



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ESTUDIOS DE CAMBIOS DE TEMPERATURA DE  
TRANSICIÓN EN RECUBRIMIENTOS BASADOS EN  
DIÓXIDO DE VANADIO ( $VO_2$ ) DOPADOS CON  
MOLIBDENO PARA POSIBLES APLICACIONES EN  
AHORRO DE ENERGÍA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**

**PRESENTA:**

**ENRIQUE BUSTOS SÁNCHEZ**

**ASESOR: DRA. VIVECHANA AGARWAL**

**CO-ASESOR: DR. EDGAR EDUARDO ANTÚNEZ CERÓN**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**MAYO 2019**

## RESUMEN

Este trabajo de investigación, presenta un gran esfuerzo por la elaboración de películas delgadas, con el fin, de desarrollar materiales inteligentes que sean eficientes en el ahorro de energía. En esta tesis, se fabricaron películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) sobre sustratos de silicio cristalino (**c-Si**) por una técnica de depósito de rotación, utilizando una solución compuesta de pentóxido de vanadio (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) y ácido oxálico (**H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**).

El proceso de elaboración de películas fue variando el porcentaje de concentración de dopante del **1%** al **5%**. Y en algunas muestras antes de ser depositadas las películas sobre el sustrato, se les agregó una capa de óxido de zinc (**ZnO**) o una capa de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**), usándola como *capa buffer* para obtener una reducción en la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**).

La morfología superficial, estructura cristalina y propiedades ópticas se obtuvieron empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (**SEM**), difracción de rayos X (**EDX**) y espectroscopía de reflectancia la *región espectral del infrarrojo cercano (NIR)*.

Los resultados de las micrografías de **SEM**, demostraron que las superficies de las películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), son *lisas* en su mayoría. Y al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observó que las superficies se hacen más *densas*. Durante la caracterización óptica, se pudo analizar la relación que existe entre el porcentaje de reflectancia, respecto a la homogeneidad de la película. Teniendo como resultado un decremento en la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) de **34°C** al **4%** de concentración de dopaje. Una reducción en el tamaño del grano de **3.31nm** hasta **1.21nm**, determinando que la estructura del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) puede ser amorfa o no.

## ABSTRACT

This research work presents a great effort for the production of thin films, in order to develop intelligent materials that are efficient in saving energy. In this thesis, thin films of vanadium dioxide (**VO<sub>2</sub>**) were made on substrates of crystalline silicon (**c-Si**) by a rotation deposit technique, using a solution composed of vanadium pentoxide (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) and oxalic acid (**H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**).

The process of making films was varying the percentage of dopant concentration from **1%** to **5%**. And in some samples before being deposited the films on the substrate, they were added a layer of zinc oxide (**ZnO**) or a layer of titanium oxide (**TiO<sub>2</sub>**), using it as a buffer layer to obtain a reduction in the transition temperature (**T<sub>t</sub>**).

The surface morphology, crystalline structure and optical properties were obtained using the techniques of scanning electron microscopy (**SEM**), X-ray diffraction (**EDX**) and reflectance spectroscopy in the near infrared (**NIR**) spectral region.

The results of **SEM** micrographs showed that the surfaces of the vanadium dioxide (**VO<sub>2</sub>**) films are mostly smooth. And when increasing the percentage of molybdenum concentration (**Mo**), it was observed that the surfaces become denser. During the optical characterization, the relationship between the percentage of reflectance and the homogeneity of the film could be analyzed. Resulting in a decrease in the transition temperature (**T<sub>t</sub>**) from **34°C** to **4%** concentration of doping. A reduction in grain size from **3.31nm** to **1.21nm**, determining that the structure of vanadium dioxide (**VO<sub>2</sub>**) may be amorphous or not.

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios** y a mis **Santos**, por quienes me han forjado mi camino y me han dirigido por el sendero correcto. Y están en todo momento, para ayudarme a aprender de mis errores y a no cometerlos nuevamente.

A mis **Padres** por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Y sé que estarás muy orgulloso de mi Papá, desde cualquier parte del cielo donde te encuentres.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Morelos** y al **Centro de Investigación en Ingeniería de Ciencias Aplicadas** por darme este logro en mi formación profesional.

A mi asesora de tesis, **Dra. Vivechana Agarwal** y a mi co-asesor de tesis, **Dr. Eduardo Antúnez Cerón**, quienes con sus conocimientos, su experiencia, paciencia y motivación, han formado de mí a un profesionalista.

A mi **comité evaluador y profesores** por formar parte de mi formación académica y desarrollo profesional.

A **Yetzin** por ser mi compañera de laboratorio y amiga, que estuviste en mi crecimiento profesional, ayudándome, orientándome y escuchándome en todo momento.

A mi **Lety, Nayeli, Ariel y Uriel** por amarme, cuidarme y por echarme porras para continuar estudiando.

A mi tía **Lourdes**, por creer en mí y apoyarme para que pudiera alcanzar otra meta más en mi vida, que fue la Maestría.

A **Carlos**, por motivarme y creer en mi capacidad para retomar nuevamente mis estudios, tu ayuda fue fundamental, porque estuviste en los buenos y malos momentos de mi vida, ayudándome hasta donde tus alcances lo permitían.

A **Mónica** por ser una amiga incondicional y por aguantarme en todos esos momentos, cuando tenía la necesidad de quejarme de la vida.

A **CONACyT** por brindarme los recursos durante mi formación, por apostar en mí para el desarrollo tecnológico de mi país y por llevarme siempre más lejos.

**¡MUCHAS GRACIAS!**

## ÍNDICE

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	IX
OBJETIVO GENERAL.....	X
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	X
DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE TESIS.....	XI

### CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Presentación.....	1
1.2 Irradiancia solar.....	1
1.3 Materiales inteligentes y sus aplicaciones tecnológicas .....	2
1.4 Cromogénesis.....	3
1.4.1 Termocrómismo.....	4
1.4.2 Fotocrómismo.....	7
1.4.3 Electrocrómismo.....	8

### CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	11
2.1.1 Propiedades del dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	11
2.1.2 Fundamento físico de un cristal.....	14
2.1.3 Óxidos de vanadio como catalizadores .....	16
2.2 Síntesis de dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	17
2.3 Proceso de depósito de películas delgadas por método de rotación... 18	
2.4 Técnicas de caracterización.....	19
2.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	20
2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).....	21
2.4.3 Espectroscopia de reflectancia.....	23

### CAPÍTULO 3: DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	26
3.2 Dopaje del dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	27
3.3 Preparación de sustratos.....	29
3.4 Obtención de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	30
3.4.1 Proceso de depósito por método de rotación.....	30

3.5 Técnicas de caracterización.....	32
3.5.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	33
3.5.2 Espectroscopia de reflectancia.....	33
3.5.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).....	33

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

4.1 Sección experimental y caracterización.....	35
4.1.1 Películas delgadas de dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	35
4.2 Caracterización estructural.....	36
4.2.1 Calculo de tamaño de grano.....	37
4.3 Caracterización óptica.....	38
4.3.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	38
4.3.2 Espectroscopia de reflectancia.....	41
4.3.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).....	61
4.4 Conclusiones.....	65

<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>XII</b>
-------------------------	------------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de irradiancia sola.....	2
Figura 2. Fenómeno del termocromismo antes y después de llegar a su <i>temperatura de transición</i> ( $T_t$ ).....	5
Figura 3. Representación gráfica del cambio de transición del dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ). (Perfil de histéresis).....	6
Figura 4. Estructura básica de dispositivo electrocrómico.....	9
Figura 5. Estructura cristalina de la fase monoclinica (a) y Rutilo (b). Esta última fase se presente a una temperatura por encima de los $68^\circ\text{C}$ del dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ).....	13
Figura 6. Técnicas para depósito de películas.....	18
Figura 7. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM).....	25
Figura 8. Esquema del proceso para la Espectrometría de dispersión de energía de rayos X. (EDX).....	22
Figura 9. Síntesis de la solución precursora de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ).....	26
Figura 10. Sección transversal de las muestras de $\text{VO}_2$ (%Mo).....	31
Figura 11. Sección transversal de las muestras de $\text{VO}_2$ (%Mo)+capa buffer.....	31
Figura 12. Análisis superficial mediante SEM de las muestras $\text{VO}_2$ (SD), $\text{VO}_2$ (1%Mo) y $\text{VO}_2$ (4%Mo).....	38
Figura 13. Análisis superficial mediante SEM de las muestras $\text{VO}_2$ (SD)+ZnO, $\text{VO}_2$ (1%Mo)+ZnO y $\text{VO}_2$ (4%Mo)+ZnO.....	39
Figura 14. Análisis superficial mediante SEM de las muestras $\text{VO}_2$ (SD)+ $\text{TiO}_2$ , $\text{VO}_2$ (1%Mo)+ $\text{TiO}_2$ y $\text{VO}_2$ (4%Mo)+ $\text{TiO}_2$ .....	40
Figura 15. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra $\text{VO}_2$ (SD).....	42

Figura 16. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (SD).....	43
Figura 17. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (1%Mo).....	44
Figura 18. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (1%Mo).....	45
Figura 19. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (2%Mo).....	45
Figura 20. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (2%Mo).....	46
Figura 21. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (3%Mo).....	47
Figura 22. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (3%Mo).....	47
Figura 23. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (4%Mo).....	48
Figura 24. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (4%Mo).....	49
Figura 25. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (5%Mo).....	49
Figura 26. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (5%Mo).....	50
Figura 27. Gráfica de % de molibdeno (Mo) vs temperatura de transición (Tt).....	51
Figura 28. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (SD) + ZnO.....	52
Figura 29. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (SD) + ZnO.....	52
Figura 30. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (1%Mo) + ZnO.....	53



Figura 32. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (1%Mo) + ZnO.....	54
Figura 33. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (4%Mo) + ZnO.....	54
Figura 34. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (4%Mo) + ZnO.....	55
Figura 35. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (SD) + TiO <sub>2</sub> .....	56
Figura 36. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (SD) + TiO <sub>2</sub> .....	56
Figura 37. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (1%Mo) + TiO <sub>2</sub> .....	57
Figura 38. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (1%Mo) + TiO <sub>2</sub> .....	58
Figura 39. Gráficas de reflectancia para Calentamiento (a) y Enfriamiento (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (4%Mo) + TiO <sub>2</sub> .....	58
Figura 40. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO <sub>2</sub> (4%Mo) + TiO <sub>2</sub> .....	59
Figura 41. Gráfica general de % de molibdeno (Mo) vs temperatura de transición (Tt).....	60
Figura 42. Composición morfológica de las muestras (a) VO <sub>2</sub> (SD), (b) VO <sub>2</sub> (1%Mo) y (c) VO <sub>2</sub> (4%Mo).....	61
Figura 43. Composición morfológica de las muestras (a) VO <sub>2</sub> (SD)+ZnO, (b) VO <sub>2</sub> (1%Mo)+ZnO y (c) VO <sub>2</sub> (4%Mo)+ZnO.....	62
Figura 44. Composición morfológica de las muestras (a) VO <sub>2</sub> (SD)+TiO <sub>2</sub> , (b) VO <sub>2</sub> (1%Mo)+TiO <sub>2</sub> y (c) VO <sub>2</sub> (4%Mo)+TiO <sub>2</sub> .....	63

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Estados de oxidación del vanadio (V).....	11
Tabla 2. Resumen de algunas propiedades de los diferentes compuestos del vanadio, ordenados de acuerdo al contenido de oxígeno. ....	13
Tabla 3. Sistemas cristalinos y redes de Bravais básicos.....	15
Tabla 4. Símbolos de red.....	16
Tabla 5. Porcentajes de concentración de molibdeno (Mo).....	28
Tabla 6. Plan de trabajo para fabricación de películas.....	30
Tabla 7. Imágenes preliminares de las muestras fabricadas.....	36
Tabla 8. Cálculo de tamaño de grano.....	37
Tabla 9. Resultados preliminares de la etapa 1.....	51
Tabla 10. Cálculo de tamaño de grano.....	60
Tabla 11. Resultados de la composición morfológica de las muestras.....	64

## OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo de investigación es elaborar películas delgadas basadas en dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), variando sus propiedades termocrómicas en función del porcentaje de dopante y del uso de *capa buffer*, para su aplicación como recubrimiento inteligente.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El estudio busca encontrar las mejores condiciones de depósito, que permitan obtener películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), y así, relacionar sus propiedades ópticas con su temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) de las películas, para poder observar la presencia del fenómeno termocrómico. Para ello se pretende:

1. Identificar la mejor técnica de síntesis para obtener dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), a partir del pentóxido de vanadio y ácido oxálico.
2. Determinar y proponer el porcentaje de concentración del molibdeno (**Mo**), para incorporarlo como elemento dopante al dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**).
3. Integrar y presentar un plan para la fabricación de películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) dopadas con un porcentaje de molibdeno (**Mo**), y de igual forma, incorporado una capa delgada de **ZnO / TiO<sub>2</sub>** como uso de *capa buffer*.
4. Estudiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), a través de algunas técnicas de caracterización.

5. Analizar y verificar la reducción de temperatura de transición ( $T_t$ ) en función del porcentaje de dopaje y del uso de *capa buffer*.

### **Descripción del contenido de tesis.**

El desarrollo y los resultados de la investigación realizada se presentan en esta tesis, mismo que se encuentra estructurado en una serie de capítulos, donde cada uno contiene información relacionada con los diferentes momentos del proyecto de tesis. En el capítulo I, se encuentran los antecedentes que contienen los elementos conceptuales que sirvieron de base en la investigación, mientras que en el capítulo II, se describen los fundamentos teóricos tanto con el contexto de la investigación, como con el problema planteado. El capítulo III, describe la metodología experimental que se siguió para la búsqueda de los datos y la obtención de información, así mismo integra los análisis que dieron pie a la presentación de resultados. El producto de la investigación se presenta en el capítulo IV, el cual contiene los resultados y conclusiones, considerando lo planteado en los objetivos y el impacto del trabajo de tesis.



**CAPÍTULO 1**  
**ANTECEDENTES**



### 1.1 Presentación

En este capítulo se mencionaran algunos factores importantes como la irradiancia solar, los efectos que presentan los cristales arquitectónicos, así como la definición de cromogénesis, dicha propiedad selecciona el paso de la radiación luminosa y calorífica que tienen los sistemas traslúcidos, y que se manifiesta en sistemas que presentan un cambio de color, con el fin, de ubicar al interesado en el problema que se pretendió estudiar en este trabajo de investigación.

### 1.2 Irradiancia solar

La superficie terrestre aprovecha la mayor parte de la energía que radia el sol, resulta de mucho interés considerar cómo influye la atmósfera en la radiación que llega del Sol. La figura 1, reproduce la irradiancia que llega directamente desde el espacio proveniente del Sol, es decir, el espectro solar fuera de la atmósfera terrestre.

Se representa al espectro de irradiación solar de un cuerpo negro a una temperatura aproximada de **6000 K**, que es la temperatura de la superficie del Sol. Integrando el área bajo la curva *extraterrestre* se obtiene lo que comúnmente se le conoce como la *constante solar* ( $C_0 = 1367 \text{ kW/m}^2$ ); del cual, presenta una variación de  $\pm 1.7 \%$  de la distancia *sol-tierra* durante el año, la intensidad de esta radiación varía durante entre  $\pm 3.4 \%$ , con un máximo a comienzo de enero y un mínimo a comienzos de julio [1].

La irradiancia solar es restringida por un intervalo de *longitud de onda* ( $\lambda$ ), de **0.015  $\mu\text{m}$  a 0.3  $\mu\text{m}$** . Las hendiduras que se observan en la figura 1, se deben

a la absorción de radiación solar por algunos gases que presenta la atmósfera.

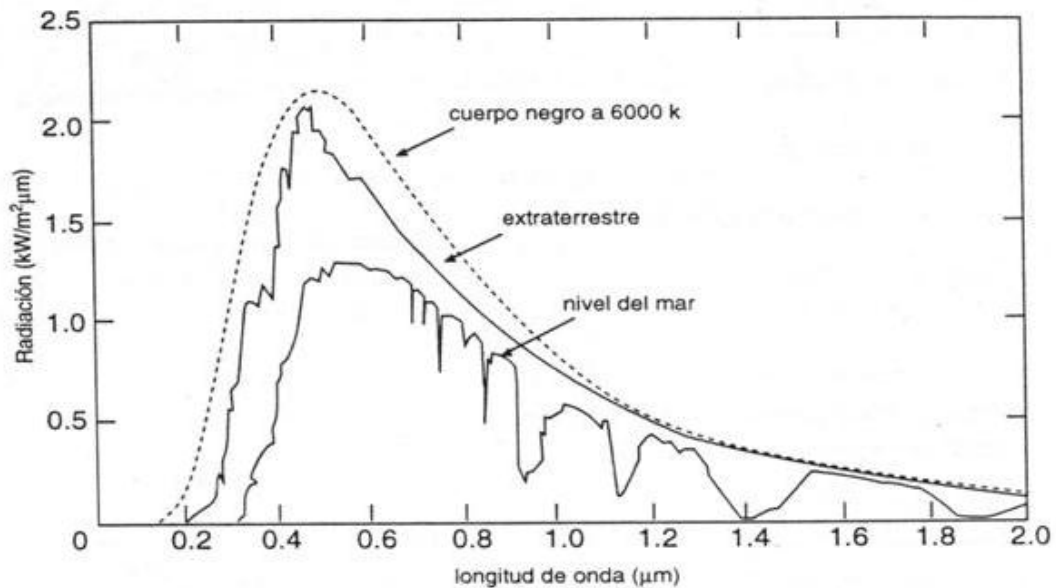


Figura 1. Espectro de irradiancia sola.

### 1.3 Materiales inteligentes y sus aplicaciones tecnológicas

Las nuevas tecnologías de fabricación, han conseguido un desarrollo para nuevas aplicaciones de los materiales inteligentes, que permiten la sustitución de materiales tradicionales. Este avance está siendo posible gracias al esfuerzo cooperativo de distintos campos de conocimiento, tales como: física de estado sólido, química, ingeniería de materiales, medicina, mecánica, biología y a la creación de grupos de desarrollo multidisciplinarios.

El desarrollo de los materiales inteligentes ha hecho posible un diseño estructural, hasta tal punto que no solo se contempla la posibilidad de diseñar estructuras que integren una estructura, sino que incluso sean capaces de adaptarse al entorno en caso de deterioro. En cambio, el diseño

estructural se contempla desde un punto de vista en la selección de materiales, que sean capaces de soportar las cargas estructurales previstas durante la vida del componente.

Teniendo en cuenta estas necesidades, es evidente que se debe realizar un esfuerzo multidisciplinal, que abarca campos tan diferentes como la química, ingeniería de materiales, metalografía, física de semiconductores, electrodeposición, electrónica, matemáticas y crear las sinergias necesarias para que a través de una estructura cooperativa entre grupos dispares de investigación se produzcan los avances necesarios.

Los materiales inteligentes son aplicados en tecnológicas de estructura inteligente, que se pueden encontrar prácticamente en casi todos los campos, como por ejemplo industria aeroespacial, biomedicina, ingeniería civil, etc. [47].

### **1.4 Cromogénesis**

Los materiales cromogénicos son llamados así, debido a que tienen la característica de cambiar de color visiblemente y de manera reversible, cuando son sometidos a un cambio de calor, luz, presión, etc.

En nuestros días son clasificados principalmente como *electrocromicos*, *termocromicos* y *electrocromicos*. Sus propiedades ópticas se manifiestan en una variación de la absorción, reflectancia o dispersión que cada uno de los materiales presentan en diferentes longitudes de onda; es decir, tanto en el espectro visible como más allá de este [2].

En la actualidad el estudio de los materiales cromogénicos es complejo para su investigación, como también es muy atractivo. Dentro de la investigación



de este tipo de materiales, se menciona que son divididos en dos grupos, el primero son los llamadas *eléctricamente activados* y los que *no eléctricamente activados*.

Dentro de los que son considerados en el grupo como *no eléctricamente activados*, se encuentran los materiales *fotocrómicos* y los *termocrómicos*, siendo los últimos mencionados el tipo de material que se estudiarán a lo largo de trabajo de investigación.

### 1.4.1 Termocrómismo

El prefijo *Termo* y el termino *crómico* provienen de las palabras griegas *thermos* que significa *calentarse* y *kroma*, cuyo significado es *color*. Los materiales termocrómicos tienen la característica de poder cambiar sus propiedades ópticas de manera reversible, cuando la superficie del material alcanza una temperatura específica, a esta temperatura se le conoce como *temperatura de transición (Tt)*, dicho valor depende de cada tipo material, siendo de **68°C** el caso del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**).

Para obtener estos cambios, se debe presentar un proceso que involucra una reacción química térmicamente inducida o una transformación de fase, de manera más clara, las propiedades ópticas de este tipo material, puede cambiar con estímulos de temperatura a partir de los **950 nm**. En la figura 2, se muestra un ejemplo de un cristal donde se puede observar el fenómeno del termocromismo antes y después de llegar a su *temperatura de transición*. Ahora bien, a temperatura ambiente las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se comportan de manera eléctrica, primero como un material semiconductor altamente transparente en la región infrarroja (**IR**). Cuando las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) son sometidas a tratamientos

térmicos por encima de su *temperatura de transición* ( $T_t = 68^\circ\text{C}$ ), el material experimenta una *transición de fase*.

Junto a la *transición fase*, la estructura cristalina de las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), presentan un comportamiento eléctrico como material conductor, es decir, que presentan las características de un material metálico, que puede reflejar en el rango cercano infrarrojo. [3][4] Cabe mencionar, que la transición de las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), también involucra cambios en las propiedades ópticas en la región visible, aunque estas no pudieran llegar a no ser tan obvias como en la región cercano infrarrojo.

