-YH}_{x<0.21}$) a f.c.c. ($\beta\text{-YH}_{2\pm\epsilon}$) y finalmente a h.c.p. ($\gamma\text{-YH}_{3-\delta}$). El proceso de

hidrogenación tardaba varios minutos y, aunque reversible por deshidrogenación, era muy lento para aplicaciones optoelectrónicas. También, existe una gran histéresis [2,3] de modo que la deshidrogenación y, por tanto, la reversibilidad óptica, no es completa. Para aumentar la transmitancia y evitar la histéresis, en algunos trabajos se ha intercalado una capa de niobio entre el itrio y el paladio [4], y en otros experimentos se intercala una capa de AlO_x que además evita la interdifusión del paladio en el itrio [5].

En 1997 se encontró un segundo tipo de ventanas ópticas de transparencia variable. Van der Sluis *et al.* [6] hallaron que aleaciones formadas por $\text{Gd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{H}_x$ con $y > 0.4$ podían hacerse transparentes e incoloras, y en un tiempo breve (40 ms) comparado con las películas de YH_3 . La explicación del proceso [7] se debe a que en las aleaciones tipo $\text{RE}_{1-y}\text{Mg}_y\text{H}_x$, se forma primeramente la fase semitransparente REH_2 aunque quedan agregados de Mg puro que actúan como obturador opaco. En un segundo proceso, se forma MgH_2 y YH_3 ambos transparentes. Con este mecanismo, la presencia de magnesio hace que el proceso sea más rápido y abrupto que cuando sólo hay itrio. Por estos motivos, se ha intentado hacer dispositivos de estado sólido capaces de obtener el hidrógeno a partir de un electrolito [8]. Sin embargo, aunque también presentaban un funcionamiento correcto, su tiempo de transición era muy grande (varias horas) y, por tanto, no podían tener aplicación como ventana óptica. Actualmente, se están consiguiendo nuevos dispositivos de estado sólido mediante óxido de circonio como electrolito en los que se ha mejorado el tiempo de transición óptica a 450 s [9].

Una tercera clase de ventanas ópticas de transparencia variable ha sido hallada en aleaciones de Ni-Mg, las cuales también presentan transición óptica cuando se exponen a gas hidrógeno o mediante polarización catódica con un electrolito alcalino [10]. En estas muestras se cree que la transición resulta debida al cambio reversible de Mg_2NiH_4 a MgH_2 en un proceso rápido (90 s). Con esta clase de ventanas, se abre una nueva puerta de investigación debido a la relación que existe entre este tipo de compuestos y los cupratos superconductores [11]. Además, es probable que aleaciones similares de Co-Mg y Fe-Mg en proporciones de 3,5:1 a 10:1 puedan presentar el mismo efecto de transición óptica [10,11].

Por otra parte, se han realizado experimentos de crecimiento epitaxial de itrio sobre CaF_2 orientado (111) [12]. En estas muestras se ha observado, mediante microscopía de fuerza atómica, la existencia de una red de dominios triangulares de 4 μm de lado. La cristalinidad de las muestras

permanece inalterada durante el proceso de hidrogenación al pasar de Y a YH_3 , pese al 15% de expansión de volumen. El cambio de fase óptico se produce conjuntamente con cambios topográficos a medida que los dominios triangulares se expanden y contraen [13]. Cada dominio tiene una transición óptica independientemente de los demás dominios. Esta peculiaridad supone la posibilidad de generar una red densa de pixels sintonizables para crear dispositivos de estado sólido basados en ventanas de transparencia variable.

2.- Fundamentos Teóricos.

El cambio drástico en las propiedades ópticas de los hidruros de itrio, lantano y otras tierras raras al variar la concentración de hidrógeno es concomitante a una transición metal-aislante, como así muestran las medidas de transmisión óptica y de resistividad eléctrica de Huiberts *et al.* [1] Dicha transición se produce para el hidruro de itrio (YH_x) y de lantano (LaH_x) a la misma concentración de hidrógeno de $x \sim 2.8$, siendo el gap óptico de la fase aislante de ~ 2.8 eV para el YH_3 y de ~ 1.8 eV para el LaH_3 .