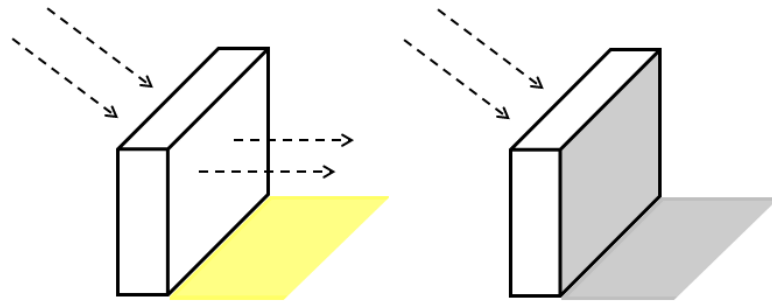


Figura 2. Fenómeno del termocromismo antes y después de llegar a su *temperatura de transición* ( $T_t$ ).

La *transición de fase* es reversible, del cual se puede observar su comportamiento de histéresis; es decir, un efecto de *memoria* (Figura 3). Por ejemplo, cuando se enfría la película delgada de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), estando en la fase *metálica* (alta temperatura), el material debe de ser enfriado por debajo de su *temperatura de transición* ( $T_t$ ), para que este recupere la estructura cristalina de la fase *semiconductora* (baja temperatura), así como sus propiedades de una manera gradual.

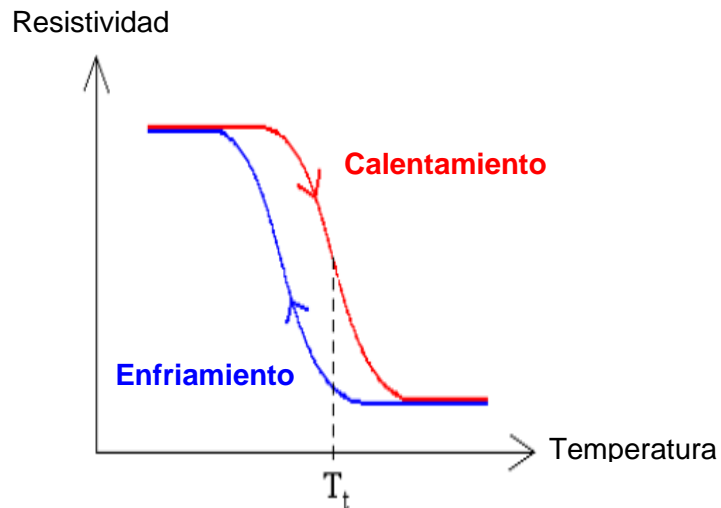


Figura 3. Representación gráfica del cambio de transición del dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ). (Perfil de histéresis)

Se puede producir una gráfica de histéresis de las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), realizando una caracterización óptica de transmisión en el rango infrarrojo (**IR**), con cierto valor *longitud de onda* ( $\lambda$ ) fijo mientras se va variando la temperatura [5].

Dado que la resistividad eléctrica y la transmitancia en el rango infrarrojo (**IR**) son relacionadas con el número de electrones libres presentes en el estado metálico del material. La forma en las curvas deberían ser similares, sin embargo, los diferentes métodos de deposición que existen para obtener las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), causan cambios en la formación de microestructuras, así como en la cristalinidad de cada una de las muestras realizadas, afectando directamente al *perfil de histéresis* de cada una de las películas que se obtengan [6][7].

Es posible cambiar el perfil de histéresis de un material y esto es dopando las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ). Dentro de los elementos que pueden actuar como dopantes, están los de alta valencia, como el molibdeno (**Mo**), en él se ha observado que al momento de incorporarse al

dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), desestabilizan la fase semiconductor del material y por lo tanto, *reducen* la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**), por otro lado, se encuentran los de baja valencia, como el cobre (**Cu**), cromo (**Cr**), aluminio (**Al**) e hierro (**Fe**), en general, estos tipos de elementos provocan que la temperatura de transición *incremente*.

El dopaje en las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), está relacionado directamente con el *incremento en el ancho del perfil de histéresis*, como también en una menor transmitancia en el rango infrarrojo (**IR**) y un su cambio de fase menos abrupto.

### 1.4.2 Fotocrómismo

El cambio en los materiales fotocromicos, es un fenómeno de transición que se remonta a 1880. En este tipo de materiales, pueden pasar de un color a otro cuando están expuestos a la luz, y regresan a su estado original cuando la luz es atenuada. Básicamente, este fenómeno físico, es el cambio reversible de una sola especie química, entre dos estados de energía que tienen diferentes espectros de *absorción*. Estos cambios en los estados del material, pueden ser inducidos mediante una *radiación electromagnética*, usualmente es luz **UV**. La aplicación principal de este tipo de materiales es en la fabricación de gafas de sol.

Un tratamiento térmico especial de para este tipo de composición, propicia que en los cristales de haluro de plata sean *fotosensibles*, teniendo tan solo **16 nm** de tamaño. Cuando la luz **UV** de *longitud de onda* (**λ**) entre **300 nm** y **400 nm**, ilumina al cristal, este se disocian causando *absorción* de luz visible.

Cuando la luz **UV** es bloqueada, las moléculas del haluro metálico se recombina térmicamente a su forma original y como resultado de esto, el vidrio regresa a ser transparente [9].

### 1.4.3 Electrocrómismo

En la actualidad los materiales electrocrómicos son utilizados en varias aplicaciones, una de ellas en *ventanas inteligentes*, *anti-deslumbramiento* en cascos para motocicleta, *espejos retrovisores*, entre otros.

Las ventanas inteligentes con materiales *electrocrómicos*, son de gran interés para la construcción de grandes edificios como vidrio arquitectónico, dado a que estas no tienen partes móviles y los costos de mantenimiento son mínimos. Por otra parte, algunas de sus principales características de este tipo de ventana son que el cambio en color es *reversible* y que muestran un perfil de histéresis del cual, su coloración se mantiene durante bastante tiempo, sin necesidad de una aplicación constante de la tensión eléctrica. Además, la absorción o reflexión de la luz en la región visible e infrarrojo (**IR**), pueden ser ajustado con un campo o voltaje eléctrico aplicado (**~ 5v**), de acuerdo a las necesidades del usuario.

Pero los materiales electrocrómicos tienen algunas debilidades. Dado que dependen de la inyección de iones (figura 4), el proceso es muy lento, del orden de minutos para algunas áreas del cristal. Por ejemplo, un panel de un metro cuadrado tarda cerca de **10 min.** en oscurecerse o blanquearse de manera completa [10].

La limitación más grande que presentan los materiales electrocrómicos, es precisamente la fabricación de su estructura, como también su otra limitante

es el *efecto iris* que consiste en que los extremos de la ventana cambian de color más rápidamente que el centro y su durabilidad [11][12].

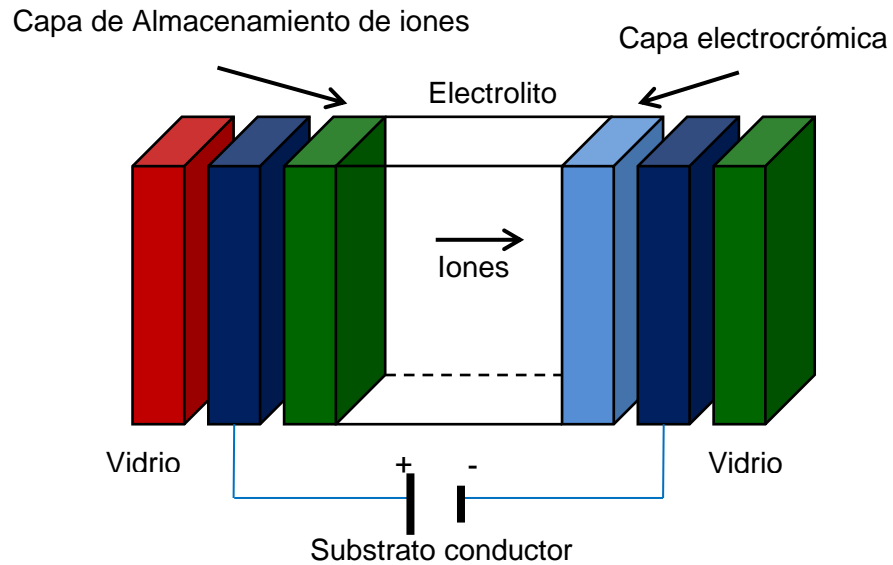


Figura 4. Estructura básica de dispositivo electrocrómico.

Los materiales termocrómicos resultan ser los más atractivos comercialmente, por la gran gama de aplicaciones a las que se les puede dar uso y otra serie de compuestos, que ganan más popularidad para aplicaciones como *polímeros*. En este trabajo de investigación, es enfocado en el óxido de zinc (**ZnO**) [41], óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**) como *capa buffer* y principalmente, el dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), que son fáciles de manejar y sobretodo de fabricar en laboratorio, con propiedades ópticas apropiadas para los usos y clima de México.



**CAPÍTULO 2**  
**MARCO TEÓRICO**

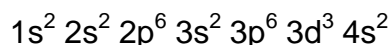


## 2.1 Dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>)

Fue descubierto en **1801**, en México, por *Andrés Manuel del Río*, pero se pensó que era una forma más del cromo. En **1830**, el químico sueco *Nils Gabriel Sefström* lo reconoció como un nuevo elemento y recibió su nombre en honor a la diosa escandinava *Vanadis*, diosa de la belleza y del amor.

El vanadio (**V**) es uno de los metales más abundante en la corteza terrestre y forma parte de aproximadamente **152** minerales diferentes. El vanadio (**V**) es un elemento químico con número atómico **23** y su masa atómica es de **50.94 UMA**, situado dentro del Grupo **V** y período **4** de la tabla periódica de los elementos.

Tiene la siguiente configuración electrónica:



Es un metal muy duro, no frágil, bastante difundido en la naturaleza, pero sólo en estado disperso. Su principal aplicación es para la fabricación de acero de alta calidad, dotado de gran dureza, elasticidad y resistencia a la ruptura.

### 2.1.1 Propiedades del dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>)

Se considera como un metal de *transición*, el cual, muestra diferentes estados de oxidación, los más comunes se muestran a continuación:

Tabla 1. Estados de oxidación del vanadio (V).

ESTADO DE OXIDACIÓN	FORMA
+2	VO
+3	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+4	VO <sub>2</sub>
+5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>



En el diagrama de fase del vanadio (**V**), también se incluye óxidos de *valencias mixtas*, conteniendo en dos estados de oxidación, tales como  $V_6O_{13}$  con  $V^{+5}$  y  $V^{+4}$ . También se presenta una serie de óxidos entre  $VO_2$  y  $V_2O_3$  como  $V_8O_{15}$ ,  $V_7O_{13}$  y  $V_6O_{11}$ , que contienen especies del vanadio  $V^{+4}$  y  $V^{+3}$  [2]. Estos óxidos de *valencia mixta*, se forman por defectos de *vacancias de oxígenos*, respecto a óxidos superiores. Si el número de vacancias del oxígeno excede un cierto valor, las vacancias tienden a agruparse y formar los llamados *planos de corte cristalográficos*.

El interés de los investigadores por estudiar al dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se ha incrementado en los últimos años, debido a sus principales propiedades que presentan una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, como en la rama de la óptica y la electrónica [15].

Las propiedades más importantes del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) es el comportamiento *termocrómico*, que este exhibe como resultado de variaciones en las propiedades *ópticas* y *eléctricas*, cuando es sometido a estímulos de temperatura.

En la tabla 2, se presenta un resumen general de las diferentes fases que son derivadas del vanadio (**V**) [9,10][16]. Se muestran las temperaturas de transición aproximadas entre sus fases sólidas del vanadio (**V**). Debido a que la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**), se acerca más a una temperatura que puede ser reproducible para ciertas aplicaciones y el cambio en las propiedades eléctricas y ópticas. En la última columna de la tabla 2, se muestra el color característico de estos compuestos en estado líquido.

Tabla 2. Resumen de algunas propiedades de los diferentes compuestos del vanadio, ordenados de acuerdo al contenido de oxígeno [17].

COMPUESTO	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN	COLOR
VO	-147°C	GRIS
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-105°C	NEGRO
V <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	-138°C	
VO <sub>2</sub>	67°C	AZUL OSCURO
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	-123°C	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	375°C	AMARILLO

Las dos estructuras son mostradas en la siguiente figura:

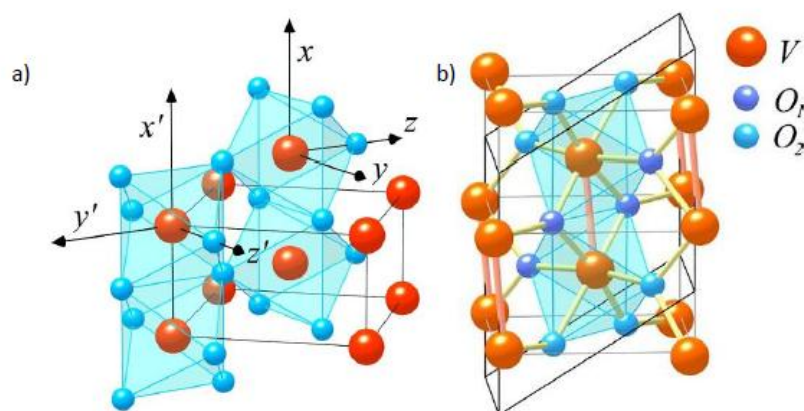


Figura 5. Estructura cristalina de la fase monoclinica (a) y Rutilo (b). Esta última fase se presente a una temperatura por encima de los 68°C del dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>).

Los átomos de vanadio (**V**) se representan en la figura 5, donde se muestran de color *rojo* y los átomos de oxígeno en color *azul*. La principal diferencia estructural son los *dímeros* formados por las moléculas de vanadio-vanadio (**V-V**) que se indican en la figura 5, por las líneas en color rosa, en el rompimiento de la fase tetragonal.

La dirección de este trabajo de investigación, es hacer uso del pentóxido de vanadio (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**), para poder obtener la fase del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) y posteriormente mediante el método de rotación formar las películas delgadas

de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**). Cabe mencionar, que se espera como resultado una transición al aproximarse a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=68°C**) que está documentada por los investigadores [18].

De acuerdo a un estudio realizado al diagrama de fases del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) [17], está claro que no hay compuestos entre el pentóxido de vanadio (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) y el dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), que tengan sus puntos de fusión por debajo de los **500°C**. Esto es, debido a que se mantendrá la temperatura del proceso de síntesis de las películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) por debajo de los **500°C**, para evitar efectos de *fusión* y daños al equipo *Spin Coating*.

### 2.1.2 Fundamento físico de un cristal

Un *cristal* se puede definir como un compuesto *sólido*, de átomos arreglados en forma de un patrón periódico en tres dimensiones [19]. No todos los sólidos son **cristalinos**, algunos pueden ser **amorfos**, como los vidrios que no tienen ningún arreglo interior o regular de átomos.

Un *punto de red*, se define como un arreglo de átomos *ordenados* en un espacio, que cada uno tiene alrededor *átomos idénticos*, es decir, cuando los puntos de red son vistos en una dirección en particular desde un punto de red, debería tener exactamente la misma apariencia cuando es vista en la misma dirección desde cualquier otro punto de red. Los puntos de red, forman unidades básicas llamadas *celdas*, las cuales son *idénticas* y se conocen como *celda unitaria* [10, 20].

El tamaño y la forma de la una celda unitaria, pueden a su vez ser descritas por tres vectores (**a, b, c**), dibujados desde una esquina de la *celda unitaria*, tomado como el origen de la celda. Estos vectores definen la celda y son

llamados como *ejes cristalográficos*. Ellos pueden ser descritos en términos de sus *longitudes* de: **a**, **b** y **c**. Y los **ángulos** entre ellos son: **α**, **β** y **γ**, respectivamente. Estas *longitudes* y *ángulos*, son las constantes de red o parámetros de red de la celda unitaria. En la división del espacio en tres conjuntos de planos, se pueden producir celdas unidades de diferentes formas, dependiendo de cómo sea el arreglo de los planos. Se distinguen *siete tipos diferentes* de celdas unitarias, que son necesarias para incluir todos los posibles puntos de red.

Tabla 3. Sistemas cristalinos y redes de Bravais básicos.

SISTEMA	LONGITUDES AXIALES Y ANGULOS	RED DE BRAVAIS	SIMBOLO DE RED
Cubico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en las caras	F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en la base	C
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	Centrada en las caras	F
		Simple	P
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	$a = b \neq c$	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$	Simple	P
		Centrada en las bases	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90$	Simple	P

Los *siete sistemas cristalinos básicos* que se pueden presentar en las diferentes fases de un material, se muestran en la tabla 3. En **1848** el cristalógrafo francés *Bravais*, trabajó en este problema y demostró que hay *catorce* posibles puntos de red; este importante resultado es conmemorado por el uso del término *redes de Bravais*.

Los símbolos de la red significan:

Tabla 4. Símbolos de red. [21]

SÍMBOLO DE RED	RED DE BRAVAIS
P o R	Celda simple
F	Celda Centrada en las caras
I	Celda Centrada en el cuerpo
C	Celda Centrada en las bases

Esta técnica, nos permite realizar un estudio *morfológico-estructural* de muestras *policristalinas* y *monocristalinas*, que están basadas, en experimentos de *difracción*, en donde, un haz de *rayos X* incide sobre un sólido cristalino, obteniendo como resultado un conjunto de haces *difractados* por el producto de las *interacciones*, esto nos proporciona un *patrón de difracción*.

### 2.1.3 Óxidos de vanadio como catalizadores

La mayoría de los catalizadores basados en vanadio, consisten en un óxido depositado sobre la superficie. Tienen ventajas como una resistencia mecánica, mejor estabilidad térmica y una mayor área superficial. Sin embargo, el comportamiento catalítico del óxido de vanadio soportado, es modificado por la naturaleza del óxido del soporte y la carga del vanadio [48].

Durante la última década, científicos demostraron que la actividad y selectividad de los catalizadores, son afectados por las propiedades del material usado.

Los catalizadores de óxidos de vanadio, son materiales complejos inorgánicos, que juegan un rol importante en la catálisis **REDOX**. El pentóxido de vanadio es un catalizador representativo de un grupo de óxidos de los metales de transición, y es activo en la mayoría de las reacciones de *óxido-reducción*. En algunos casos la selectividad al producto deseado es baja favoreciendo la oxidación total [49, 50].

En general, los óxidos de vanadio son excelentes catalizadores usados en la manufactura, ya que el vanadio, es el metal más importante usado en la catálisis de óxidos metálicos.

### 2.2 Síntesis del dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>)

La fabricación de películas delgadas de dióxido de (VO<sub>2</sub>), son tecnologías se encuentran ya establecidas, debido a que están presentes desde hace muchos años, de los cuales, se han desarrollado varias aplicaciones tales como: *recubrimientos ópticos, dispositivos electrónicos y celdas solares*.

Sin embargo, pese a estos años transcurridos, estos procesos siguen siendo desarrollados diariamente con nuevas mejoras, ya que son utilizados para generar nuevas tecnologías [23-25].

Se han desarrollado varias metodologías con el avance tecnológico, que son capaces de realizar *procesos de síntesis* para formar una *sustancias precursoras*, para fabricar películas delgadas de algún tipo de material o también algunos tipos de recubrimientos que se desee. Algunas de las técnicas para la fabricación de recubrimientos, se basan por *procesos físicos o químicos*.

En el grupo de los *procesos físicos*, se parte de un material sólido que se *vaporiza* mediante calentamiento (**evaporación**), a partir del bombardeo con iones energéticos o el material termina condensándose sobre la superficie de un sustrato en forma de una *capa o película delgada*. En los *procesos químicos*, se parte directamente de gases o de líquidos que luego pasan al estado *gaseoso*. Estos gases, mediante reacciones químicas, dan origen a un nuevo compuesto que se *condensa* sobre la superficie del sustrato.

### 2.3 Proceso de depósito de películas delgadas por método de rotación

Las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) se elaboran por diversas técnicas, entre las cuales se pueden observar en la figura 6.

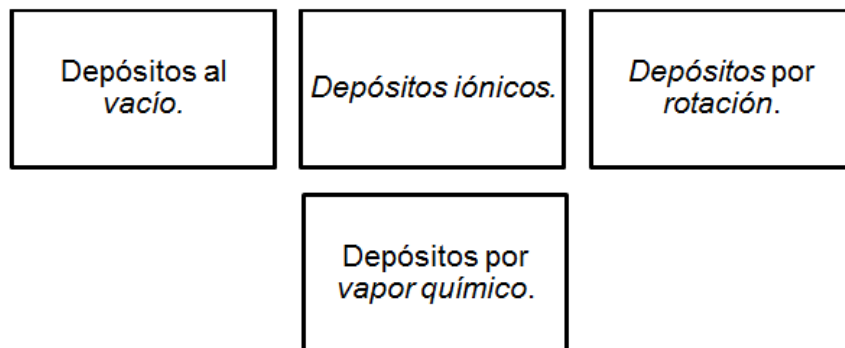


Figura 6. Técnicas para depósito de películas.

La técnica ocupada en esta investigación es el *depósito de rotación*, del cual es ampliamente recomendada para el depósito de películas delgadas de diferentes tipos de materiales. El diseño del equipo para el depósito de películas delgadas basado en el método de rotación, por lo regular son equipos *compactos*, con gran *estabilidad* para sujetar la muestra usando *vacío*, con control digital con un amplio rango de velocidades que pueden ir desde **1** hasta **7500 rpm** (dependiendo el modelo del equipo) y el tiempo por

minuto que giraran las revoluciones. También algunos equipos contienen accesos para conectar al equipo algún tanque de gas específico, para obtener tener una atmósfera *controlada* para evitar que el vapor generado del sólido interactúe con la atmósfera del aire que contiene *materiales contaminantes* [26].

Por otra parte, algunas propiedades de las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), son principalmente las ópticas, estructurales y eléctricas. El mejor rendimiento de sus propiedades del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) se debe al empleo de diferentes técnicas en atmósferas diversas, mezclándolas con otros materiales, manteniéndolas en tratamientos térmicos durante su formación.

### 2.4 Técnicas de caracterización

En este capítulo se explica de una forma breve una introducción respecto a las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de investigación.

Se inicia con la explicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido (**SEM**) junto con el detector de espectroscopía de dispersión de energía (**EDX**), donde pudo determinar la composición de las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**). Finalmente y para concluir el estudio de las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se desarrolló una espectroscopia de reflectancia, para visualizar el cambio de los índices de reflectancia en un rango de *longitud de onda* ( $\lambda$ ), generada por la temperatura y obtener su temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**).



### 2.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (**SEM**), es un haz de electrones, generado por un filamento incandescente. [27] Los electrones emitidos, son acelerados por una rejilla *polarizada positivamente*. El haz de electrones, viaja a través del vacío y tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encargan de *enfocar el haz y condensarlo*.

En su camino hacia la muestra, el haz es deflactado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. A continuación se muestra un esquema del proceso ilustrado (Figura 7).

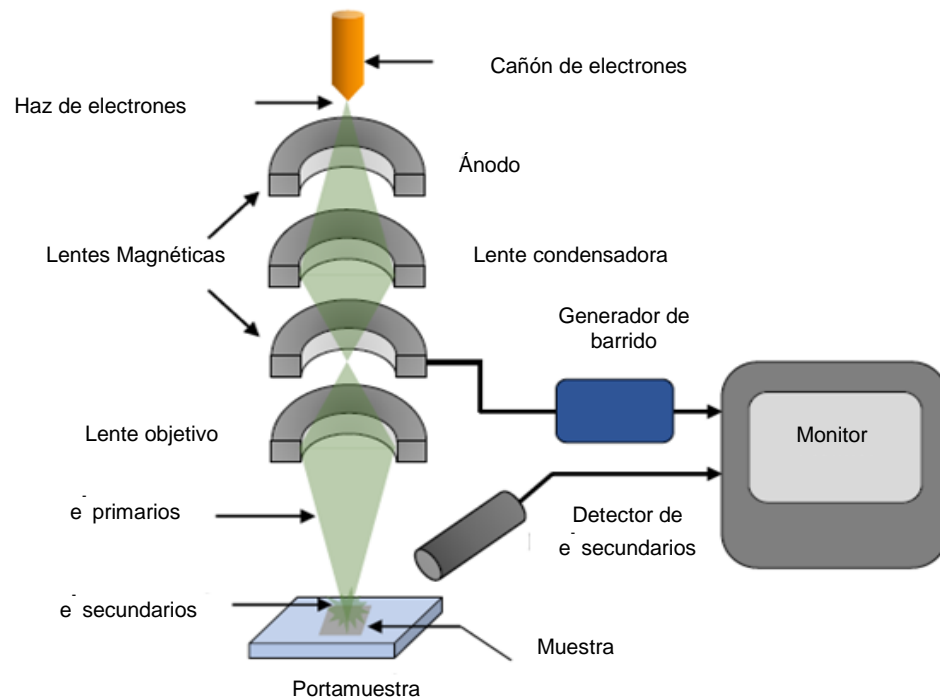


Figura 7. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM).

La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a los **100 eV**, y su rendimiento es muy *alto*, es decir, por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la *formación de la imagen*, aunque también se puede formar con cualquiera de los otros productos de la interacción. Así pues, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos.

De este balance se genera una corriente eléctrica a tierra que repone ese defecto de electrones y que en algunos casos también se pueden utilizar para crear la imagen. [28] Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos **50 Å**. El tamaño de esta región, y por tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución de los microscopios electrónicos de barrido (**SEM**) viene dada esencialmente por dos factores: *el tamaño del haz de electrones* y la extensión de la zona donde tiene lugar la *interacción haz-objeto* [29].

Ambos factores dependen a su vez de otros factores, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre **1 keV** y **40 keV**. Y a mayor energía, mayor será la penetración del haz en la muestra y mayor será la focalización del mismo [30].

### **2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)**

Normalmente, en los equipos de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [31], se obtiene emisión de *rayos X* a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa.

Esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente la composición química que existe en la muestra que está siendo bombardeada

con una aproximación y precisión del **1%**, lo cual se hace con accesorios que se pueden adaptar a estos equipos de análisis. Usualmente la emisión de *rayos X* que se obtiene de un material es característica de sus componentes químicos dado que los rayos son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas **K, L, etc.**, de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por otros electrones que son de capas con una mayor energía [32].

Para el caso de la Espectrometría de dispersión de energía de *rayos X* (**EDX**), el rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o *longitud de onda* ( $\lambda$ ). Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final. A continuación se muestra un esquema del proceso de **EDX** para analizar una película delgada sobre un substrato se muestra en la figura 8.

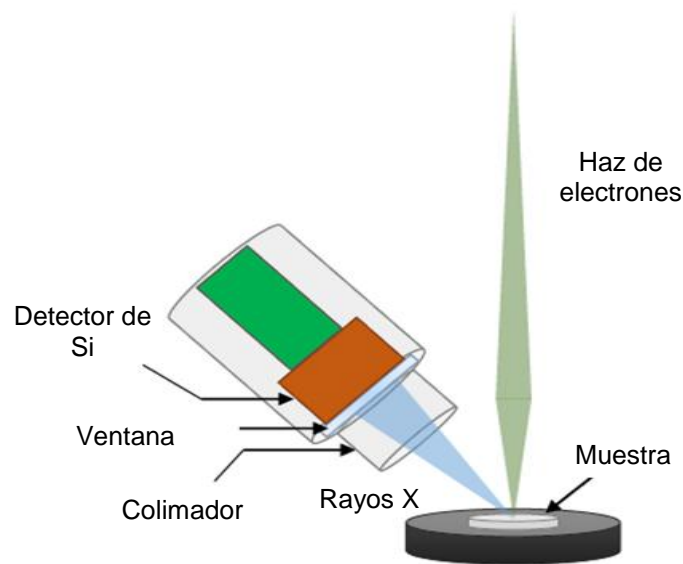


Figura 8. Esquema del proceso para la Espectrometría de dispersión de energía de rayos X. (EDX)

### 2.4.3 Espectroscopia de reflectancia

Por propiedad óptica, se entiende que es la respuesta de un material a la exposición o interacción de radiación electromagnética, en particular, a la luz visible. Desde un enfoque clásico, la radiación electromagnética es considerada como una onda, con una componente de campo eléctrico y una de campo magnético, perpendiculares entre sí y también a su dirección de propagación. [33] La luz, el calor (o energía radiante), las ondas de radio y los *rayos X*, son ondas formadas por partes de la radiación electromagnética. Cada una se caracteriza por presentarse en un rango específico de *longitud de onda* ( $\lambda$ ).

Toda la radiación electromagnética viaja a una velocidad constante, es decir,  **$3 \times 10^8$  m/s**. Esta velocidad está representada por  **$c$** , y está relacionada con la permitividad eléctrica del vacío y la permeabilidad magnética del vacío,  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$ , respectivamente (ecuación 1).

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (1)$$

Además, la frecuencia  $\nu$  es inversamente proporcional a la *longitud de onda* ( $\lambda$ ) de la radiación electromagnética y estas a su vez se encuentran relacionadas con la velocidad de la luz, como se puede observar en la siguiente expresión:

$$c = \lambda \nu \quad (2)$$

Si se habla de dimensiones *nanométricas*, es más conveniente visualizar la radiación electromagnética desde una perspectiva cuántica, en la que la radiación, en lugar de consistir en ondas, se compone de grupos o paquetes

de energía, y estos son llamados *fotones* [34] La energía de un fotón se dice que esta *cuantizada*, es decir, se tienen valores específicos y estos están definidos por la relación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Donde **h** es la constante universal llamada *constante de Planck*, la cual tiene un valor de **6.63x10<sup>-34</sup> J-s**. Por lo tanto, la energía de los fotones es proporcional a la frecuencia de radiación, e inversamente proporcional a su *longitud de onda* (**λ**). Es muy importante poder identificar de manera teórica, cual es la respuesta óptica de los materiales bajo estudio, por lo tanto a continuación se realizará la aproximación teórica de un material en forma de película delgada.



**CAPÍTULO 3**  
**DESCRIPCIÓN**  
**EXPERIMENTAL**

En este tercer capítulo, se proporciona una descripción detallada del proceso experimental que se siguió para fabricar películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ).

### 3.1 Síntesis de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ )

Para obtener la solución precursora de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), por el método por solución química. Se utilizó pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en una relación molar de **1:3**, respectivamente.

Se conectó un condensador con un matraz bola, de tal forma, que el fondo del matraz descansa un recipiente con aceite, para obtener una temperatura homogénea en todo el matraz. Posteriormente se conectaron las mangueras del recirculador en la entrada y salida del condensador, para hacer fluir agua como refrigerante, este arreglo se puede observar en la figura 9. El experimento se dejó por un tiempo aproximado de **10 h**.

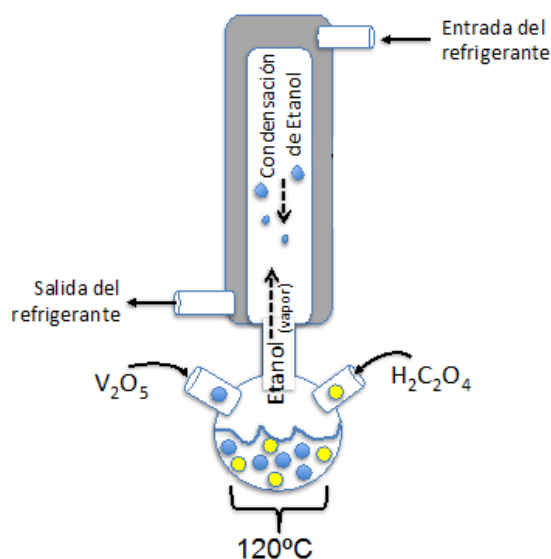


Figura 9. Síntesis de la solución precursora de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ).

Se observó un cambio en el color de la solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), el proceso ha terminado cuando se ha obtenido una solución de un color *azul profundo*. Ya teniendo la solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se procede con el filtrado de la solución, para excluir los restos del peróxido de vanadio (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**).

Durante el proceso de síntesis, la solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), va cambiando de tonalidades hasta obtener un *azul profundo*, como se había mencionado anteriormente. Este cambio de color indica, que la valencia del vanadio (**V**) ha cambiado de **V<sup>+5</sup>** → **V<sup>+4</sup>** y el precursor del vanadio (**V**), que es el *oxalato vanadil hidratado* (**VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O**) se ha formado [36-39].

La reacción se expresa de la siguiente forma:



Cabe mencionar, que la solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) obtenida en este proceso de síntesis, *no se degrada* con el paso del tiempo y se puede utilizar en cualquier momento, funcionando sin ningún problema.

Posteriormente; la solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) obtenida se le agregó un elemento dopante y se depositó sobre sustratos de silicio cristalino (**c-Si**), mediante un tratamiento térmico.

### 3.2 Dopaje del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**)

Para obtener un cambio en el perfil de histéresis del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se tiene que dopar con un elemento de alta valencia como es el molibdeno (Mo), en el que se ha observado que al momento de incorporarse



al dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), desestabilizan la fase semiconductor del material y por lo tanto, *reducen* la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**), como también en una menor transmitancia en el rango infrarrojo (**IR**) y un su cambio de fase menos abrupto [18].

Ya obtenida la solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se procedió con el dopaje de la misma. Para esto, se planteó realizar varios porcentajes de concentración de molibdeno (**Mo**) para comprobar cual porcentaje tendría mayor resultado en la reducción de la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) del material. Se realizaron 5 concentraciones, en diferentes porcentajes de molibdeno que serían **1%**, **2%**, **3%**, **4%** y **5%**. [40] Para ello, se realizó de la siguiente manera:

- 1) Se realizó una relación molar, para obtener las cantidades necesarias de sal de molibdeno (**Mo**), que se ocuparía para realizar los porcentajes de concentración. Y se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 5. Porcentajes de concentración de molibdeno (Mo).

<b>% [Concentración]</b>	<b>Mo</b>
1%	0.087 g mol
2%	0.179 g mol
3%	0.25 g mol
4%	0.31 g mol
5%	0.49 g mol

- 2) Posteriormente, se continuó con el pasaje de la sal de molibdeno (**Mo**) y se colocó en tubos por cada porcentaje de concentración.

- 3) Para disolver la sal de molibdeno (Mo), se mezcló dicha sal con un porcentaje proporcional de agua desionizada y se colocó en baño ultrasónico (**Ultrasonic Cleaner HNC-3200DTD**), por un tiempo aproximado de **60 min.**
- 4) Ya disuelta la sal de molibdeno (**Mo**) en el agua desionizada, se continuó mezclando con una parte proporcional de nuestra solución precursora de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**). Se dejaron los tubos falcon en baño ultrasónico, por un tiempo aproximado de **3 h.**

### 3.3 Preparación de sustratos

Las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) obtenidas, fueron depositadas sobre *silicio cristalino (c-Si)*, tipo **p**, con una resistividad de **0.001 Ω·cm** a **0.005 Ω·cm**, los cuales fueron tratados previamente en cada depósito, de la siguiente forma:

- 1) Fueron segmentados en dimensiones aproximadas de **1 cm x 1 cm**, para ser colocados en el portamuestras, y este a su vez, pueda ser introducido en el horno de tubular de vacío.
- 2) Los sustratos cortados, fueron tratados en solución **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, en una relación molar de **3:1**, respectivamente. Por un tiempo de **3 h**, para obtener una limpieza más profunda del sustrato.
- 3) Posteriormente, se enjuagaron los sustratos con agua destilada en baño ultrasónico, por un tiempo aproximado de **5 min.**
- 4) Finalmente, los sustratos fueron retirados del agua destilada y estuvieron listos para ser usados en la deposición.

### 3.4 Obtención de películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ )

De acuerdo con lo planteado en los objetivos, se realizó la síntesis del dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), se realizaron los porcentajes de concentración del molibdeno (**Mo**), se limpiaron substratos. Y ahora se continúa con el proceso de depósito de las películas delgadas por el método de rotación.

#### 3.4.1 Proceso de depósito por método de rotación

El método de rotación presentado en este trabajo de tesis para realizar las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), tomó lugar en un sistema de *Spin Coating* modelo **WS-650MZ**.

Se propuso un plan de trabajo para fabricar las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) para este trabajo de investigación. El plan consistió en tres etapas (ver tabla 6).

Tabla 6. Plan de trabajo para fabricación de películas.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Mo [Concentración]	$\text{VO}_2$ (%Mo)	$\text{VO}_2$ (%Mo)+ ZnO	$\text{VO}_2$ (%Mo)+ $\text{TiO}_2$
Sin Dopar (SD)	c-Si	c-Si	c-Si
1%	c-Si	c-Si	c-Si
2%	c-Si	-----	-----
3%	c-Si	-----	-----
4%	c-Si	c-Si	c-Si
5%	c-Si	-----	-----

La primera etapa, consistió en fabricar seis películas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), la muestra de control *sin dopar* (**SD**) y dopado con **1%**, **2%**, **3%**, **4%** y **5%** de concentración de molibdeno (**Mo**). Se depositaría la película

directamente sobre el sustrato de silicio cristalino (**c-Si**). En la figura 10, se muestra la sección transversal de las muestras.

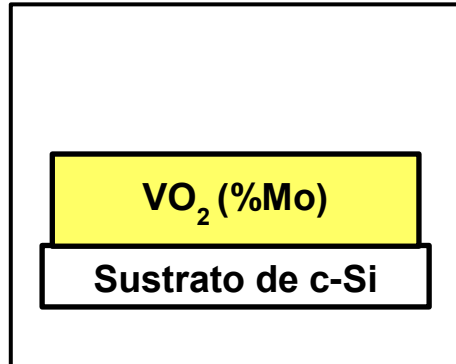


Figura 10. Sección transversal de las muestras de VO<sub>2</sub> (%Mo).

La segunda etapa, consistió en fabricar tres películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), la muestra de control *sin dopar* (**SD**) y dopado con **1%** y **4%** de concentración de molibdeno (**Mo**). Para este caso, antes de ser depositada la película delgada de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se depositaría una capa de óxido de zinc (**ZnO**) [41], que fungirá como *capa buffer* directamente sobre el sustrato de silicio cristalino (**c-Si**). En la figura 11, se muestra la sección transversal de las muestras.

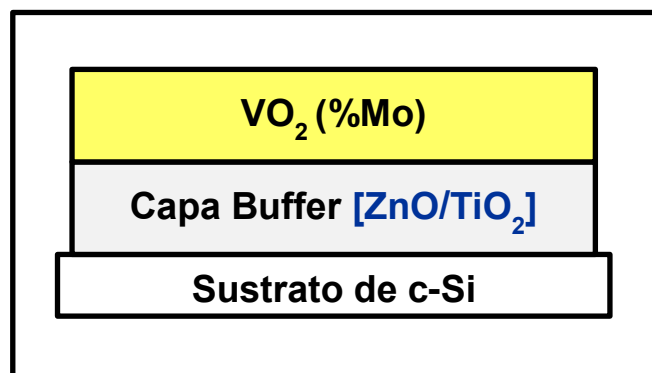


Figura 11. Sección transversal de las muestras de VO<sub>2</sub> (%Mo) + capa buffer.

Y por último en la tercera etapa, consistió en fabricar tres películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), la muestra de control *sin dopar* (**SD**) y dopado con **1%** y **4%** de concentración de molibdeno (**Mo**). Para este caso, antes de ser depositada la película delgada de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se depositaría una capa de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**), que fungirá como *capa buffer* directamente sobre el sustrato de silicio cristalino (**c-Si**). En la figura 11, se muestra la sección transversal de las muestras.

Cabe señalar, que las condiciones para el depósito de todas las películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) fueron las siguientes:

- **100 µl** de solución precursora y de *capa buffer*.
- **3000 rpm** por **50 seg.** para las películas y *capa buffer*.
- Atmósfera de nitrógeno (**N<sub>2</sub>**) al momento del depósito.

Posteriormente, ya depositadas las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) con o sin *capa buffer* sobre los sustratos de silicio cristalino (**c-Si**). Se aplica un tratamiento térmico en el horno de tubular de vacío modelo **GSL1500X**, utilizando una rampa de **10 °C / min** para elevar la temperatura hasta los **450 °C**, manteniendo esta última temperatura, por **1 h**, en una atmósfera de nitrógeno (**N<sub>2</sub>**).

### 3.5 Técnicas de caracterización

Las técnicas Microscopio electrónico de Barrido (**SEM**), Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (**EDX**), Espectroscopía **NIR**, se utilizaron para caracterizar las películas delgadas basadas en dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**).

### 3.5.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)


Para evaluar la morfología superficial y la rugosidad, así como para determinar el espesor de las películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se utilizó un sistema **FE-SEM**, modelo **SU5000** de la compañía **HITACHI**, el cual permite una transición simple entre el modo de vacío alto y de presión variable, debido a que tiene integrado detectores de electrones secundarios y retrodispersados a bajo ángulo.

### 3.5.2 Espectroscopia de reflectancia

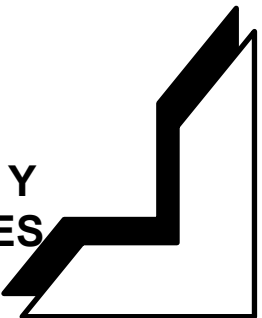
Las medidas de reflectancia fueron realizadas usando un espectrofotómetro **NIR**, modelo **512** de la firma **OCEAN OPTICS**. Cuenta con una respuesta óptima a **1600 nm** y una resolución óptica de **3,0 nm**. Cubriendo un rango de *longitud de onda* ( $\lambda$ ) de **900 – 1700 nm**. El sistema se basa en un arreglo en incidencia normal, donde se utiliza una de *Halógeno* para el análisis en el rango NIR.

### 3.5.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Para evaluar la morfología de las películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se utilizó un sistema un sistema **FE-SEM**, modelo **SU5000** de la compañía **HITACHI**, el cual tiene integrado el detector **XFLAHS 6 | 60** de la firma **BRUKER**, con un rendimiento de *rayos X* relativamente bajo y una resolución energética muy buena con **126 eV en Mn K $\alpha$** .



**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS Y**  
**CONCLUSIONES**



### 4.1 Sección experimental y caracterización

#### 4.1.1 Películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ )













Fue necesario, realizar la caracterización de las películas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), ya que existen factores que pueden alterar la estructura de la película y afectar los resultados, debido a efectos en: *estequiometría, conductividad, temperatura de transición ( $T_t$ ), homogeneidad y morfología* [42].

Las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), sufrieron cambios como: fracturas, debido al cambio constante de estructura, por ser sometidas a varios ciclos térmicos. [42] Es por eso que a lo largo de este capítulo, se buscará relacionar los resultados obtenidos, a modo de poder obtener una conclusión general que sea de carácter científico y que actúe como soporte a trabajos futuros de investigación.

A continuación, se muestra la tabla del plan de trabajo que se llevó a cabo para la fabricación de las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), con una imagen preliminar de la muestra obtenida, con esto, se facilita identificar la muestra que se estará mencionando posteriormente en este capítulo (Ver tabla 7).



Tabla 7. Imágenes preliminares de las muestras fabricadas.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Mo [Concentración]	VO <sub>2</sub> (%Mo)	VO <sub>2</sub> (%Mo)+ ZnO	VO <sub>2</sub> (%Mo)+ TiO <sub>2</sub>
Sin Dopar (SD)	c-Si 	c-Si 	c-Si 
1%	c-Si 	c-Si 	c-Si 
2%	c-Si 	-----	-----
3%	c-Si 	-----	-----
4%	c-Si 	c-Si 	c-Si 
5%	c-Si 	-----	-----

Es importante mencionar que en la etapa 2 y 3 ya no se realizaron todos los porcentajes de concentración, debido a que en la etapa 1, se observó considerables cambios en su temperatura de transición ( $T_t$ ) como en su morfología superficial, por ese motivo se excluyeron los porcentajes de concentración 2%, 3% y 5%, para dichas etapas [18][40].