El estudio de la transición metal-aislante de algunos materiales es un tema controvertido que, en algunos casos, tiene ocupados a los teóricos de la física del estado sólido desde hace cuarenta años [14]. Debido a la alta sintonizabilidad de los hidruros, estos compuestos resultan ideales para tratar de comprender el origen de la transición metal-aislante de un modo general. Por otro lado, el descubrimiento de Huiberts *et al.* [1] fue sorprendente para el caso de los hidruros de itrio, ya que los cálculos de estructura de bandas existentes hasta el momento predecían un comportamiento semimetálico para el YH_3 con, de hecho, un considerable solapamiento de banda (~ 1.5 eV) [15-17]. Todo ello ha llevado a los teóricos a reconsiderar los sistemas YH_x y LaH_x en detalle.

Refiriéndonos en primer lugar al hidruro de itrio, el dihidruro (metálico y reflectante) tiene una estructura cristalina cúbica mientras que el trihidruro (aislante y transparente) cristaliza en el sistema hexagonal [1]. Este cambio en la estructura cristalina, acompañando a la transición metal-aislante, podría sugerir en un principio un origen trivial para el cambio en las propiedades eléctricas y ópticas del material. Se trataría de una transición de primer orden similar a la de otros materiales, como la que pasa del diamante al grafito. Sin embargo, hay que hacer notar que YH_x está ya en la fase hexagonal cuando se produce la transición metal-aislante, en $x=2.86$. Así mismo, en el caso del hidruro de lantano, el aumento de la resistividad y la

caída de la reflectancia al hidrogenar, indicativas de una transición de metal a aislante, se produce sin cambio alguno en la estructura cristalina del compuesto [18]. Ésta continua siendo cúbica centrada en las caras durante todo el intervalo $2 \leq x \leq 3$. El paralelismo en las propiedades de los sistemas YH_x y LaH_x , a excepción de la diferente estructura cristalina del dihidruro y el trihidruro de itrio, sugiere un origen meramente electrónico para la transición metal-aislante en estos compuestos [11].

La aproximación de densidad local (*Local Density Approximation*, LDA) para el potencial cristalino se emplea generalmente para calcular la estructura electrónica de sólidos cristalinos. Si bien esta aproximación describe correctamente la estructura electrónica de un gran número de materiales, resulta claramente insuficiente en el caso de los sistemas con fuerte correlación electrónica (aislantes Mott, sistemas de valencia mixta y cupratos superconductores, etc.) [19-21]. El fiasco de la aproximación LDA en estos materiales se debe básicamente a que dicha aproximación subestima la contribución de la correlación electrónica al potencial cristalino. Los cálculos de estructura de bandas basados en LDA fallan también al predecir un carácter metálico para los trihidruros [15-17]. Por esta razón, algunos autores sugieren que los efectos de fuerte correlación en estos compuestos son importantes [22-24].

Los modelos teóricos que actualmente se emplean para estudiar los hidruros pueden agruparse en dos grandes líneas de pensamiento: (i) modelos de estructura de bandas y (ii) modelos de fuerte correlación electrónica.

Los modelos de estructura de bandas recurren a distorsiones de la estructura cristalina del trihidruro para tratar de abrir un gap que justifique el carácter aislante del sistema [15-17,25]. Este estudio se ha aplicado hasta el momento tan sólo al YH_3 . Un ejemplo es el análisis realizado por Kelly *et al.* [25]. Estos autores parten de la estructura hexagonal HoD_3 (grupo espacial D_{3d}^4), observada mediante experiencias de dispersión de neutrones [26], y realizan cálculos de la energía total para determinar estructuras de mínima energía. Estos cálculos se realizan mediante el funcional de densidad local [19,20]. La energía total del YH_3 es muy sensible a la posición exacta de los átomos de hidrógeno, especialmente aquellos cercanos a los planos de itrio [15,25]. Kelly *et al.* Encuentran que aunque el YH_3 es metálico en la estructura HoD_3 , existe una estructura de menor simetría (donde los átomos de hidrógeno que ocupan las posiciones de tetraedro en la estructura HoD_3 están levemente desplazados) con un gap de 0.8 eV. Sin embargo, la existencia de

esta estructura de menor simetría no ha sido confirmada experimentalmente hasta el momento, y de hecho, parece no ser consistente con datos de difracción de neutrones [26,27].

Otros autores opinan que los efectos de fuerte correlación electrónica en los trihidruros son importantes [22,23,24,28]. Por tanto, y de acuerdo con esta interpretación, un cálculo de la estructura electrónica de los trihidruros que considere las fuertes correlaciones debería mostrar un gap entre la banda derivada del hidrógeno y la banda 4d del itrio, en el caso del YH_3 (o la banda 5d del lantano en el caso del LaH_3).