#### 4.2 Caracterización estructural

Todas las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), fueron fabricadas por medio de una solución precursora compuesta por ácido oxálico (**H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**) y pentóxido de vanadio (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) y depositadas sobre sustratos de silicio cristalino (**c-Si**), todo esto mediante la técnica de *método de*

*rotación*. Con una elección adecuada de los parámetros de síntesis, depósito, horneado y por último numerosos experimentos de ajuste. Se presentan a continuación, algunas imágenes y gráficas de las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) fabricadas.

#### 4.2.1 Cálculo de tamaño de grano

Para continuar con el estudio de investigación de las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), se presenta una tabla con los cálculos estimados del tamaño del grano. Los cálculos se realizaron en **GATAN MICROSCOPY SUITE<sup>®</sup> SOFTWARE** a partir de los datos experimentales obtenidos (Ver tabla 8).

Tabla 8. Cálculo de tamaño de grano.

	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3	
Muestra	Tamaño de grano (nm)	Muestra	Tamaño de grano (nm)	Muestra	Tamaño de grano (nm)	
VO <sub>2</sub> (SD)	3.31	VO <sub>2</sub> (SD)+ ZnO	3.11	VO <sub>2</sub> (SD)+ TiO <sub>2</sub>	3.29	
VO <sub>2</sub> (1%Mo)	2.14	VO <sub>2</sub> (1%Mo)+ ZnO	2.13	VO <sub>2</sub> (1%Mo)+ TiO <sub>2</sub>	2.09	
VO <sub>2</sub> (4%Mo)	1.34	VO <sub>2</sub> (4%Mo)+ ZnO	1.21	VO <sub>2</sub> (4%Mo)+ TiO <sub>2</sub>	1.03	

El resultado de los análisis estructurales mostrados en la tabla 8, muestran que en general, el tamaño del grano de las películas delgadas del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), va disminuyendo con respecto al incremento del porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**). Para la etapa 1, se encuentra el tamaño entre **3.31 y 1.34 nm**. En la etapa 2, se encuentra el tamaño entre **3.11 y 1.21 nm**. Y en la etapa 3, se encuentra el tamaño entre **3.29 y 1.21 nm**. Dada la estimación anterior, es difícil determinar si la estructura del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) es amorfa o no.

### 4.3 Caracterización óptica

#### 4.3.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

A continuación se muestran las micrografías de **SEM** de las películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), depositadas sobre sustratos de silicio cristalino (**c-Si**). En la figura 12, se observan las imágenes de las muestras **VO<sub>2</sub> (SD)**, **VO<sub>2</sub> (1%Mo)** y **VO<sub>2</sub> (4%Mo)**.

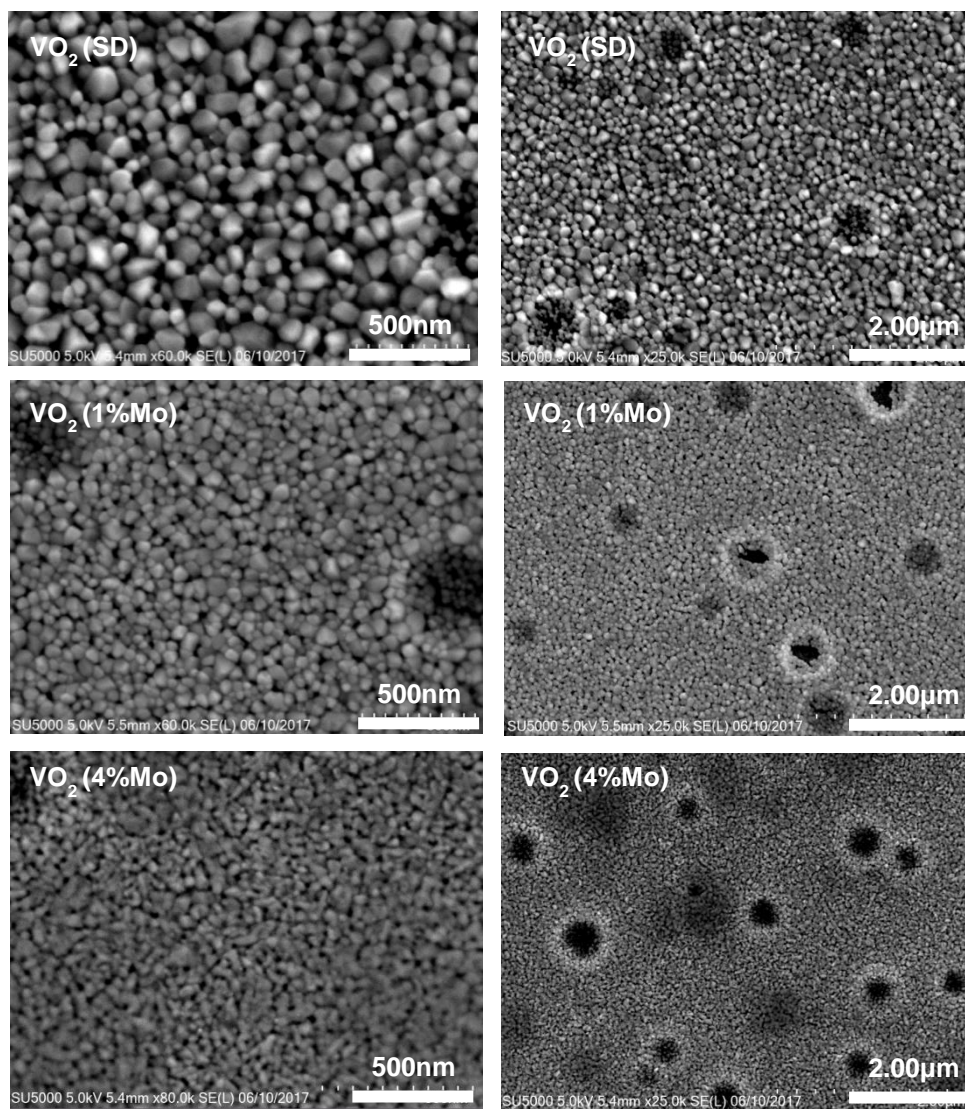


Figura 12. Análisis superficial mediante SEM de las muestras **VO<sub>2</sub> (SD)**, **VO<sub>2</sub> (1%Mo)** y **VO<sub>2</sub> (4%Mo)**.

Se alcanza a observar una superficie *lisa* con la formación de poros, aun con la presencia de algunos *orificios*. Al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observa una superficie más *densa*, consistente con la característica de una *estructura amorfa* y una *disminución del grano*.

En la figura 13, se observan las imágenes de SEM de las muestras  $\text{VO}_2(\text{SD}) + \text{ZnO}$ ,  $\text{VO}_2(1\% \text{Mo}) + \text{ZnO}$  y  $\text{VO}_2(4\% \text{Mo}) + \text{ZnO}$ , respectivamente.

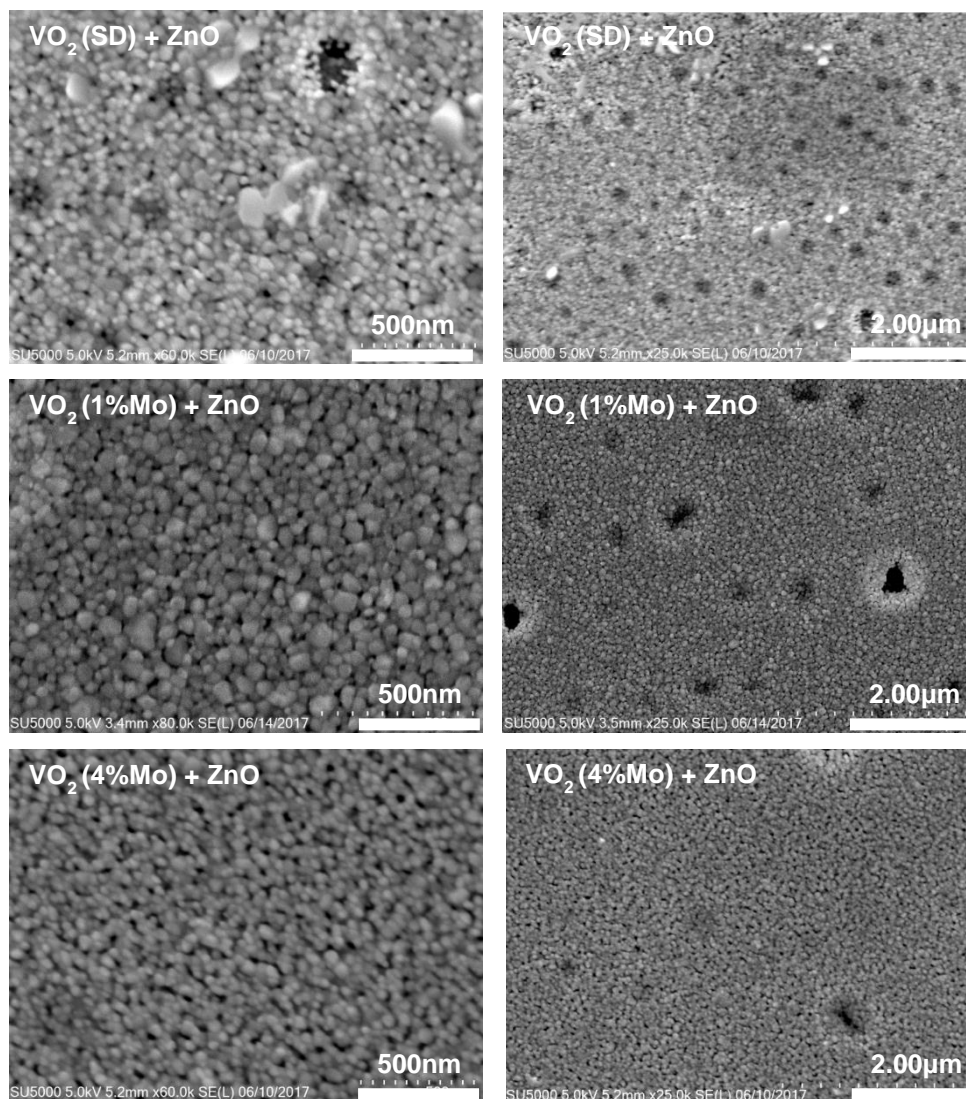


Figura 13. Análisis superficial mediante SEM de las muestras  $\text{VO}_2(\text{SD}) + \text{ZnO}$ ,  $\text{VO}_2(1\% \text{Mo}) + \text{ZnO}$  y  $\text{VO}_2(4\% \text{Mo}) + \text{ZnO}$ .

En estas muestras se observa nuevamente una superficie *lisa* con la formación de poros, pero se reduce el número de *orificios*, considerándose una característica adicional para estas muestras. Al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observa una superficie más *densa*, consistente con la característica de una *estructura amorfa* y una *disminución del grano*.

En la figura 14, se observan las imágenes de las muestras **VO<sub>2</sub> (SD) + TiO<sub>2</sub>**, **VO<sub>2</sub> (1%Mo) + TiO<sub>2</sub>** y **VO<sub>2</sub> (4%Mo) + TiO<sub>2</sub>**, respectivamente.

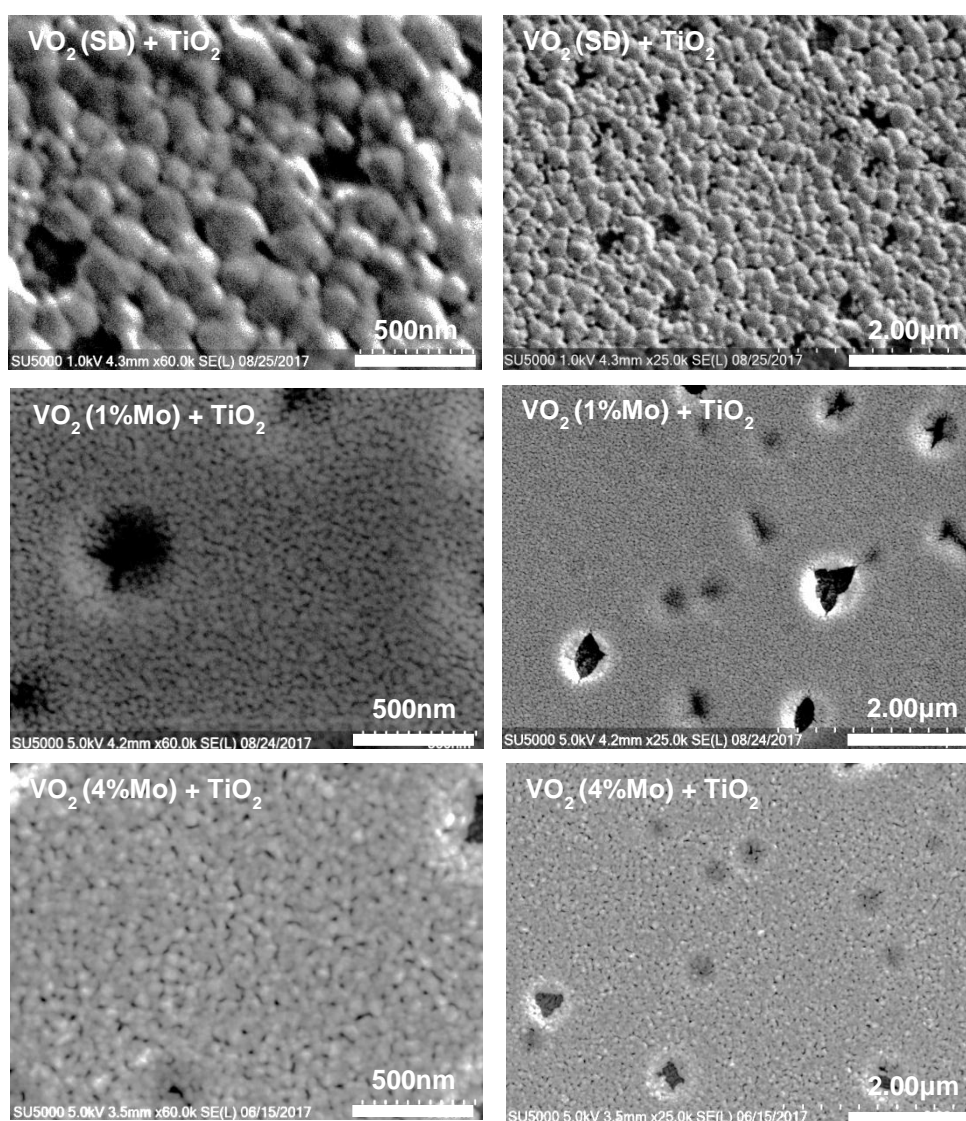


Figura 14. Análisis superficial mediante SEM de las muestras VO<sub>2</sub> (SD) + TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> (1%Mo) + TiO<sub>2</sub> y VO<sub>2</sub> (4%Mo) + TiO<sub>2</sub>.

Por último, en estas muestras se puede observar nuevamente una superficie *lisa* con la formación de poros, pero aumenta notablemente el número de *orificios*, considerándose una característica especial para estas últimas muestras. Al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observa una superficie más *densa*, consistente con la característica de una *estructura amorfa* y una *disminución considerable del grano* [18].

### 4.3.2 Espectroscopia de reflectancia

Durante toda la caracterización óptica se realizaron pruebas dentro la *región espectral del infrarrojo cercano (NIR)* en un rango de *longitud de onda ( $\lambda$ )* de **900** a **1700 nm**. Cubriendo el rango espectral para todas las diferentes películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), para observar la relación que existe entre el porcentaje de reflectancia respecto a la homogeneidad de la región. Cabe mencionar, que el nivel de reflectancia fue óptimo para todas las muestras.

A continuación se presentaran las gráficas de reflectancia para *Calentamiento* y *Enfriamiento*, para cada una de las películas. Para obtener la gráfica de *Calentamiento*, se sometió la muestra a una fuente de calor, partiendo de una temperatura ambiente de **25°C** hasta **80°C** y se registró cada **5°C** la medición de reflectancia. Llegando al punto máximo de **80°C**, se empezaba a obtener la gráfica de *Enfriamiento*, que consistía en ir enfriando la muestra y cada **5°C**, se registró la medición de reflectancia.

Posteriormente, ya teniendo las mediciones de reflectancia se tomaron los valores obtenidos de las gráficas de *Calentamiento* y *Enfriamiento*, en la *longitud de onda ( $\lambda=1700$  nm)*, para obtener su gráfica de histéresis y estudiar el comportamiento de la película en la *región espectral del infrarrojo cercano (NIR)* y determinar la temperatura en que cada muestra estará

haciendo su transición de fase (**Tt**). Este procedimiento, se realizó para cada una de las muestras fabricadas en el plan de trabajo mencionado anteriormente en la tabla 7.

En la figura 15, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra VO<sub>2</sub>(SD). En la figura 15 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=68°C**). En la figura 15 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=68°C**). Con esta información, se puede llegar a la simple conclusión que el dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), si esta presentando el comportamiento de un material termocrómico [18].

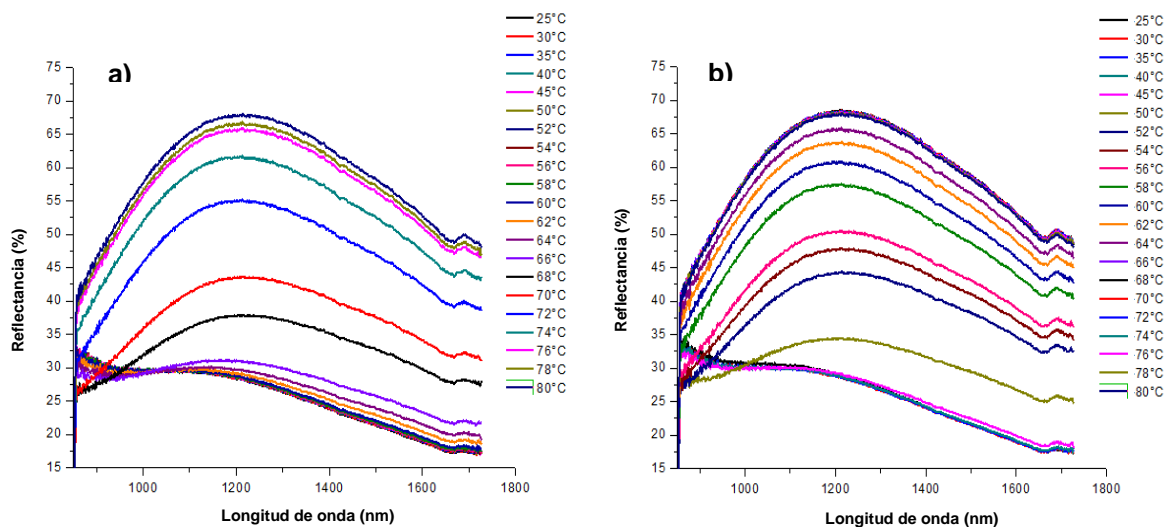


Figura 15. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub>(SD).

Obteniendo este primer resultado satisfactorio en el comportamiento del material, se procedió a graficar la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 15 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( **$\lambda=1700$  nm**), punto máximo que nos arroja el espectrofotómetro **NIR**, modelo **512** de la firma **OCEAN OPTICS**. Al graficar estos puntos, se tuvo como resultado la gráfica de la figura 16 (a), donde se observa el comportamiento del material termocrómico

al ser sometido a una fuente de calor, al inicio de la curva de *Calentamiento*, se observa que la reflectancia es muy baja cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente. Como se va incrementado la temperatura y se acerca a la temperatura de transición ( $T_t=68^{\circ}\text{C}$ ), la reflectancia va incrementando hasta llegar a un punto máximo de saturación, donde se mantendrá esa temperatura alcanzada. Continuando con la experimentación, se procede con el enfriamiento y en la gráfica de *Enfriamiento*, se puede observar, que estando en el punto de máximo de saturación de la reflectancia, y al disminuir la temperatura se llega nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=68^{\circ}\text{C}$ ), la reflectancia tiende a decrementar hasta llegar nuevamente a su punto de inicio.

Para obtener la temperatura de transición ( $T_t$ ) exacta de la muestra fabricada y no la temperatura de ( $T_t=68^{\circ}\text{C}$ ) que se tiene como referencia de la literatura [18][36-39][42]. Se realizó el cálculo de la misma, tomando la temperatura máxima de *Calentamiento* y de *Enfriamiento* de la figura 16 (b), y se promedió, para obtener la temperatura de transición ( $T_t$ ).

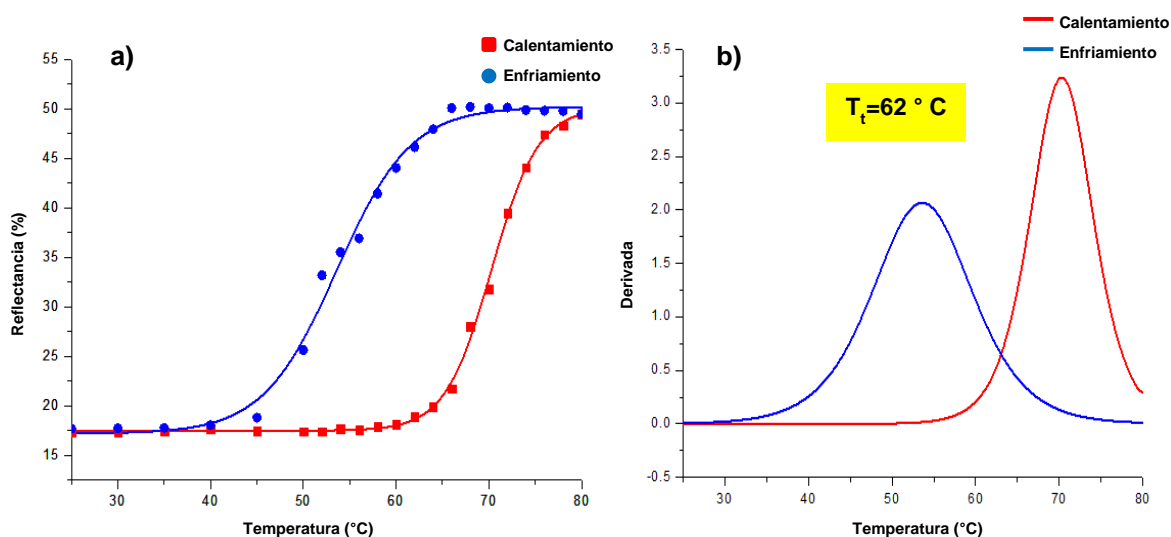


Figura 16. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (SD).