Cálculos recientes de estructura de bandas de cuasipartículas para el YH_3 en la aproximación GW muestran, efectivamente, la existencia de un gap. La corrección de autoenergía elimina el solapamiento entre las bandas 1s y 4d y reproduce el comportamiento de aislante del trihidruro [24].

Los cálculos GW no esclarecen, sin embargo, el mecanismo por el cual se produce la transición metal-aislante. Un escenario para explicar esta transición y que parte de considerar efectos de fuerte correlación electrónica ha sido propuesto por Sawatzky y colaboradores [28]. La idea es muy similar al singlete de Zhang-Rice para cupratos superconductores [29]. Consiste en la formación de un singlete por el electrón del átomo de hidrógeno y el electrón que dicho átomo atrae del lantano o itrio más cercano. Se forma así un ión H- gigante, con un electrón en torno al protón y el otro electrón entre el H y el átomo de Y (o La). A medida que aumenta la proporción de H en el sistema ZH_x ($Z=Y, La$), como cada H “atrapa” un electrón de la banda de conducción (4d para YH_x y 5d para LaH_x), la conductividad eléctrica resulta cada vez más difícil y el sistema tiende hacia un comportamiento de aislante.

El escenario de fuerte correlación electrónica parece ser en definitiva el más adecuado para explicar el comportamiento óptico y eléctrico de estos hidruros. Es además un marco teórico robusto, ya que al ser un marco local no se ve apenas afectado por la estructura cristalina y pequeños efectos de desorden que ésta pueda presentar [11].

3.-Fundamentos Experimentales

El grupo de investigación ha estudiado las propiedades superficiales de láminas delgadas de hidruros metálicos, para realizar ventanas ópticas de transparencia variable. Estas ventanas están basadas en la deposición de láminas delgadas de itrio, sobre vidrio normal de bajo costo, protegidas con paladio, que permite el traspaso del hidrógeno. Al ser

hidrogenadas el itrio se convierte en un hidruro semiconductor y transparentes a la luz visible.

Este cambio de transparencia de las películas hidrogenadas actualmente sigue atrayendo gran interés por sus implicaciones tecnológicas. Al someter una película delgada de itrio o de otros metales del grupo de las tierras raras (MTR) a altas presiones de hidrógeno, cambian drásticamente sus propiedades, pasando de ser metal a semiconductor [1]. Esta transición de fase se debe a la hidrogenación del itrio mediante una reacción del tipo [30]:



La reacción es reversible y cuando se disminuye la presión de hidrógeno el hidruro de itrio se convierte de nuevo en metal. Esta reacción reversible viene acompañada por cambios en todas las propiedades físicas del material [30].

Las ventanas basadas en estos materiales tienen aplicaciones inmediatas en la industria de la construcción (ventanas y paredes de transparencia y color controlables) así como, en aplicaciones optoelectrónicas (moduladores ópticos, circuitos electrónicos sensibles a las condiciones de luz., etc. [31].

Varios centros de los Estados Unidos (Massachusetts Institute of Technology, Laboratorio Nacional de Argonne, empresa SPIRE Corporation), y Japón (HITACHI, SONY), según información disponible, también están desarrollando investigaciones en el campo de las ventanas ópticas a base de hidruros de MTR. La empresa PHILIPS ha desarrollado un prototipo de VOI basada en una multicapa de paladio (20 nm) sobre itrio (600 nm) [32]. En esta estructura, el paladio (conocido por su capacidad de absorber hidrógeno) funciona como un filtro que captura y deja pasar solo los átomos de hidrógeno, mientras los de oxígeno no pueden incorporarse y provocar la oxidación de itrio que podría causar una irreversible pérdida de sus propiedades.

El trabajo que vamos a presentar, optimiza las condiciones de preparación de las ventanas ópticas, tanto desde el punto de vista de la deposición de las películas delgadas como de su posterior hidrogenación. Las películas depositadas tienen que ser uniformes y, más importante, contener la mínima cantidad de impurezas como oxígeno (que provoca la oxidación del metal) o carbono (que perjudica la incorporación de los átomos de hidrogeno en la película). Es por ello que se hacen necesarias condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV) durante la deposición para conseguir películas de gran pureza. La deposición se realizará utilizando evaporadores de *electron-flux* cargados con itrio y paladio.