En este caso, para la muestra VO<sub>2</sub> (SD), se obtuvo una temperatura de (**T<sub>t</sub>=62°C**), una temperatura muy cercana a la temperatura indicada en la literatura.

En la figura 17, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra VO<sub>2</sub>(1%Mo). En la figura 17 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=51°C**). En la figura 17 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=51°C**).

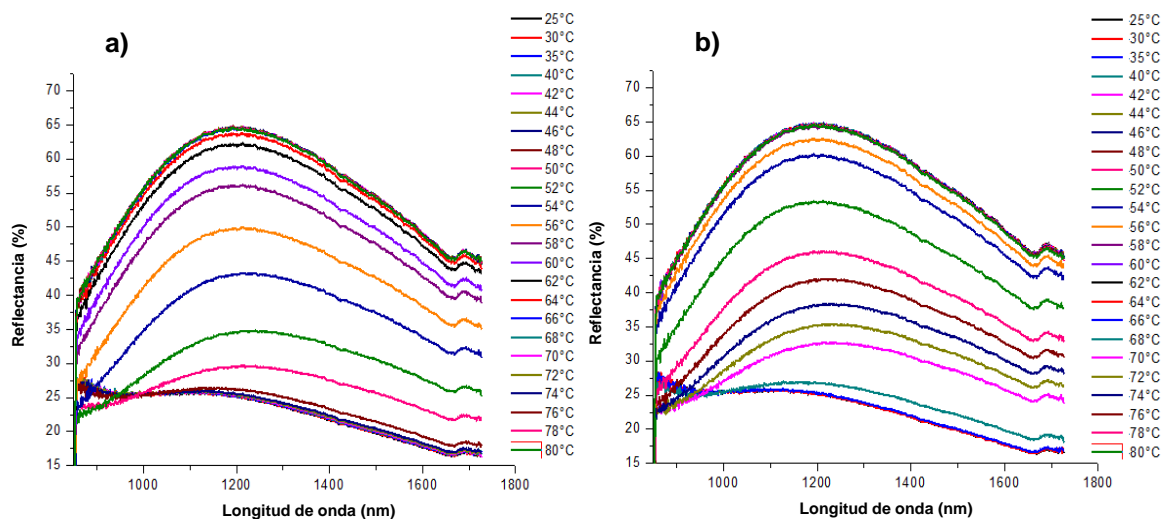


Figura 17. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (1%Mo).

Se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 17 (a) y (b), en la *longitud de onda* (**λ=1700 nm**) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 18 (a), donde se observa un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis.

La temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) para la muestra VO<sub>2</sub> (1%Mo), se obtuvo a una temperatura de (**T<sub>t</sub>=51 °C**), ver figura 18 (b).

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

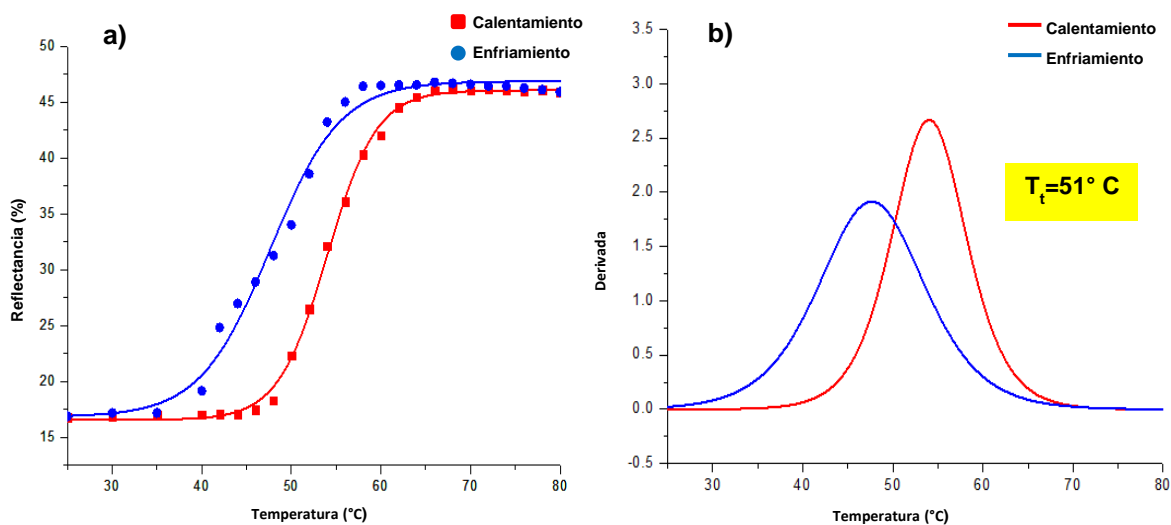


Figura 18. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (1%Mo).

Seguidamente en la figura 19, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $\text{VO}_2$  (2%Mo). En la figura 19 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=43^\circ\text{C}$ ). En la figura 19 (b), se observa como la temperatura decremanta considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=43^\circ\text{C}$ ).

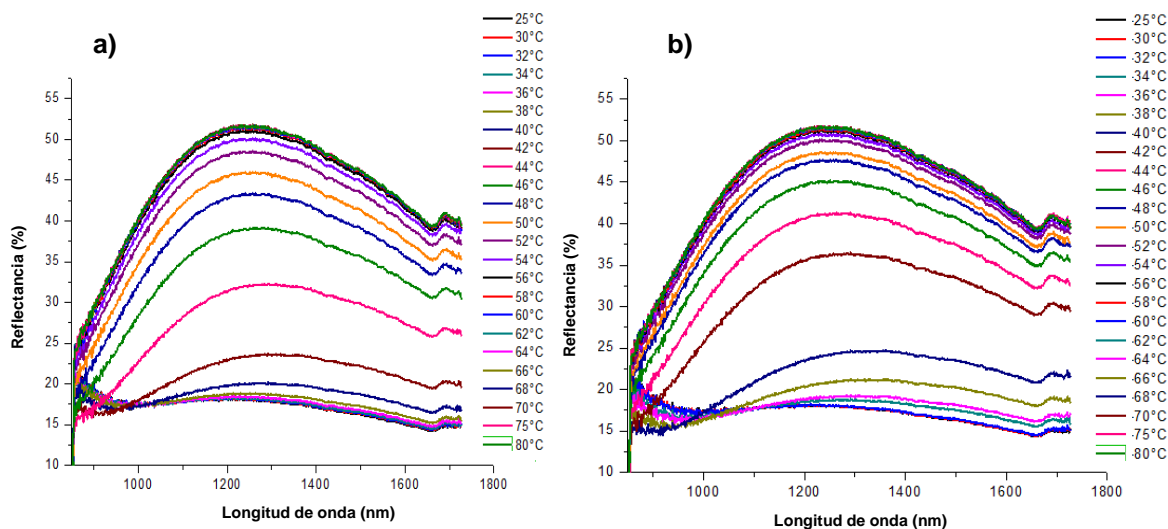


Figura 19. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (2%Mo).

Posteriormente se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 19 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 20 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis.

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra  $VO_2(2\%Mo)$ , se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=43^\circ C$ ), ver figura 20 (b).

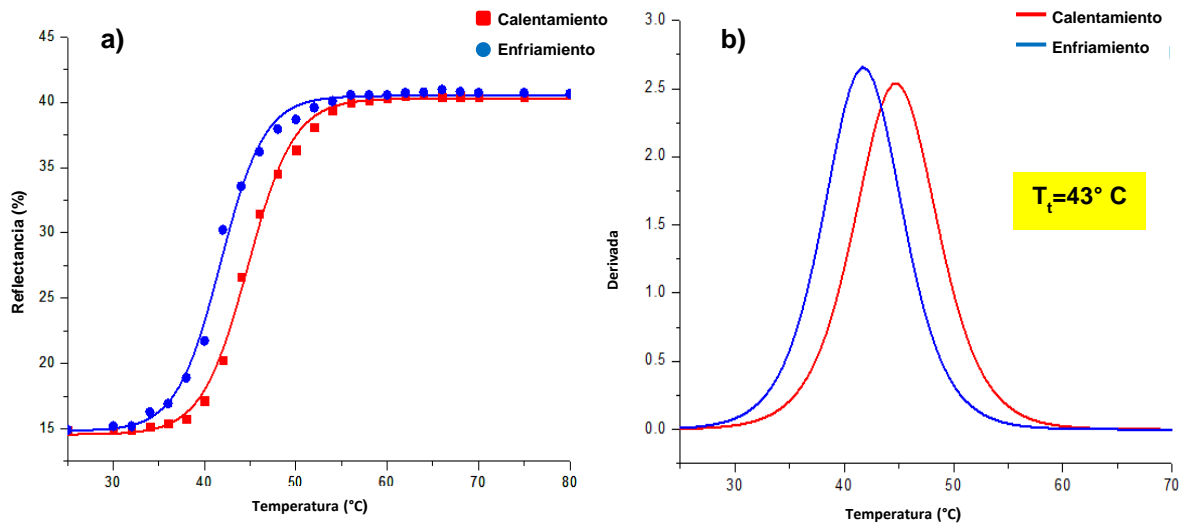


Figura 20. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $VO_2(2\%Mo)$ .

En la figura 21, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $VO_2(3\%Mo)$ . En la figura 21 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=38^\circ C$ ). En la figura 21 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=38^\circ C$ ).

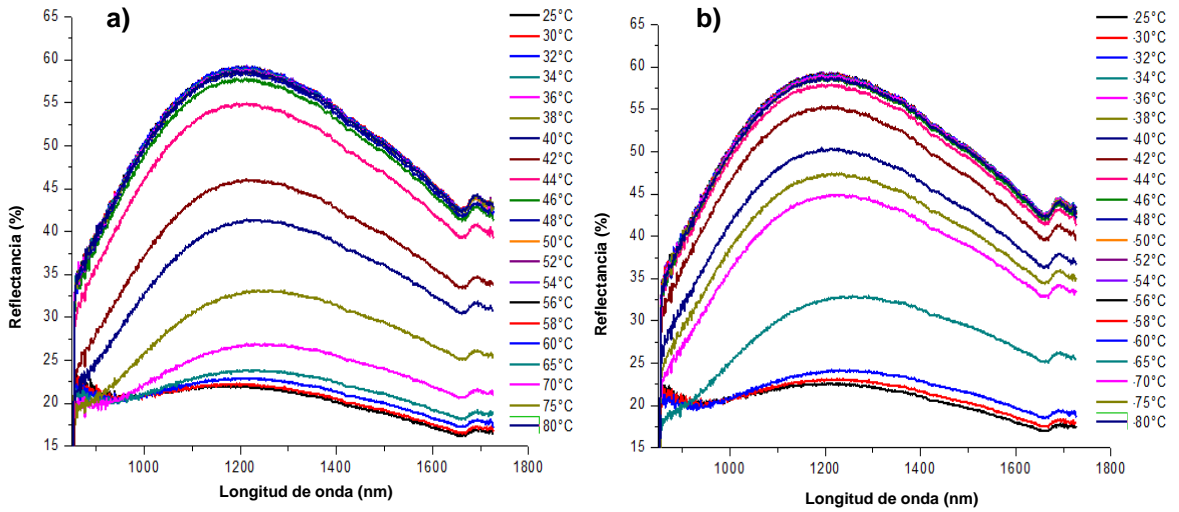


Figura 21. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (3%Mo).

Se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 21 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 22 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis.

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra VO<sub>2</sub> (3%Mo), se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=38$  °C), ver figura 22 (b).

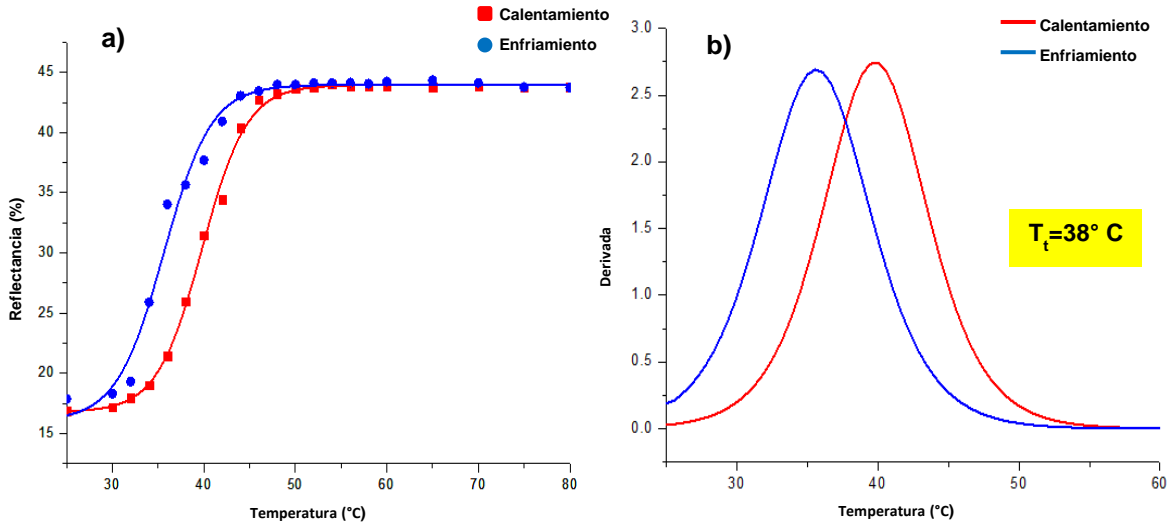


Figura 22. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (3%Mo).

Después en la figura 23, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra VO<sub>2</sub> (4%Mo). En la figura 23 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=34°C**). En la figura 23 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=34°C**).

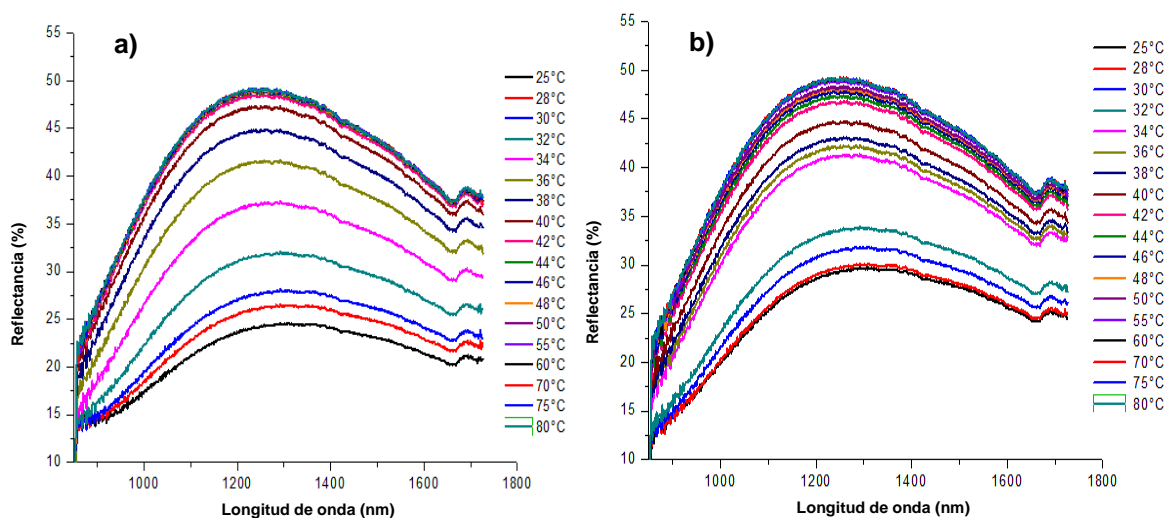


Figura 23. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (4%Mo).

Enseguida se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 23 (a) y (b), en la *longitud de onda* (**λ=1700 nm**) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 24 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase muy claro en la gráfica, como también una reducción considerable en el ancho de la apertura de la histéresis, teniendo un cruce entre las curvas.

La temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) para la muestra VO<sub>2</sub> (4%Mo), se obtuvo a una temperatura de (**T<sub>t</sub>=34 °C**), ver figura 24 (b).

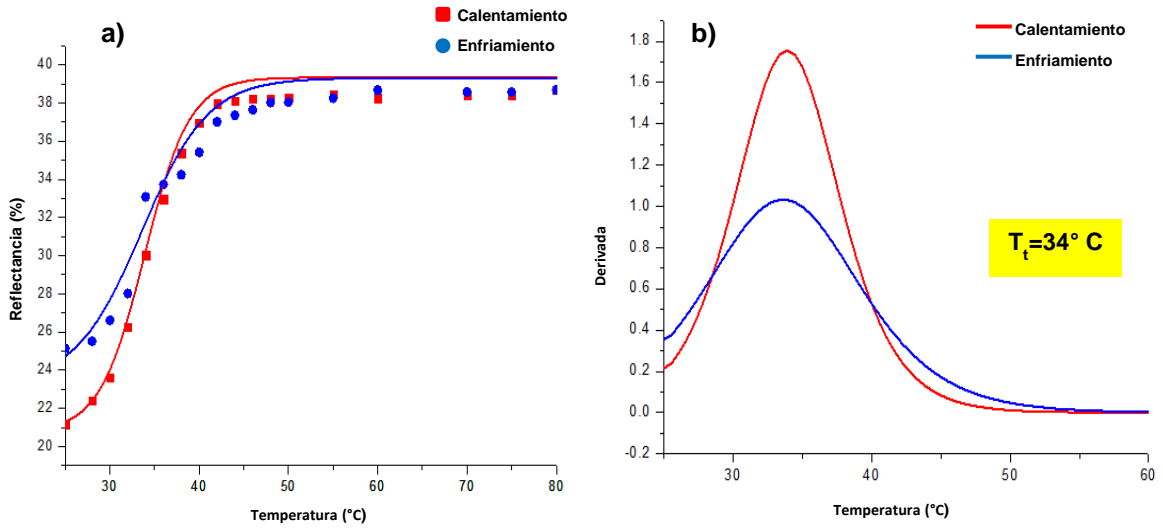


Figura 24. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (4%Mo).

En la figura 25, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra VO<sub>2</sub> (5%Mo). En la figura 25 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=37^\circ\text{C}$ ). En la figura 25 (b), se observa como la temperatura decremanta considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=37^\circ\text{C}$ ).

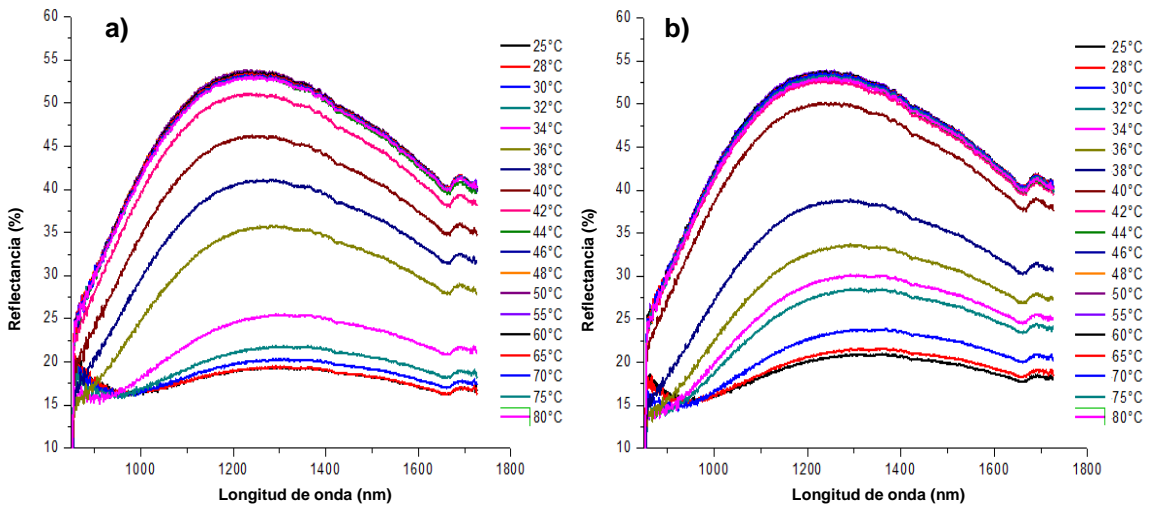


Figura 25. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (5%Mo).

Se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 25 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 26 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción considerable en el ancho de la apertura de la histéresis, pero sin tener un cruce entre las curvas.

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra VO<sub>2</sub> (5%Mo), se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=37$  °C), ver figura 26 (b).

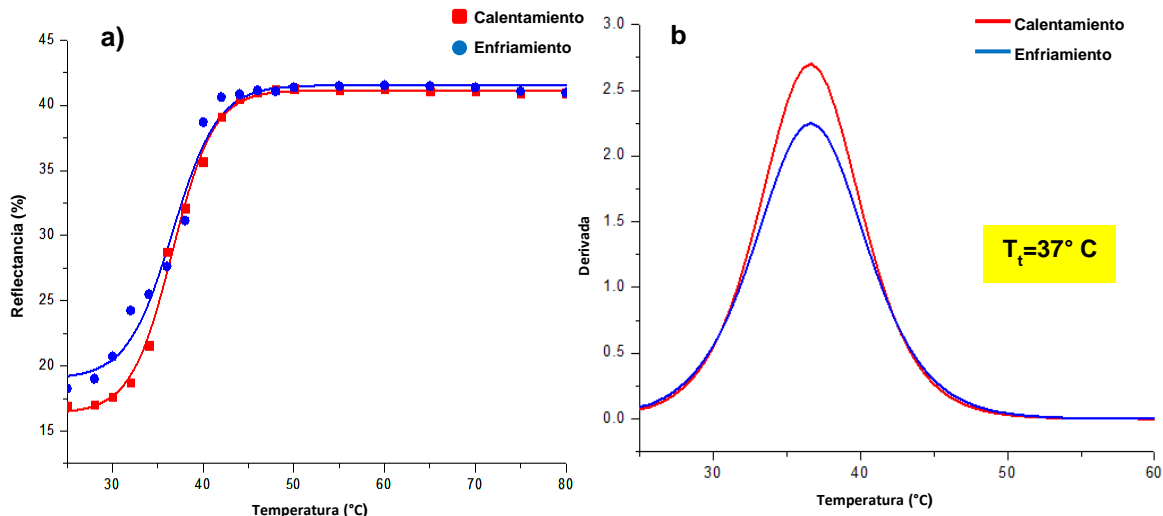


Figura 26. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (5%Mo).

Al obtener estos primeros resultados de las muestras de la etapa 1, del plan de trabajo (tabla 7). Se percibe un decremento de la temperatura de transición ( $T_t$ ) cada vez que se incrementa el porcentaje del dopante, registrando una temperatura en la muestra VO<sub>2</sub>(4%Mo) de **34°C**, la temperatura más baja registrada en esta primera etapa (Ver figura 27).

Teniendo como referencia este primer resultado, se deduce que el dopaje de molibdeno al **4%** es el que nos proporciona mejores resultados como material termocrómico, y sin dopaje (**SD**) y **1%**, se tomarían como referencia, por lo tanto, para las etapas **2** y **3**, solo se fabricaron muestras con este porcentaje, para obtener los mejores resultados posibles.

Tabla 9. Resultados preliminares de la etapa 1.

% Mo	$T_t$ (°C)
SD	62
1	51
2	43
3	38
4	34
5	37

SD: Sin Dopar

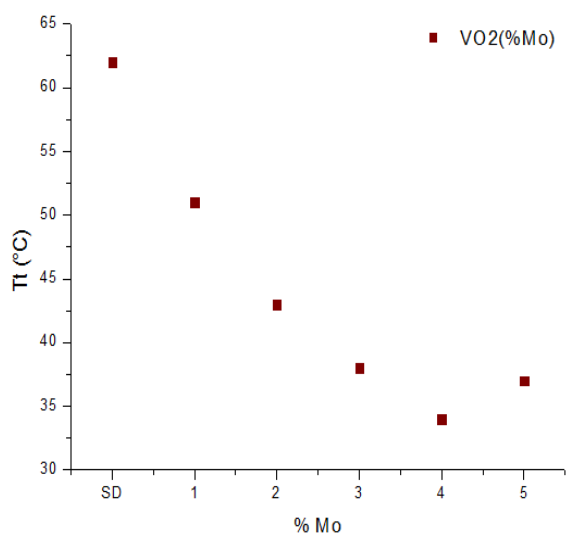


Figura 27. Gráfica de % de molibdeno (Mo) vs temperatura de transición ( $T_t$ ).

Posteriormente se continuó con las mediciones de reflectancia para las muestras de las etapas 2 y 3, respectivamente.

En la figura 28, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $VO_2(SD) + ZnO$ . En la figura 28 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=56^\circ C$ ). En la figura 28 (b), se observa como la temperatura decremента considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=56^\circ C$ ).



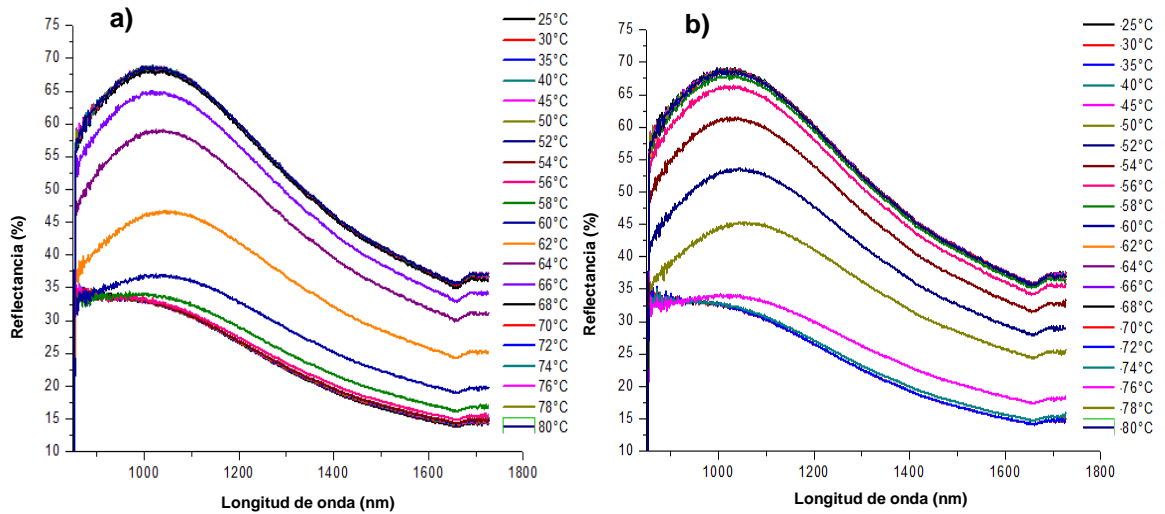


Figura 28. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (SD) + ZnO.

Después se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 28 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 29 (a), donde se puede percibir una curva de histéresis muy parecida a la muestra VO<sub>2</sub>(SD) (ver figura 16 (a)).

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra VO<sub>2</sub>(SD) + ZnO, se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=56^\circ\text{C}$ ), ver figura 29 (b).

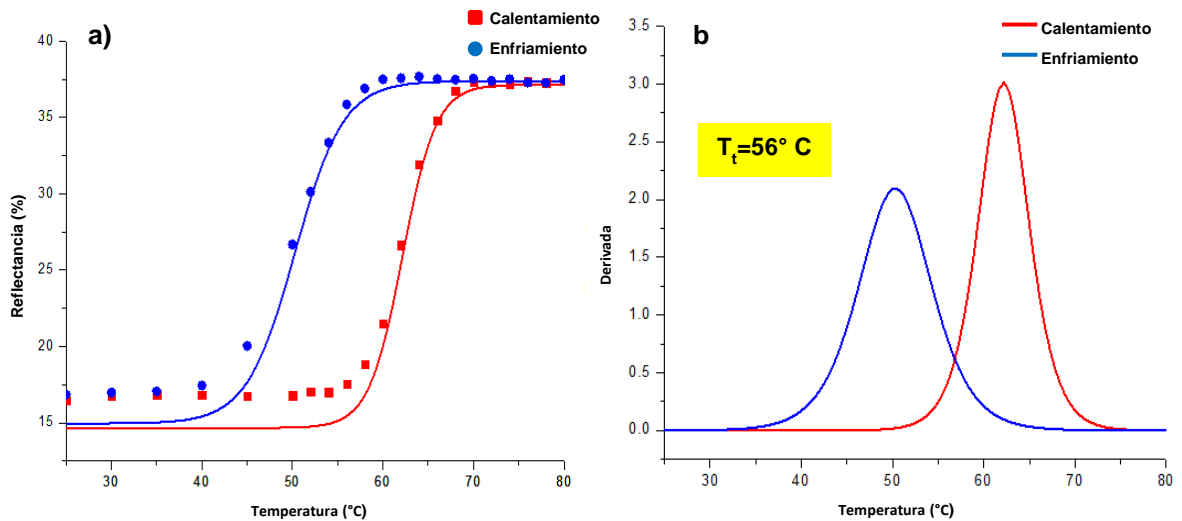


Figura 29. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (SD) + ZnO.

Seguidamente en la figura 30, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra VO<sub>2</sub>(1%Mo) + ZnO. En la figura 30 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=50°C**). En la figura 30 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=50°C**).

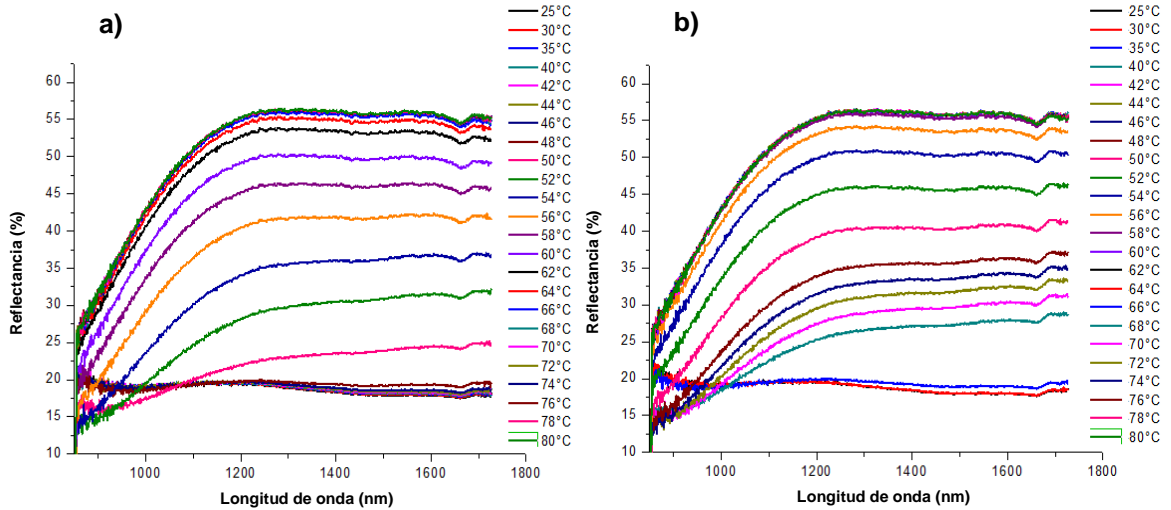


Figura 30. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (1%Mo) + ZnO.

En seguida se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 30 (a) y (b), en la *longitud de onda* (**λ=1700 nm**) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 31 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis.

La temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) para la muestra VO<sub>2</sub>(1%Mo) + ZnO, se obtuvo a una temperatura de (**T<sub>t</sub>=50°C**), ver figura 32 (b).

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

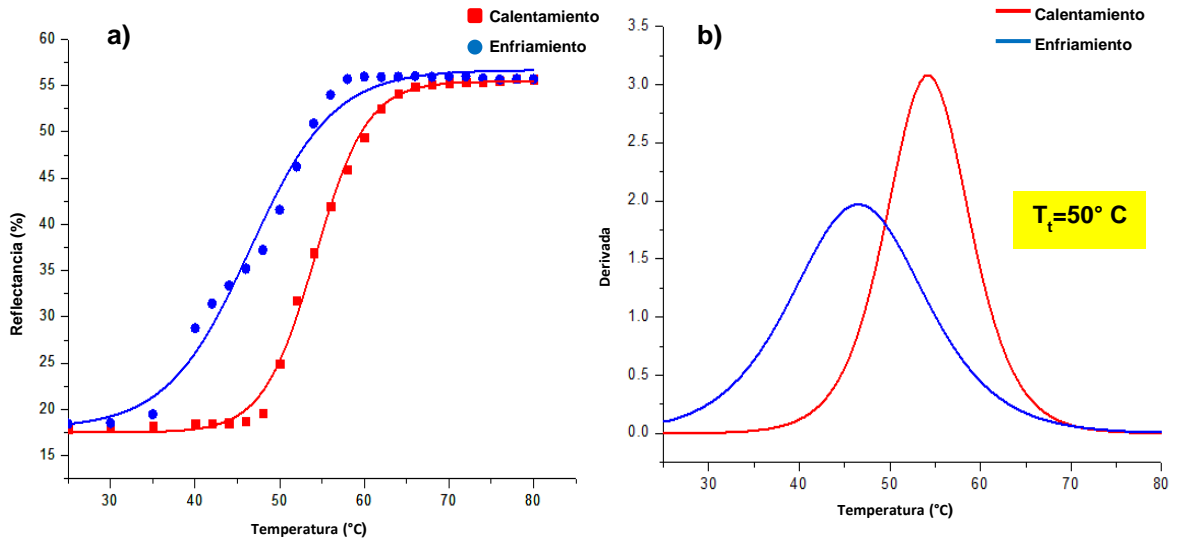


Figura 32. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (1%Mo) + ZnO.

Más adelante en la figura 33, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $\text{VO}_2$ (4%Mo) + ZnO. En la figura 33 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=35^\circ\text{C}$ ). En la figura 33 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=35^\circ\text{C}$ ).

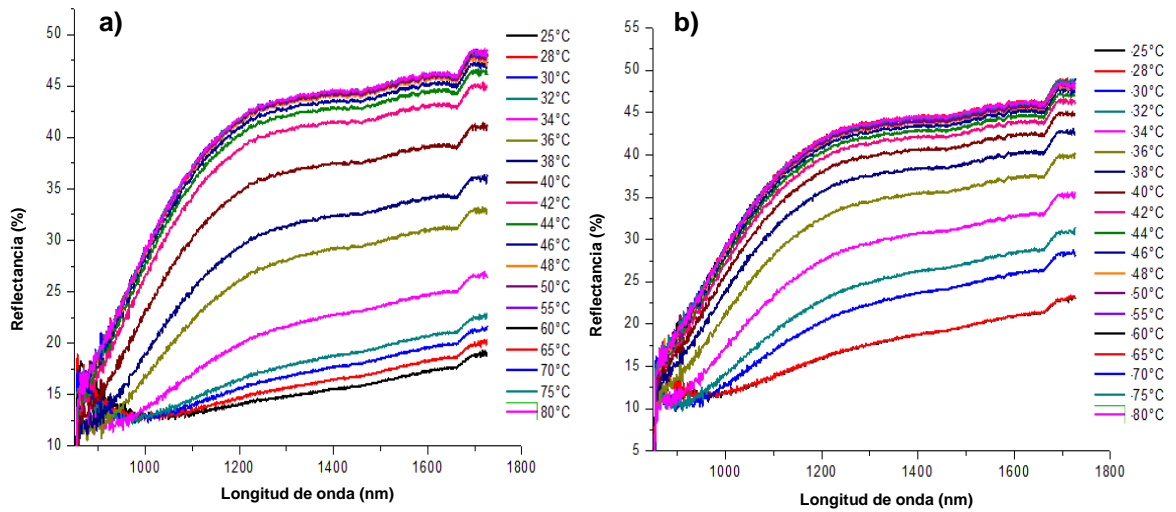


Figura 33. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (4%Mo) + ZnO.

Se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 33 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 34 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis.

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra  $\text{VO}_2(4\%\text{Mo}) + \text{ZnO}$ , se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=35^\circ\text{C}$ ), ver figura 34 (b).

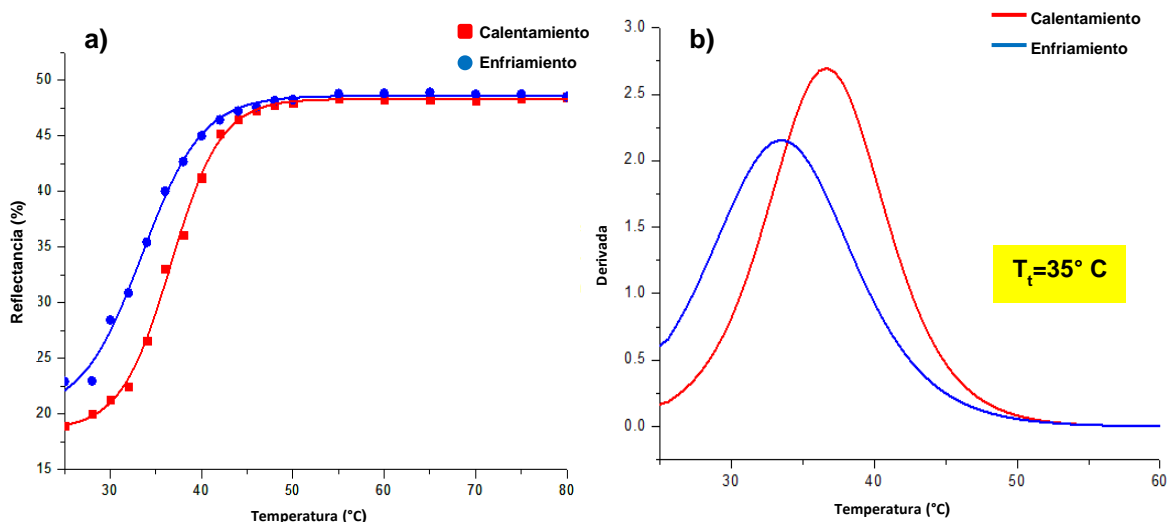


Figura 34. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2(4\%\text{Mo}) + \text{ZnO}$ .

Con la obtención de estos datos se termina el análisis de las muestras de la etapa 2 y se prosigue con las muestras de la etapa 3. En la figura 35, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $\text{VO}_2(\text{SD}) + \text{TiO}_2$ . En la figura 35 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=61^\circ\text{C}$ ). En la figura 35 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=61^\circ\text{C}$ ).

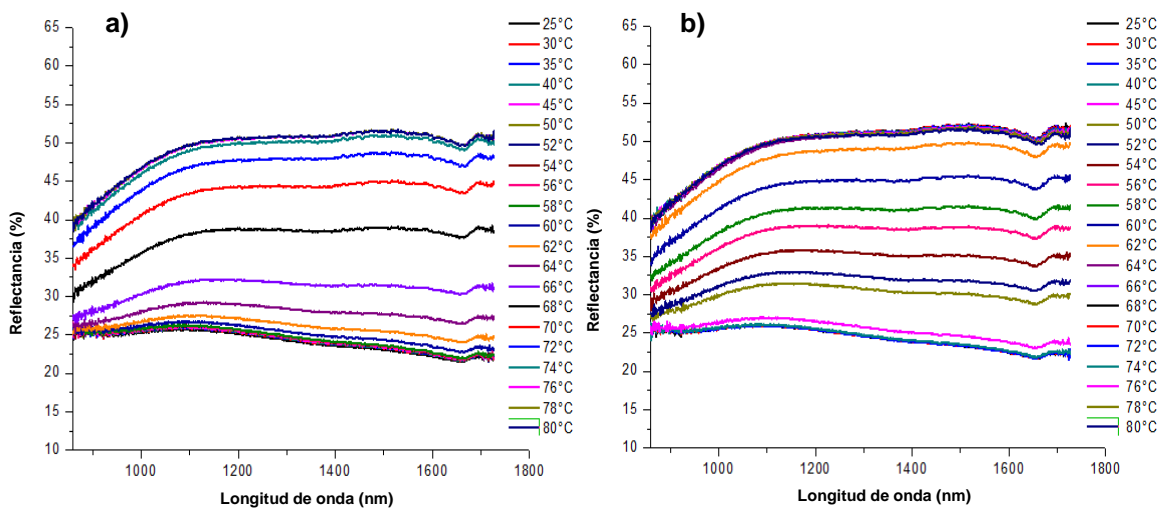


Figura 35. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (SD) + TiO<sub>2</sub>.

Posteriormente se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 35 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 36 (a), donde se puede percibir una curva de histéresis muy parecida a la muestra VO<sub>2</sub>(SD) (ver figura 16 (a) y 29 (a), respectivamente).

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra VO<sub>2</sub>(SD) + TiO<sub>2</sub>, se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=61^\circ\text{C}$ ), ver figura 36 (b).

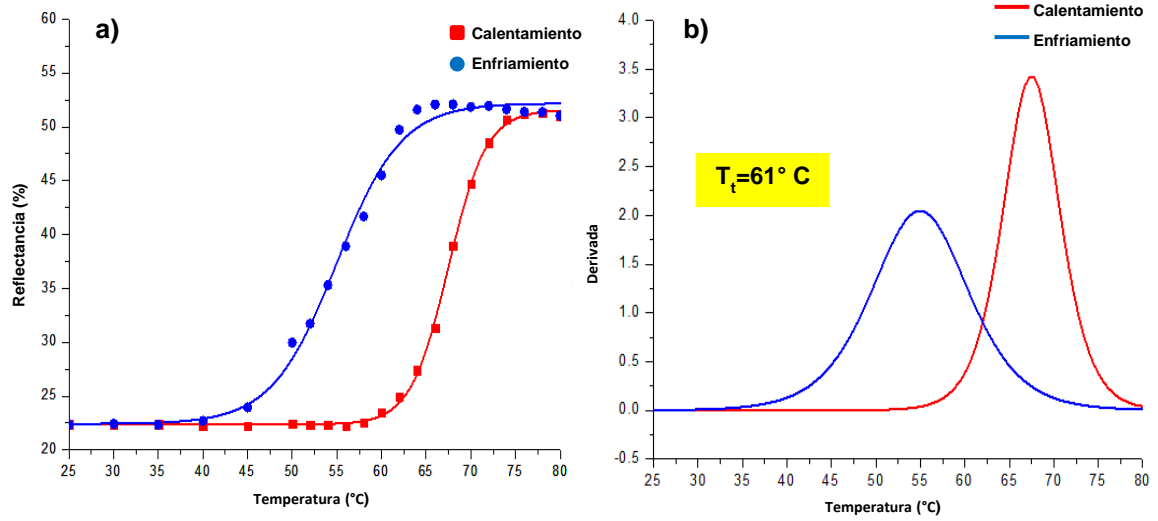


Figura 36. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (SD) +  $\text{TiO}_2$ .