4.-Desarrollo Experimental

Preparación de las laminas delgadas:

Las laminas se preparan en una cámara de ultra alto vacío (UHV) capaz de alcanzar una presión de trabajo de 10^{-7} Pa. Esta cámara (figura 1) contiene todos los equipos para la preparación de muestras: Un cañón de iones de la empresa Omicron encargado de limpiar la superficie del sustrato antes de la deposición utilizando Argón de alta pureza (99,9999 % de pureza), evaporadores por e-flux cargados de material en barra que permiten ser puestos en cualquier posición, construidos por la casa Tectra GMBH y una balanza de cuarzo encargada de monitorizar los espesores de las películas crecidas, la cual utiliza un medidor *in-situ* del tipo oscilador de cuarzo que entrega la cantidad de milímetros de material depositado, también de la casa Tectra GMBH.

Las condiciones para alcanzar una presión de trabajo de 10^{-7} Pa implican limpiar cuidadosamente todos los materiales que se utilicen dentro de la cámara de UHV y realizar una desgasificación de toda la campana por un periodo no inferior a 48 horas a una temperatura de 180 °C. También es necesario desgasificar por separado el material de los evaporadores ya que es aquí donde se suele provocar la mayor contaminación.

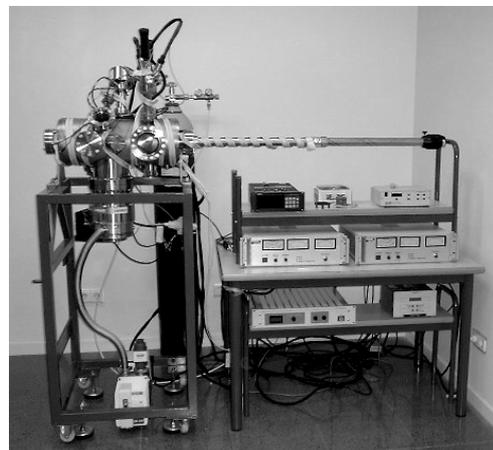


Fig.1.-Montaje de la cámara de UHV para la preparación de láminas delgadas.

Tanto itrio 99,9 % de pureza (Y007910) como paladio 99,95 % de pureza (PD007920) han sido adquiridos en la casa Goodfellow. El factor de forma de la balanza de cuarzo se obtienen *in-situ* utilizando patrones conocidos.

El proceso de deposición se realiza sobre un sustrato de vidrio normal, el cual es limpiado primero en un baño de ultra sonido y luego dentro de la cama de UHV con el cañón de iones, proceso que

además de limpiar la superficie ayudara notablemente a mejorar la adherencia de la primera lámina de material sobre el vidrio.

Tanto el itrio como paladio se depositan a una distancia no inferior de 30 centímetros para asegurar una buena homogeneidad del flujo de material y una velocidad de evaporación siempre inferior a 0.1 nm por segundo.

4.a.-Equipos de medida:

Las macrofotografías de SEM y los espectros de EDX son obtenidos de un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6400 equipado con un sistema de micro análisis de Oxford Link System. La energía usada para la aceleración de los electrones a sido 20 keV.

Las medidas de transmisión óptica se realizan con un equipo Hewlett Packard de UV-Vis con un arreglo de diodo modelo 8452A. Controlado por un software de adquisición de datos en un PC. Las medidas de transmisión se obtienen en el rango de 190 nm a 820 nm y el equipo es capaz de adquirir cada espectro en un tiempo aproximado de 2 segundos. Como blanco de calibración se utiliza atmósfera limpia del laboratorio.

Los perfiles en profundidad son obtenidos con un espectrómetro de emisión de fotoelectrones PHI 5700 XPS con un cañón dual de radiación de Mg K α (1253,6 eV) y Al K α (1486,6 eV). Los espectros de multirregiones son obtenidos a 45° de ángulo de salida con el analizador hemisférico de energía de los electrones, operando en modo de paso constante a 29,35 eV, usando 720 μ m de diámetro para el área de análisis. Bajo estas condiciones, la tasa de desbastado en una muestra de óxido de tántalo corresponde a 1 nm por minuto.

4.b.-Sistema de hidrogenación:

El proceso de hidrogenación se realiza en un aparato especializado, aplicando 3 atmósferas durante 3 horas.

5.-Resultados y discusiones

La caracterización y comprobación de la calidad de las películas depositadas se realiza de forma *ex situ* mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis de rayos X (EDX) y medidas ópticas de transmisión.

5.a.-SEM y EDX análisis

La figura 2 presenta la microfotografía de electrones secundarios obtenida de la superficie de un sustrato de vidrio con una deposición de 300

nm de itrio y recubierta con 15 nm de paladio. Lo más destacado de esta imagen son las protuberancias blancas de forma irregular distribuidas aleatoriamente en la superficie, ya que en general la superficie presenta un aspecto muy homogéneo.

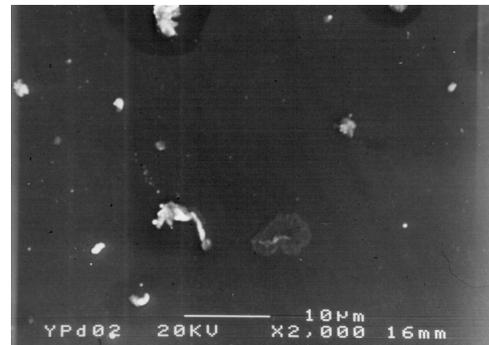


Fig.2.-Microfotografía de electrones secundarios, 20 KeV y 2000 aumentos.

El análisis por EDX de estas protuberancias (figura 3) indica una composición atómica de Pd, Y, Si, Ca y O, correspondiendo el Si, O, Ca al silicato cálcico del sustrato de vidrio, y el paladio e itrio los elementos depositados sobre él. No se encuentra diferencia al analizar por EDX una región de superficie limpia, indicando que estas protuberancias son puntos de formación del vidrio, las cuales también se pueden observar con un microscopio óptico con 1000 aumentos. Hemos encontrado que estas protuberancias, lejos de ser perjudiciales en la formación de las películas, ayudan a que éstas tengan una mejor adherencia con el sustrato.

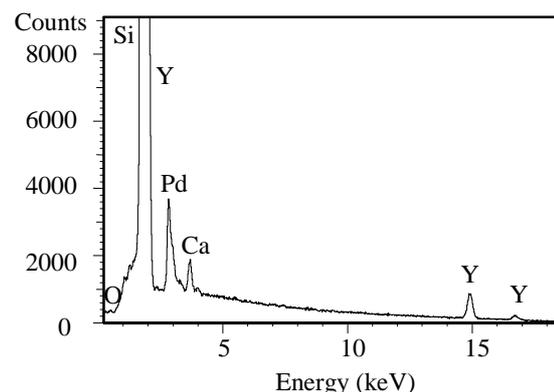


Fig.3.-EDX de una protuberancia blanca

5.b.-Medidas ópticas UV-VI

La transparencia de las películas de itrio se basa en la capacidad de hidrogenación de estas. Distintos estudios se realizan para varios grosores

de itrio y paladio depositados sobre vidrio. Se mide la transmitancia en cada uno de los casos, después de haber sometido a las láminas a un proceso de hidrogenación a 3 atmósferas durante 3 horas.

Uno de los primeros resultados que se puede esperar producto de la hidrogenación de las láminas es la obtención de la transparencia de éstas. Además, este resultado es posible compararlo con los presentados por el grupo de autores de Huiberts J.N *et al.* [1]. La figura 4 presenta esta comparación, sin hidrogenar (izquierda) y después de hidrogenarla (derecha).



Fig.4.- Comparación entre las láminas sin hidrogenar a) y las láminas hidrogenadas b).

La figura 5 muestra los resultados para la transmitancia de los siguientes casos: (a) Para el sustrato de vidrio, (b) itrio 65 nm y paladio 15 nm, (c) itrio 300 nm y paladio 15 nm, (d) itrio 100 nm y paladio 0 nm, (e) itrio 400 nm y paladio 15 nm.

En todos los casos, los espectros contienen el sustrato de vidrio ya que así los resultados son más reales, la figura 5 espectro (a) presenta la transmitancia del sustrato de vidrio limpio.