Después en la figura 37, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $\text{VO}_2(1\%\text{Mo}) + \text{TiO}_2$ . En la figura 37 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=54^\circ\text{C}$ ). En la figura 37 (b), se observa como la temperatura decremanta considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=54^\circ\text{C}$ ).

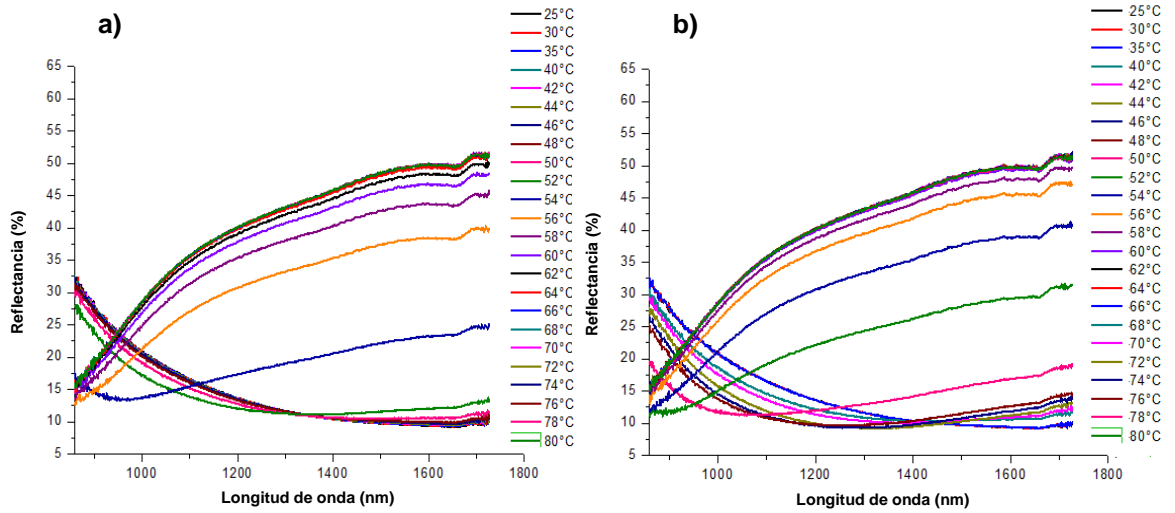


Figura 37. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (1%Mo) +  $\text{TiO}_2$ .

Se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 37 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 38 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis.

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra  $\text{VO}_2(1\%Mo) + \text{TiO}_2$ , se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=54^\circ\text{C}$ ), ver figura 38 (b).

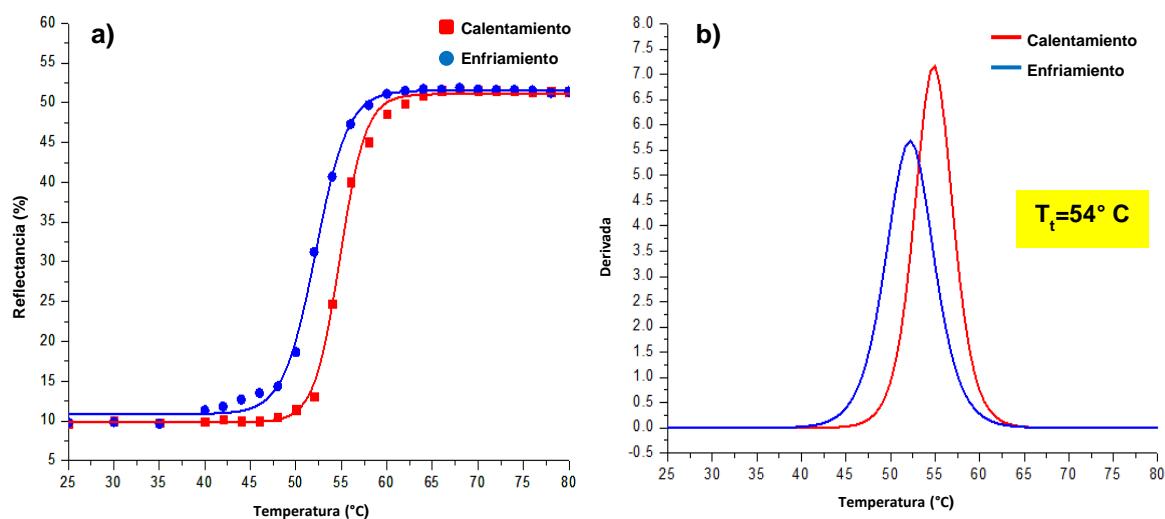


Figura 38. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2(1\%Mo) + \text{TiO}_2$ .

En la figura 39, se presentan las gráficas *Calentamiento* y *Enfriamiento* de reflectancia para la muestra  $\text{VO}_2(4\%Mo) + \text{TiO}_2$ . En la figura 39 (a), se observa claramente una apertura de la reflectancia, al acercarse a la temperatura de transición ( $T_t=34^\circ\text{C}$ ). En la figura 39 (b), se observa como la temperatura decremente considerablemente al acercarse nuevamente a la temperatura de transición ( $T_t=34^\circ\text{C}$ ).

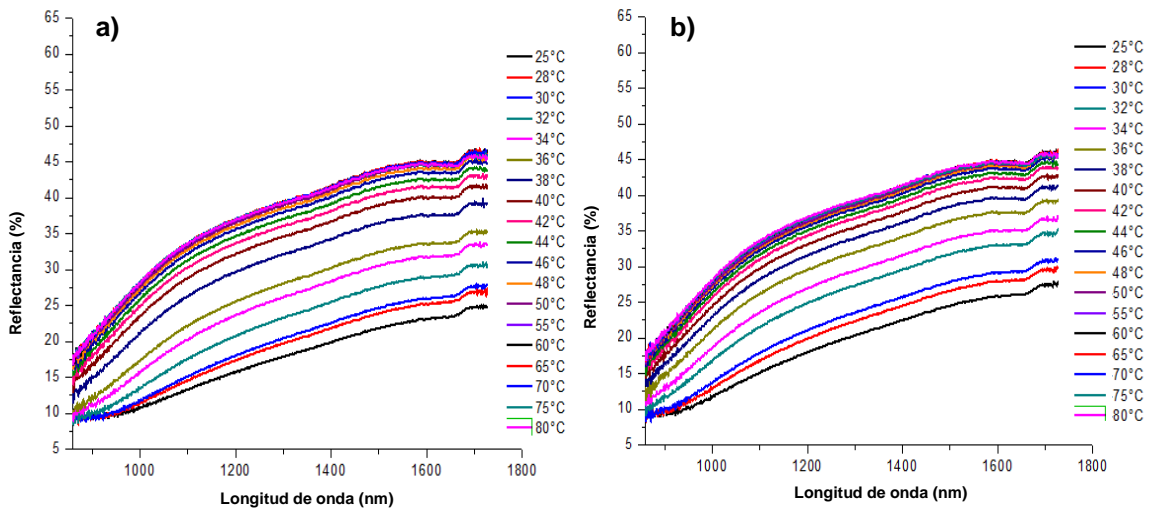


Figura 39. Gráficas de reflectancia para *Calentamiento* (a) y *Enfriamiento* (b) para la muestra VO<sub>2</sub> (4%Mo) + TiO<sub>2</sub>.

Más adelante se graficó la curva de histéresis con los datos obtenidos de las figuras 39 (a) y (b), en la *longitud de onda* ( $\lambda=1700$  nm) y se tuvo como resultado la gráfica de la figura 40 (a), donde se puede percibir un cambio de desfase en la gráfica, como también una reducción en el ancho de la apertura de la histéresis, casi teniendo una tendencia lineal.

La temperatura de transición ( $T_t$ ) para la muestra VO<sub>2</sub>(4%Mo) + TiO<sub>2</sub>, se obtuvo a una temperatura de ( $T_t=34^\circ\text{C}$ ), ver figura 40 (b).



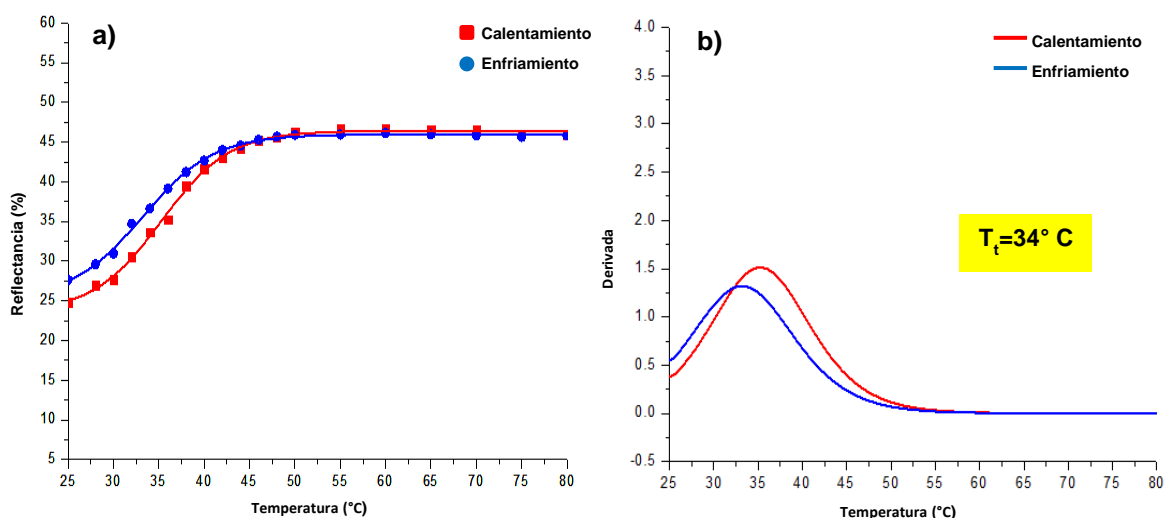


Figura 40. Gráficas de histéresis (a) y gráfica de temperatura de transición (b) para la muestra  $\text{VO}_2$  (4%Mo) +  $\text{TiO}_2$ .

De este modo, se completa el análisis de reflectancia de todas las muestras y se puede concluir en lo siguiente. En la figura 41 y tabla 10, se confirma que al incrementar el porcentaje de concentración del dopaje, se obtiene un decremento en la temperatura de transición ( $T_t$ ), sin importar si tiene o no *capa buffer*.

Es muy importante mencionar, que la *capa buffer* de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) junto al dopaje al 4%, alcanzo la misma temperatura de  $34^{\circ}\text{C}$  como la muestra del 4% sin *capa buffer*. Y también su vez, la muestra con *capa buffer* de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), también tiene una reducción logrando obtener una temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 10. Cálculo de tamaño de grano.

% Mo	T <sub>t</sub> (°C)		
	VO <sub>2</sub> (%Mo)	VO <sub>2</sub> (%Mo) + ZnO	VO <sub>2</sub> (%Mo) + TiO <sub>2</sub>
SD	62	56	61
1	51	50	54
4	34	35	34

SD: Sin Dopar

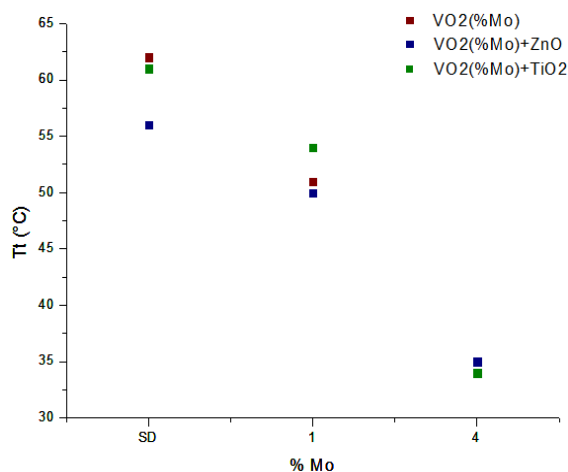


Figura 41. Gráfica general de % de molibdeno (Mo) vs temperatura de transición (Tt).

Otro dato importante, es que al incluir *capa buffer* de óxido de zinc (**ZnO**) sin dopaje, se está teniendo una reducción inicial de la temperatura de transición del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) de **68°C** a una temperatura registrada de **56°C**. En las referencias encontradas, se obtuvieron reducciones de temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=30°C**) dopando al **1.5%** de molibdeno (**Mo**) [18] y también reducción de temperatura de transición (**T<sub>t</sub>=30°C**) dopando al **5%** de molibdeno (**Mo**) [40].

Teniendo como resultado satisfactorio en esta investigación porque se puede tener una reducción de temperatura a la par de las referencias, como también con un nuevo porcentaje de dopado (**4%**) y agregando una nueva aportación es que incluirle una *capa buffer* para tener una reducción de temperatura.

### 4.3.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Los resultados obtenidos por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, permitieron determinar la composición morfológica de cada una de las películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ). A continuación, se muestran los histogramas de composición para cada película analizada.

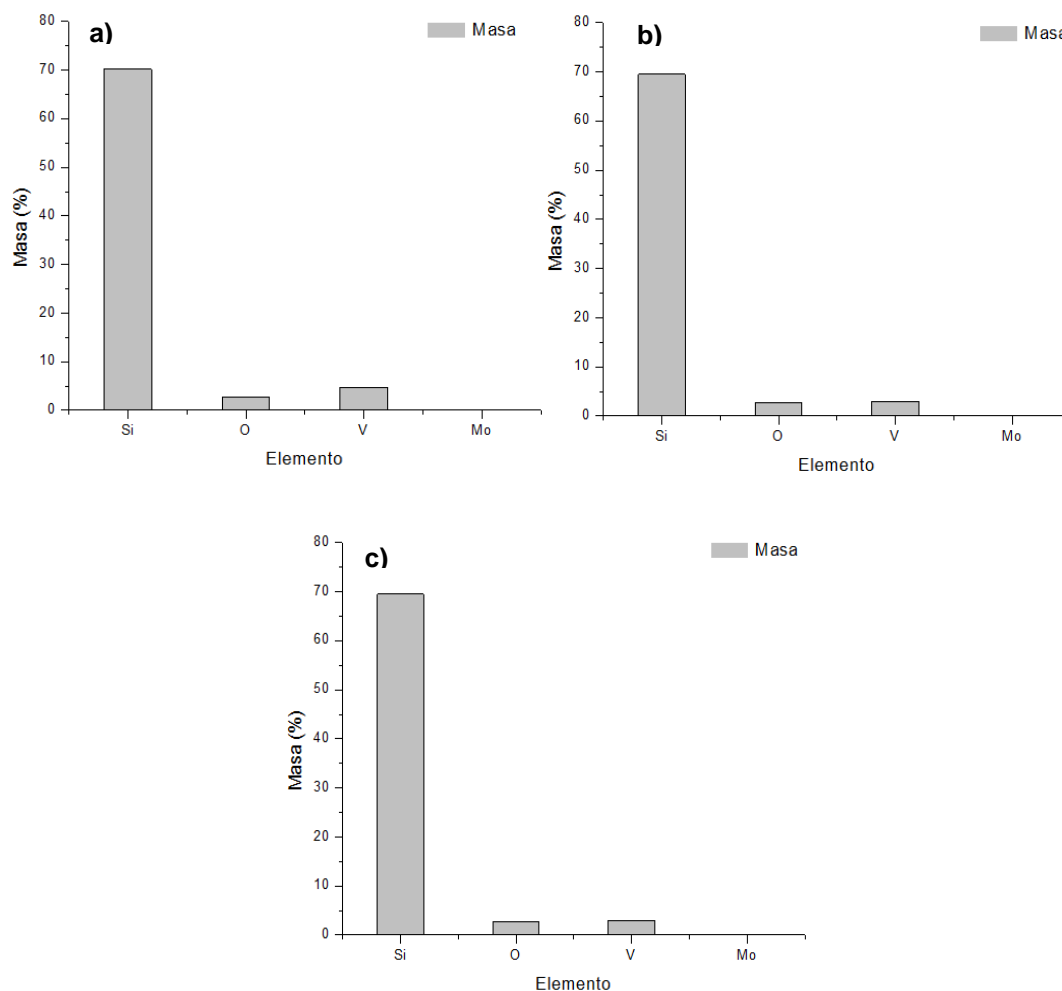


Figura 42. Composición morfológica de las muestras (a)  $\text{VO}_2$  (SD), (b)  $\text{VO}_2$ (1%Mo) y (c)  $\text{VO}_2$ (4%Mo).

Los primeros tres resultados registrados, son los de la primera etapa del plan de trabajo, en la figura 42 a, se observa la composición de la muestra  $\text{VO}_2$ (SD) presentando un **70%** de silicio (**Si**), un **4%** de vanadio (**V**), un **2%** de

oxígeno (**O**). Para esta muestra, por ser sin dopaje (**SD**), no hay registro de molibdeno (**Mo**). En la figura 42 b, se observa que la composición de la muestra  $\text{VO}_2(1\%\text{Mo})$  presentando un **69%** de silicio (**Si**), un **3%** de vanadio (**V**), un **2%** de oxígeno (**O**) y un **0.05%** de molibdeno (**Mo**). Por último, en la figura 42 c, se observa la muestra  $\text{VO}_2(4\%\text{Mo})$  presentado un **70%** de silicio (**Si**), un **3%** de vanadio (**V**), un **3%** de oxígeno (**O**) y un **0.63%** de molibdeno (**Mo**).

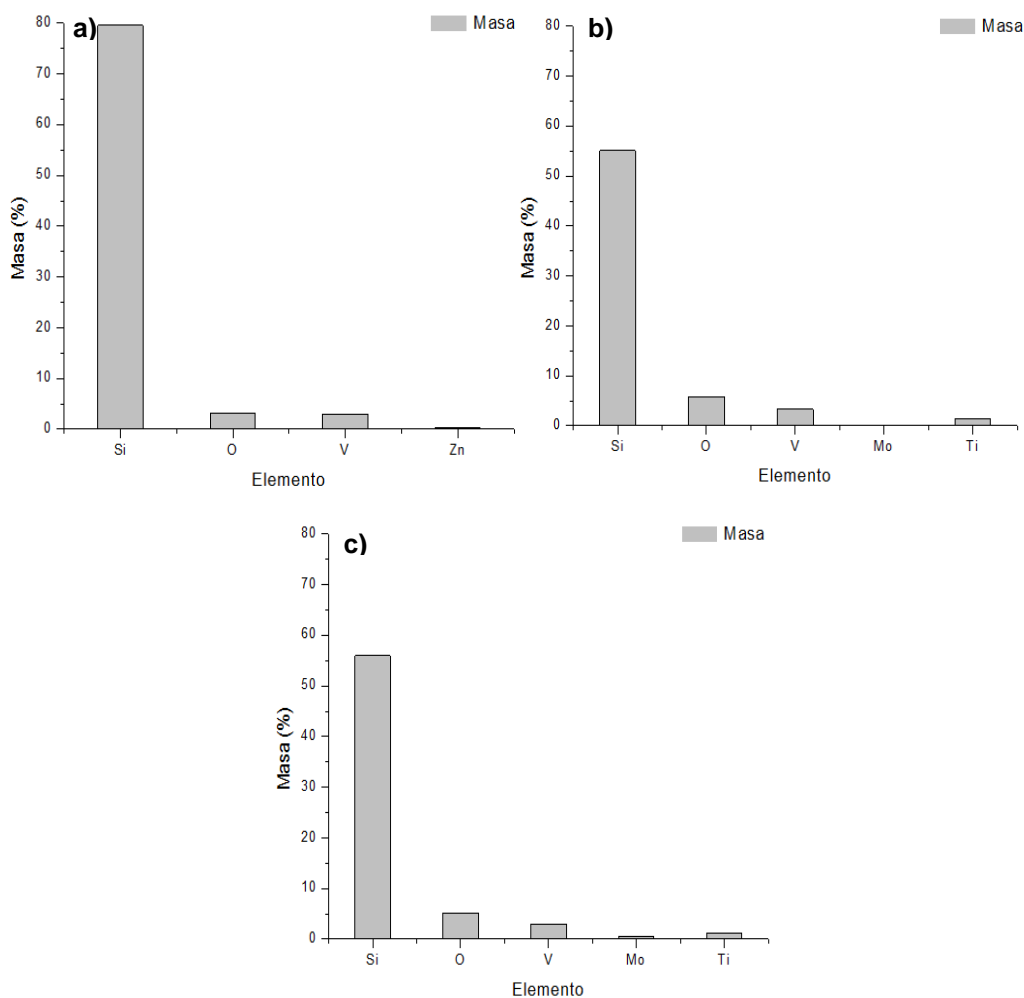


Figura 43. Composición morfológica de las muestras (a)  $\text{VO}_2(\text{SD})+\text{ZnO}$ , (b)  $\text{VO}_2(1\%\text{Mo})+\text{ZnO}$  y (c)  $\text{VO}_2(4\%\text{Mo})+\text{ZnO}$ .

En la figura 43 a, se observa la composición de la muestra  $\text{VO}_2(\text{SD})+\text{ZnO}$  presentando un **80%** de silicio (**Si**), un **3%** de vanadio (**V**), un **3%** de oxígeno (**O**) y **0.32%** de óxido de zinc (**ZnO**). En la figura 43 b, se observa que la composición de la muestra  $\text{VO}_2(1\%\text{Mo})+\text{ZnO}$  presentando un **70%** de silicio (**Si**), un **3%** de vanadio (**V**), un **2%** de oxígeno (**O**), un **0.06%** de molibdeno (**Mo**) y un **0.06%** de óxido de zinc (**ZnO**). Por último, en la figura 43 c, se observa la muestra  $\text{VO}_2(4\%\text{Mo})+\text{ZnO}$  presentado un **70%** de silicio (**Si**), un **3%** de vanadio (**V**), un **3%** de oxígeno (**O**), un **0.63%** de molibdeno (**Mo**) y **0.1%** de óxido de zinc (**ZnO**).