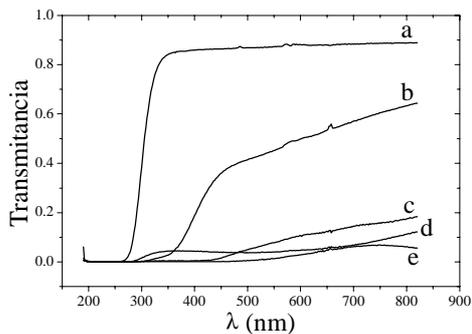


Fig.5.-Transmitancia para muestras hidrogenadas durante 3 horas a 3 atmósferas: (a) Para el sustrato de vidrio, (b) itrio 65 nm y paladio 15 nm, (c) itrio 300 nm y paladio 15 nm, (d) itrio 100 nm y paladio 0 nm, (e) itrio 400 nm y paladio 15 nm.

El espectro (b) llama la atención por su elevada transmitancia, alrededor del 70 %, de hecho, este es el caso con mayor transmitancia de luz, debido a que es mucho más fácil hidrogenar

películas de itrio delgadas que gruesas. Esto permite que el hidrógeno sature mucho mejor una película delgada. Así, la muestra (e) tiene una transmitancia muy baja ya que la capa de itrio es demasiado gruesa. De la información anterior, se deduce que serian muy buenas las ventanas de transparencia variable construidas con capas muy finas de itrio, pero desgraciadamente capas inferiores a 70 nm de itrio presentan transmitancia no nulas sin hidrogenar al ser tan finas.

La muestra (c) es uno de los casos más eficientes ya que tiene una buena proporción de itrio y paladio aunque su transmitancia máxima es solo del 20 %. Los resultados que se deducen del espectro (d) entran en conflicto con los estudios publicados por F. J. A. den Broeder *et al* [33], ya que tenemos una lámina de itrio de 100 nm sin ningún recubrimiento de paladio, lo que implica que ésta se encuentra oxidada. F. J. A. den Broeder *et al* [33] establecen que una capa con éstas características no permite el paso de hidrógeno a su interior, pero como podemos comprobar del espectro (d) de la figura 5 existe una curva de transmitancia del orden del 10 %, mejor incluso que en el caso (e) ya estudiado. Esto indica que es posible hidrogenar itrio aunque este se encuentre oxidado, pero su eficiencia será muy pobre.

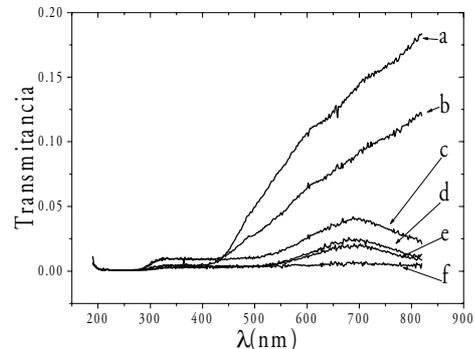


Fig.6.-Transmitancia para el proceso de deshidrogenación para la lamina de Y (300 nm) y Pd (15 nm). (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 300 s, (d) 600 s, (e) 1200 s, (f) 15900 s.

Se selecciona el caso (c) para realizar un estudio de deshidrogenación de la muestra. La figura 6 contiene los espectros de transmitancia tomados a distintos intervalos de tiempos. Cada espectro va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo, alcanzando el estado de deshidrogenación total con transmitancia cero a los 15900 segundos. A medida que la muestra se va deshidrogenando, los espectros se van curvando con un máximo en torno a los 700 nm (figura 6). Esto se debe a que la proporción de YH_{3-x} comienza a disminuir hasta que x es igual 3,

pasando por todas las fases no estequiométricas conocidas [34]. Estos cambios en la curvatura de transmitancia concuerdan con los encontrados en la literatura [18,35].

Se han realizado otras experiencias en las cuales se ha contaminado el itrio en el proceso de deposición dentro de la cámara de UHV trabajando a una presión de 10^{-5} Pa. Para estos casos, tal como se explicará en la sección siguiente, el itrio formará pequeñas agrupaciones de óxidos de itrio las cuales tendrán un efecto barrera, permitiendo que la lamina se hidrogene pero impidiendo que el proceso de deshidrogenación llegue a un estado final de transmitancia nula.

Una de las malas consecuencias encontradas para el proceso de deshidrogenación es la baja velocidad a la cual ocurre el proceso, llegando incluso a producir histéresis [3]. Esto impide que estos materiales puedan ser utilizados como componentes opto-electrónicos rápidos. Sin embargo, para ventanas ópticas de transparencia variable dirigidas a edificios ésta velocidad es adecuada, pero cambiando el sistema de hidrogenación por uno menos peligroso, eficiente y duradero. En el apartado 6, nuestro grupo propone un prototipo de ventana de transparencia variable utilizando un método de hidrogenación electroquímico más eficiente que el hidrógeno gaseoso.