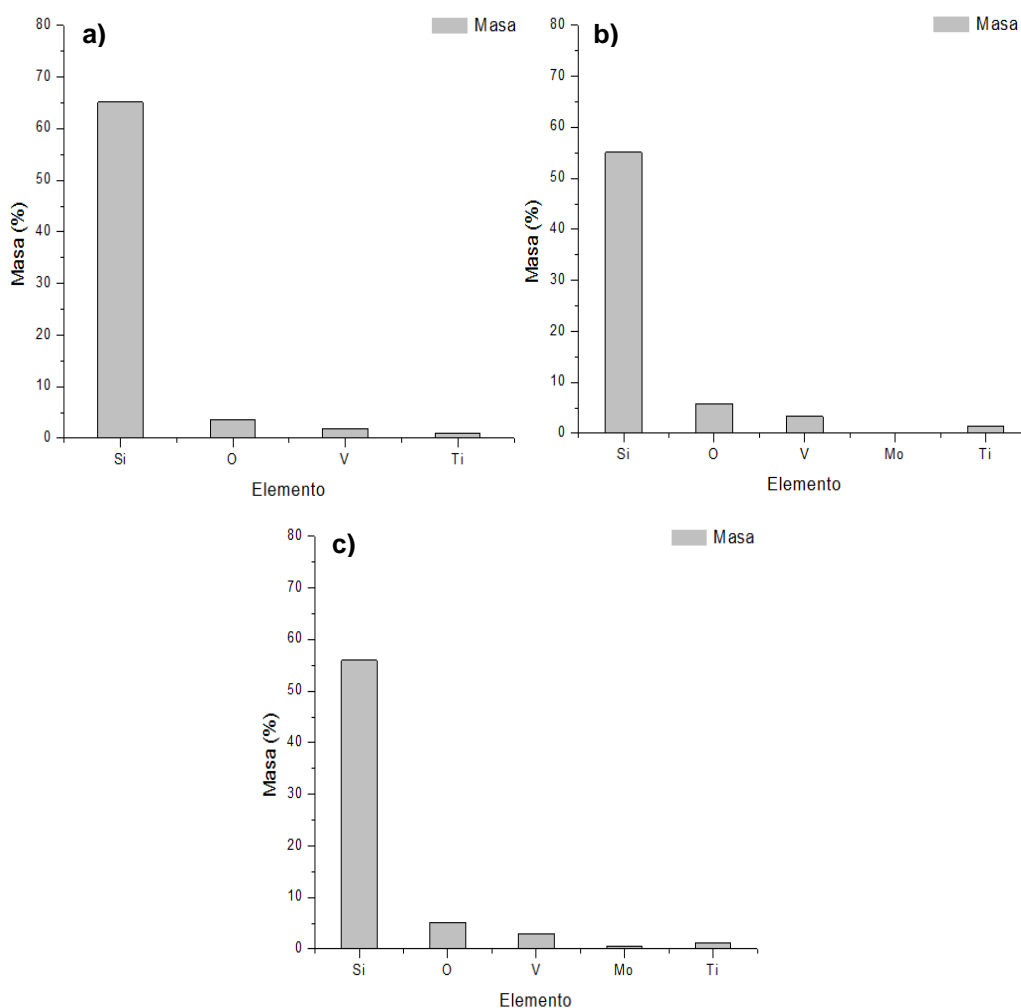


Figura 44. Composición morfológica de las muestras (a)  $\text{VO}_2(\text{SD})+\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{VO}_2(1\%\text{Mo})+\text{TiO}_2$  y (c)  $\text{VO}_2(4\%\text{Mo})+\text{TiO}_2$ .

Para terminar con los resultados, en la figura 44 a, se observa la composición de la muestra VO<sub>2</sub>(SD)+TiO<sub>2</sub> presentando un **65%** de silicio (**Si**), un **1%** de vanadio (**V**), un **3%** de oxígeno (**O**) y **1%** de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**). En la figura 44 b, se observa que la composición de la muestra VO<sub>2</sub>(1%Mo)+TiO<sub>2</sub> presentando un **55%** de silicio (**Si**), un **3%** de vanadio (**V**), un **5%** de oxígeno (**O**), un **0.09%** de molibdeno (**Mo**) y un **1%** de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**). Por último, en la figura 44 c, se observa la muestra VO<sub>2</sub>(4%Mo)+TiO<sub>2</sub> presentado un **55%** de silicio (**Si**), un **2%** de vanadio (**V**), un **5%** de oxígeno (**O**), un **0.60%** de molibdeno (**Mo**) y **1%** de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**).

Para percibir más detalladamente los resultados mencionados anteriormente, se pueden observar en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados de la composición morfológica de las muestras.

VO <sub>2</sub> (SD)		VO <sub>2</sub> (1%Mo)		VO <sub>2</sub> (4%Mo)	
Elemento	Masa (%)	Elemento	Masa (%)	Elemento	Masa (%)
Silicio (Si)	70	Silicio (Si)	69	Silicio (Si)	70
Vanadio (V)	4	Vanadio (V)	3	Vanadio (V)	3
Oxígeno (O)	2	Oxígeno (O)	2	Oxígeno (O)	3
Molibdeno (Mo)	-----	Molibdeno (Mo)	0.05	Molibdeno (Mo)	0.63
Oxido de zinc (ZnO)	-----	Oxido de zinc (ZnO)	-----	Oxido de zinc (ZnO)	-----
Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	-----	Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	-----	Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	-----
VO <sub>2</sub> (SD) + ZnO		VO <sub>2</sub> (1%Mo) + ZnO		VO <sub>2</sub> (4%Mo) + ZnO	
Elemento	Masa (%)	Elemento	Masa (%)	Elemento	Masa (%)
Silicio (Si)	80	Silicio (Si)	70	Silicio (Si)	70
Vanadio (V)	3	Vanadio (V)	3	Vanadio (V)	3
Oxígeno (O)	3	Oxígeno (O)	2	Oxígeno (O)	3
Molibdeno (Mo)	-----	Molibdeno (Mo)	0.06	Molibdeno (Mo)	0.63
Oxido de zinc (ZnO)	0.32	Oxido de zinc (ZnO)	0.06	Oxido de zinc (ZnO)	0.1
Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	-----	Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	-----	Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	-----
VO <sub>2</sub> (SD) + TiO <sub>2</sub>		VO <sub>2</sub> (1%Mo) + TiO <sub>2</sub>		VO <sub>2</sub> (4%Mo) + TiO <sub>2</sub>	
Elemento	Masa (%)	Elemento	Masa (%)	Elemento	Masa (%)
Silicio (Si)	65	Silicio (Si)	55	Silicio (Si)	55
Vanadio (V)	1	Vanadio (V)	3	Vanadio (V)	2
Oxígeno (O)	3	Oxígeno (O)	5	Oxígeno (O)	5
Molibdeno (Mo)	-----	Molibdeno (Mo)	0.09	Molibdeno (Mo)	0.6
Oxido de zinc (ZnO)	-----	Oxido de zinc (ZnO)	-----	Oxido de zinc (ZnO)	-----
Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	1	Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	1	Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	1

Teniendo todos los resultados en la tabla 11, se puede llegar a la conclusión, que las muestras fabricadas en este trabajo de investigación, tienen una característica de una superficie *lisa*, ya que los porcentajes de vanadio (**V**) y el oxígeno (**O**), se mantiene en un rango del **2%** al **3%** aproximadamente para todas las muestras. Pero también cabe mencionar, que estos resultados del mismo modo, demuestran que las capas del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) y de las *capas buffer* (**ZnO** y **TiO<sub>2</sub>**, **respectivamente**) no presentan el mismo espesor por la variable percepción de los elementos, aunque, todas las muestras se fabricaron con el misma cantidad de sustancia precursora, *capa buffer*, mismas revoluciones y mismo proceso de horneado. Al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observa la presencia de este elemento y es por eso que la superficie sea más *densa*, consistente con la característica de una *estructura amorfa* [18] [40-41].

#### 4.4 Conclusiones

En el presente trabajo de tesis, se depositaron películas delgadas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) utilizando una solución compuesta de pentóxido de vanadio (**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) y ácido oxálico (**H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**), mediante la técnica de método de rotación. El proceso de elaboración de películas se dividió en 3 etapas; en la etapa **1**, se fabricaron **6** películas variando del **1%** al **5%** de concentración de dopante y sin dopante (**SD**). Para la etapa **2**, se elaboraron **3** películas usando solo como porcentaje de concentración de dopante **1%**, **4%** y sin dopante (**SD**), pero antes de ser depositadas las películas sobre el sustrato, se le agregó una capa de óxido de zinc (**ZnO**) usándola como *capa buffer* entre el sustrato y la película. Y por último, en la etapa **3**, se elaboraron **3** películas usando solo como porcentaje de concentración de dopante **1%**, **4%** y sin dopante (**SD**), de igual forma antes de haber depositado la película sobre el sustrato, se le agregó una capa de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**) usándola como *capa buffer* entre el sustrato y la película.

Todas las muestras fueron elaboradas bajo las mismas condiciones: sobre sustratos de *silicio cristalino (c-Si)*, se necesitaron **100  $\mu$ l** de solución para la elaboración de la película, como también para la *capa buffer*, a **3000 rpm** y bajo una atmosfera de nitrógeno (**N<sub>2</sub>**).

Los resultados de las micrografías de **SEM**, demostraron que las superficies de las películas de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), son *lisas* en la mayoría, aun teniendo la presencia de algunos *orificios*, de las cuales, las muestras **VO<sub>2</sub>(SD)+TiO<sub>2</sub>**, **VO<sub>2</sub>(1%Mo)+TiO<sub>2</sub>** y **VO<sub>2</sub>(4%Mo)+TiO<sub>2</sub>** son las que más presentan esta característica. Al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observó que en todas las muestras, su superficie se hacía más *densa*, consistente con una característica de las *estructuras amorfas*, con un detalle que es muy importante resaltar, es en la *disminución del grano*.

Durante la caracterización óptica, se realizaron pruebas dentro de la *región espectral del infrarrojo cercano (NIR)* en un rango de *longitud de onda ( $\lambda$ )* de **900 a 1700 nm**. Y se pudo observar la relación que existe entre el porcentaje de reflectancia respecto a la homogeneidad de la película, confirmando que al incrementar el porcentaje de concentración del dopaje, se obtiene un decremento en la temperatura de transición (**T<sub>t</sub>**) de **34 °C** (muestra VO<sub>2</sub>(4%Mo)) partiendo de una temperatura inicial de **62 °C**. En el caso de la muestra que se le agrego *capa buffer* de óxido de titanio (**TiO<sub>2</sub>**) junto al dopaje del **4%**, alcanzó la temperatura de **34 °C**. Y también su vez, la muestra con *capa buffer* de óxido de zinc (**ZnO**), logró alcanzar una temperatura de **35 °C**. Teniendo un resultado satisfactorio en esta investigación, porque se puede tener una reducción temperatura a la par de las referencias, como también con un nuevo porcentaje de dopado del **4%** y agregando una nueva aportación que fue incluirle *capa buffer*, para tener una reducción de temperatura.



Por otro lado, los análisis estructurales mostrados, el tamaño del grano de las películas delgadas del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), disminuyó de **3.31** hasta **1.21 nm** al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), determinando que la estructura del dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**) puede ser amorfa o no.

Analizando desde una perspectiva general los resultados de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, se concluyó que las muestras fabricadas para este trabajo de investigación, tienen la característica de una superficie *lisa*, ya que los porcentajes del vanadio (**V**) y del oxígeno (**O**), se mantuvieron en un rango del **2%** al **3%** para todas las muestras. Pero también cabe mencionar, que estos resultados del mismo modo, demostraron que las capas de **VO<sub>2</sub>** y de las *capas buffer* (**ZnO** y **TiO<sub>2</sub>**) no presentan el mismo espesor por la variable percepción de los elementos, aunque, todas las muestras se fabricaron con el misma cantidad de sustancia precursora, *capa buffer*, mismas revoluciones y mismo proceso de horneado. Al incrementar el porcentaje de concentración de molibdeno (**Mo**), se observó la presencia de este elemento y es por eso que la superficie sea más *densa*, consistente con la característica de una *estructura amorfa*.

Como parte de los trabajos a futuro de esta investigación, se tiene contemplado trabajar la resistencia eléctrica, para estudiar el ancho y forma de la histéresis térmica, como también la aplicación de otros materiales dopantes a la película delgada de dióxido de vanadio (**VO<sub>2</sub>**), que es otra perspectiva que se tiene como trabajos a futuro para esta tesis.

Todas las conclusiones mencionadas anteriormente, abren la posibilidad de optimizar el comportamiento del material, lo que ha generado un gran interés en la investigación del **VO<sub>2</sub>**, aplicado como recubrimiento inteligente para el *ahorro de energía*.

- [1] R. Siegel y J.R. Howell, Thermal radiation heat transfer, Hemisphere publishing Co., Tercera Ed., E.U. (1992)
- [2] M. Bass, Handbook of Optics, Editorial: McGraw-Hill, Inc., U.S.A. (1995)
- [3] G. Aylward and T. Findlay, SI chemical data 2nd edition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-03851—2. (1970)
- [4] F. Cotton and G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry 5th edition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-849979. (1988)
- [5] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams vol. 2, American society for metals, ISBN 0-87170-263-0. (1986)
- [6] G. Claes, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, Science direct, 1529-1598. (2007)
- [7] R. Baetens, B. Petter, A Gustavsen, Properties: requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review, Solar Energy Materials and Solar Cells, 87-115. (2010)
- [8] E. D. Van Hattum, A. Palmero, Experimental characterization of the deposition of silicon suboxide films in a radiofrequency magnetron reactive Sputtering system, surface & coatings technology, Surface & coatings technology, 188-189. (2004)
- [9] L. Berggren, G. A. Niklasson, Optical absorption and durability of sputtered amorphous tungsten oxide films, Solid State Ionics, 51– 58. (2003)
- [10] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P.Yianoulis, Integrated low emittance electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductor, Sol. Energy Mater, 107. (2000)
- [11] J. H. Day, Chromogenic materials, Editorial: Springer, Berlin, Germany. (1987)
- [12] P. Kiri, G. Hyett, R. Binions, Solid state thermochromic materials, Advance Materials Letters, 90-93. (2010)
- [13] C. M. Lampert , C. G. Granqvist, Large Area Chromogenics; Materials and Devices for Transmittance Control, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies, E.U. (1989)

- [14] C. M. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells., First International Meeting on Electrochromism, Elsevier, Holanda. Volumen 39, No. 2-4. (1995)
- [15] C.G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, Solar Energy Materials & Solar Cells, 1529-1598. (2007)
- [16] H. E. Bennett, J. O. Porteus, Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence, J. Opt. Soc. Am., 123. (1961)
- [17] J. Nag, R.F Haglund Jr, Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles, J. Phys.: Condens. Matter, 1-14. (2008)
- [18] Z.P. WU, A. MIYASHITA, S. YAMAMOTO, I. NASHIYAMA. Optical properties of vanadium dioxide thin film as a windows thermochromic coating, Takasaki-branch. Centro Avanzado de Ciencias de la Investigación (2010)
- [19] A. Tselev, I. A. Luk'yanchuk, I. N. Ivanov, Symmetry Relationship and Strain-Induced Transitions between Insulating M1 and M2 and Metallic R phases of Vanadium Dioxide, Nano Letters, 4409-4416. (2010)
- [20] B. J. Kim, Y. W. Lee, S. Choi, et al., Micrometer x-ray diffraction study of VO<sub>2</sub> films: Separation between metal insulator transition and structural phase transition, Physical Review B. (2008)
- [21] J. M. Booth and P. S. Casey, Anisotropic Structure Deformation in the VO<sub>2</sub> Metal-Insulator Transition, Physical Review Letters. (2009)
- [22] M. A. Capano, F. Quian, R. K. Singh, N. T. McDevitt, Structural Analysis of Carbon Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition, Materials Research Society, 569 - 574. (1992)
- [23] K. Wormuth, O. Lade, M. Lade, R. Schomacker, Microemulsions, in: Handbook of Applied surface and Colloid Chemistry, John Wiley, 55-77. (2001)
- [24] H. H Wang, M. M. Yan, Z.Y Jiang, Electrochromic properties of rhodium oxide films Prepared by sol-gel method, Thin Solid Films, 211-215. (2001)
- [25] W. Hyuk, K. Suslick, Magnetic and porous nanospheres from ultrasonic spray pyrolysis, J.AM. CHEM. SOC., 12007-12010. (2005)

- [26] I. E. Medina, L. E. Arámbula, F. Rizo. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investigación y ciencia*. Número 45. (2009)
- [27] M. Gupta, A. J. Freeman, and D. E. Ellis, Electronic-structure and lattice instability of metallic VO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 3338-3351. (1977)
- [28] F. Bunshah Rointan, *Deposition Technologies: An Overview*, notas del curso: *Deposition Technologies and Applications*; impartido en la Universidad de California, Los Angeles, CA, 16-20. (1980)
- [29] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L. Q. Chen, D. F. Ogletree, Extended Mapping and Exploration of the Vanadium Dioxide Stress-Temperature Phase Diagram, *Nano Letters*, 2667-2673. (2010)
- [30] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, R. F. Haglund, Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles, *Physical Review B*, 224113. (2002)
- [31] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein, Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: A view from the ultrafast timescale, *Physical Review B*, 161102. (2004)
- [32] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., E.U.A. (1990)
- [33] S. H. Chen, H. Ma, X. J. Yi, T. Xiong, H. C. Wang, C. J. Ke, Smart VO<sub>2</sub> thin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation, *Sensors and Actuators a-Physical*, 28-31. (2004)
- [34] S. Chen, X. Yi, H. Ma, H. Wang, X. Tao, M. Chen, C. Ke, A novel structural VO<sub>2</sub> micro-optical switch, *Optical and Quantum Electronics*, 1351-1355. (2003)
- [35] H. Jerominek, F. Picard, D. Vincent, Vanadium oxide films for optical switching and detection, *Optical Engineering*, 2092-2099. (1993)
- [36] A. Pan, Facile synthesized nanorod structured vanadium pentoxide high-rate lithium batteries, *J. Mater. Chem.*, 9193. (2010)
- [37] L. L. Zhao, L. Miao, C.Y. Liu, C. Li, H. L. Cheng, Facile Solution-Grown Mo-Doped Vanadium Dioxide Thermo-chromic Films with Decreased Phase Transition Temperature and Narrowed Hysteresis Loop Width. *Mater. Sci. Forum* 787, 23–30. (2014)

- [38] L. Zhao, Solution-Processed VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation property. *Sci. Rep.* 4, 7000. (2014)
- [39] L. Zhao, A low cost preparation of VO<sub>2</sub> thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process. *Thin Solid Films* 543, 157–161. (2013)
- [40] G.R. Khan, K. Asokan, B. Ahmad. Room temperature tunability of Mo-doped VO<sub>2</sub> nanofilms across semiconductor to metal phase transition, *Thin Solid Films*. 156-158. (2017)
- [41] Te-Wei Chiub, Kazuhiko Tonookaa, Naoto Kikuchia, Growth of b-axis oriented VO<sub>2</sub> thin films on glass substrates using ZnO buffer layer. *Applied Surface Science*. 6835-6837. (2010)
- [42] A. C. FLORIAN. Fabricación de películas delgadas de óxido de vanadio por el método sputtering como material termocrómico. Universidad Veracruzana. (2015)
- [43] Z. Dongping, Y. Kai, L. Yan, L. Yi, Z. Maodong, Z. Aihua, C. Xingmin, F. Ping, Employing TiO<sub>2</sub> buffer layer to improve VO<sub>2</sub> film phase transition performance and infrared solar energy modulation ability. (2016)
- [44] M. Panagopoulou, E. Gagaoudakis, N. Boukos, E. Aperathitis, G. Kiriakidis, Y. S. Raptis. Thermochromic performance of Mg-doped VO<sub>2</sub> thin films on functional substrates for glazing applications. (2016)
- [45] W. Shufen, L. Minsu, K. Lingbing, L. Yi, Y. Aibing. Recent progress in VO<sub>2</sub> smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties. (2016)
- [46] G. Yanfeng, L. Hongjie, Z. Zongtao, K. Litao, C. Zhang, D. Jing. Nanoceramic VO<sub>2</sub> thermo chromic smart glass: A review on progress in solution processing. (2012)
- [47] A. V. Srinivasan, D. M. McFarland. *Smart Structures. Analysis and Design*. Cambridge University Press. (2001)
- [48] T. Blasco, N. Lopez, J. M. *Appl. Catal. A: General*, Vol. 157. (1997)
- [49] J. Fierro, *Chemistry and Applications*. Florida, USA. (2005)
- [50] V. Loffe, I. Patrina, *Solid State*, Vol. 10, pág. 639. (1968)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Posgrado en Sustentabilidad Energética



Cuernavaca, Morelos., a 19 de febrero de 2018.

**DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ**  
**COORDINADOR DE POSGRADO EN**  
**SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada **"ESTUDIOS DE CAMBIOS DE TEMPERATURA DE TRANSICIÓN EN RECUBRIMIENTOS BASADOS EN DIÓXIDO DE VANADIO (VO<sub>2</sub>) DOPADOS CON MOLIBDENO PARA POSIBLES APLICACIONES EN AHORRO DE ENERGÍA"** que presenta el alumno **ENRIQUE BUSTOS SÁNCHEZ**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. José Gonzalo González Rodríguez	Aprobatorio	
Dr. Juan Carlos García Castrejón	Aprobatorio	
Dr. Alberto armando Álvarez Gallegos	Aprobatorio	
Dr. Darwin Mayorga Cruz	Aprobatorio	
Dra. Vivechana Agarwal	Aprobatorio	

**PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)**

**NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.**

DSJ\*MLG/ljrb\*.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209.  
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 6212 / correo: merle.garcia@uaem.mx

**UA  
EM**

Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023