5.c.-Perfiles en profundidad por XPS

Las medidas de perfiles en profundidad realizadas por XPS, permiten conocer la conformación del deposito desde la superficie hasta el sustrato. La figura 7 presenta el perfil en profundidad realizado a una muestra de 25 nm de paladio y 300 nm de itrio. Como es usual, la señal de carbón rápidamente es eliminada de la superficie mientras que la señal de oxígeno ha tenido que ser decombolucionada de la del paladio. Esto es debido a que el pico de paladio $3p_{3/2}$ (533 eV) cae dentro de la región del oxígeno [36]. La señal de paladio después de 40 min de bombardeo, aún contiene una ínfima cantidad de oxígeno. Ésta logra penetrar hacia el itrio, y formará alguna monocapa de óxido de itrio. Tal como hemos demostrado, entorno a dos monocapas de óxido de itrio no van a impedir el proceso de hidrogenación y sólo entorpecerán el de deshidrogenación.

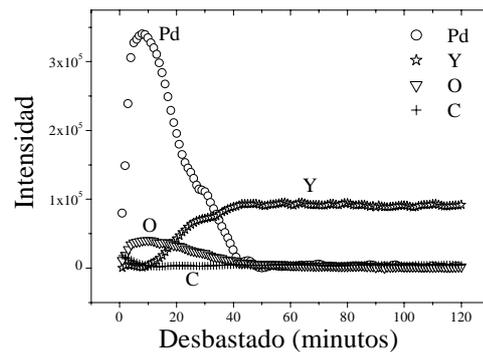


Fig.7.-Perfil en profundidad para 300 nm Y protegido con 25 nm de Pd.

El material deshidrogenado queda semitransparente de forma permanente debido a que hay óxidos de itrio presentes en el interior de toda la lamina delgada que impiden el proceso de deshidrogenación. Esto se comprueba en una muestra preparada en un mal vacío (10^{-5} Pa) donde la región de oxígeno (figura 8-a) muestra siempre una contribución de un pico a ~ 530 eV característico del Y_2O_3 [37]. Aunque la región de paladio se encuentra siempre en su estado elemental a 335 eV [37], la región de itrio contiene las contribuciones de, al menos, tres picos (figura 8-b): 157.5 eV, 157 eV y a 155.6 eV. Las dos primeras contribuciones (~ 157.5 eV y ~ 157 eV) corresponderán a la formación de hidruros [38,39] y óxido de itrio [37] en menor cantidad, mientras que la contribución restante (~ 155.6 eV) corresponderá a itrio atómico [40,41]. El itrio atómico es consecuencia del proceso de desbaste con el cañón de iones, ya que, al quedar la superficie hidrogenada en contacto con el UHV de la cámara, se producirá la deshidrogenación inmediata del material. Por esto encontramos itrio atómico en los perfiles en profundidad.

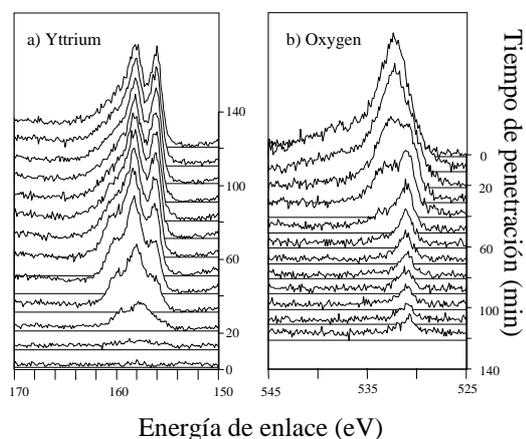


Fig.8.-Espectros de XPS para perfiles en profundidad de una muestra preparada en mal vacío 10^{-5} Pa, regiones de (a) Oxígeno e (b) Itrio

6.-Prototipo

Algunos prototipos de ventanas de transparencia variable han sido propuestos en la literatura [42,8], sin que ningunos de ellos cumplan con la posibilidad de ser industrializables. El prototipo más prometedor, es el que se basa en realizar el proceso de hidrogenación y deshidrogenación electroquímicamente. El modelo más general es el prototipo del tipo *sándwich*, emparedando una disolución electrolítica entre un vidrios, con una superficie conductora por ITO (Indium Thin Oxide) y al otro lado un vidrio con las laminas delgadas de itrio y paladio. Este prototipo tiene el problema de destruir la capa de ITO después de varios ciclos de hidrogenación y deshidrogenación.

Nuestro prototipo presentado en la figura 9, concuerda con la idea de producir el proceso de hidrogenación y deshidrogenación electroquímicamente mediante la construcción de una celda adecuada donde el ánodo y el cátodo serían las propias paredes de vidrio recubiertas. Este prototipo posee una primera pared de vidrio en el cual se han depositado 150 nm de itrio recubierto por 15 nm de paladio, y una segunda pared conductora construida a partir de un deposito de 15 nm de paladio sobre vidrio. Para evitar el contacto óhmico entre las dos capas de paladio, se coloca un marco de material aislante y una solución electrolítica 0,01 molar de KOH.

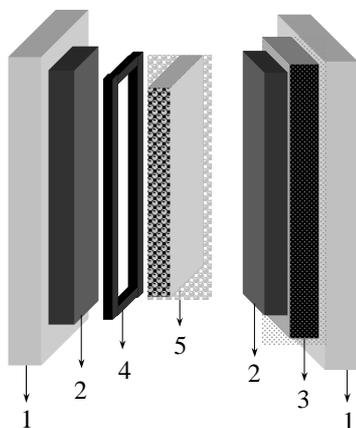


Fig.9.-Celda prototipo de ventana óptica de transparencia variable. (1) Substrato de vidrio, (2) 15 nm de Paladio, (3) 150 nm de Itrio, (4) Mascara aislante, (5) Disolución electrolítica 0.01 M de KOH.

La utilización de una simple pila de 1.5 volt conectada adecuadamente permitirá hidrogenar o deshidrogenar el itrio. Para hidrogenar, basta con colocar el polo positivo de la pila en contacto con la pared de paladio-vidrio, mientras que el polo negativo debe ir al paladio de la pared paladio-itrio-vidrio. Desde el mismo momento en que se deja de

aplicar este potencial, el sistema comienza a deshidrogenarse, proceso que se caracteriza por la pérdida de transparencia. El proceso de deshidrogenación puede ser fácilmente acelerado invirtiendo la polaridad de la conexión anterior. En este caso, ambos procesos duran un par de segundos, pero en ningún caso son instantáneos. Esto implica que no serán útiles como componentes optoelectrónicos de alta velocidad. Además, la solución electrolítica de KOH no es la más adecuada para ser utilizada durante largos periodos de tiempo, ya que tiende a deteriorarse. Por esto, en la actualidad, el grupo de investigación esta trabajando en la búsqueda de un electrolito sólido o un electrolito en gel que, además de cumplir con condiciones de estabilidad, pueda ser fotorreactivo, y así eliminar el aporte de energía exterior.

7.-Conclusiones

En este trabajo se ha presentado una visión del estado del arte en lo referente a las ventanas ópticas de transparencia variable. Igualmente, se ha presentado un desarrollo teórico de los fenómenos implicados en el proceso óptico.

En lo que respecta al trabajo experimental, se demuestra que la utilización de un sustrato de vidrio de bajo costo es perfectamente útil para desarrollar ventanas ópticas de transparencia variable con posibilidad de ser utilizadas en sistemas de ventanas para edificios o componentes optoelectrónicos que no necesiten grandes velocidades.

La presencia de óxido de itrio no impedirá el paso de hidrógeno para la formación de hidruros, pero, si se encuentra distribuido en pequeñas cantidades dentro de la lámina de itrio, impedirá la deshidrogenación. Por tanto, para evitar la presencia de oxígeno, el crecimiento de estas laminas debe realizarse en UHV (no inferior a 10^{-7} Pa).

Las posibilidades de obtener un buen prototipo de ventana óptica de transparencia variable por método electroquímicos, requieren la necesidad de encontrar un adecuado electrolito sólido o en gel.

8.-Agradecimientos.

Los autores quieren agradecer al proyecto FEDER 1FD1997-1508-CO2-01, por la implementación prestada para la realización de este trabajo. Igualmente expresan su agradecimiento a las ayudas recibidas de la Consellería de Cultura Educación y Ciencia Generalitat Valenciana. A través de las Redes Temáticas: XT00-12, 2000 y XT01-15.