

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Nombre de la tesis:

Evaluación de la modificación de semiconductores en forma de película delgada para su aplicación en dispositivos de confort térmico

Opción de titulación:

Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

David Fuentes Molina

Director de tesis:

M. en C. Luis Alejandro Martínez Chávez

Santiago de Querétaro, QRO, 2022



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Evaluación del acoplamiento de semiconductores en
forma de película delgada para su
aplicación en dispositivos de confort térmico

por

David Fuentes Molina

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGLIN-242988



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

**Evaluación de la modificación de semiconductores en forma de película delgada
para su aplicación en dispositivos de confort térmico**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

David Fuentes Molina

SINODALES

M. en C. Luis Alejandro Martínez Chávez

Presidente

Dra. Karen Esquivel Escalante

Secretario

Dr. Luis Escobar Alarcón

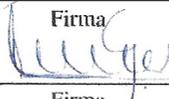
Vocal

M. en C. Aldo Córdoba Guerrero

Sinodal


Firma


Firma


Firma


Firma

Centro Universitario
Querétaro, QRO
México.
Octubre 2022

©2022 - David Fuentes Molina

Todos los derechos reservados.

"Todas las verdades son fáciles de entender, una vez descubiertas. La cuestión es descubrirlas"

Galileo Galilei

Agradecimientos

A mi madre por el apoyo que me brindó en esta etapa de vida, a mi padre por escuchar con atención cada ocasión que platicaba sobre la carrera.

A mi alma mater por permitirme desarrollarme profesionalmente, así como a todos los profesores y compañeros que me acompañaron y me enseñaron tanto.

A Luis Alejandro que siempre fue paciente y comprensivo al enseñarme, gracias a su ayuda este trabajo se materializó.

A la Dra. Karen Esquivel quien fue mi maestra, me brindó un espacio de trabajo e innumerables enseñanzas a lo largo de la universidad.

A Aldo Córdoba por su tiempo y esfuerzo para apoyarme en la elaboración del presente trabajo.

Al Dr. Luis Escobar por su paciencia y disposición, su ayuda fue fundamental para la realización de trabajo.

Resumen

Los óxidos de vanadio tienen una amplia gama de aplicaciones como catalizadores, materiales electrónicos, ópticos, entre otros. El presente estudio trata sobre la formación y estudio de recubrimientos de óxidos de vanadio sobre un sustrato de vidrio, que se obtuvieron mediante la ablación láser de un blanco de vanadio metálico de alta pureza. Las muestras obtenidas presentaron una mezcla de óxidos de vanadio, identificando mediante las técnicas de espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, las fases de dióxido de vanadio, pentóxido de vanadio y posiblemente nanotubos de óxido de vanadio. Al observar las muestras mediante microscopía óptica y electrónica de barrido se presentaron agujas y barras, además que el recubrimiento no era uniforme en todo el sustrato. La transmitancia de la radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible (200 - 800 nm) de las muestras se modificó y al calcular el ancho de banda prohibida se encontraron dos valores correspondientes a lo reportado para el sustrato (vidrio) y para pentóxido de vanadio, confirmando la presencia de este óxido y la discontinuidad del recubrimiento. Es posible mejorar las condiciones de formación de los materiales presentados para aplicaciones específicas con la ventaja que la ablación láser permite emplear una variedad de materiales como blancos.

Abstract

The applications of vanadium oxides are wide, for example as catalysts, optoelectronics, or optical materials. This study describes the formation and characterization of vanadium oxides thin films over a glass substrate, formed by the laser ablation of a high purity vanadium metal target, resulting in the formation of thin films that of multiple vanadium oxides, identifying with the Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy vanadium pentoxide, vanadium dioxide, sodium vanadate and possibly vanadium oxide nanotubes. The results from the optical and scanning electron microscopes revealed the presence of needles and microneedles, also it was visible the discontinuity of the coating over the substrate. The transmittance of the electromagnetic radiation in the UV-Vis range (200 - 800 nm) was reduced. Calculating the band gap of the samples two values were found, that were characteristic of the substrate and vanadium pentoxide, confirming the presence of vanadium pentoxide and the discontinuity of the coating. The applications of the studied materials are wide, and with the correct selection of parameters for the laser ablation, it's possible the formation of materials for specific applications, being that an advantage of this technique, having the materials here described a promising field of applications.

Índice general

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	v
Índice general	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiii
1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del problema	1
1.2. Justificación	2
2. Antecedentes	3
2.1. Métodos de formación de películas delgadas	3
2.1.1. Depósito por láser pulsado	4
2.2. Materiales termocrómicos	7
2.3. Óxidos de vanadio	7
2.3.1. Dióxido de vanadio	8
2.3.2. Pentóxido de vanadio	9
2.3.3. Nanotubos de óxido de vanadio	10
2.4. Nanomateriales	10
2.4.1. Caracterización de materiales	10
3. Hipótesis	13

4. Objetivos	15
4.1. Objetivo general	15
4.2. Objetivos particulares	15
5. Materiales y métodos	17
5.1. Formación de películas delgadas de óxido de vanadio	17
5.2. Caracterización fisicoquímica de los materiales	19
6. Resultados y discusión	21
6.1. Microscopía óptica	22
6.2. Microscopía electrónica de barrido	24
6.3. Espectroscopía Raman	27
6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	32
6.5. Espectroscopía ultravioleta y visible	36
6.5.1. Transmitancia	36
6.5.2. Absorbancia	37
6.5.3. Reflectancia difusa	38
6.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia	41
7. Conclusiones	45
Bibliografía	57
Apéndice A. Microscopía electrónica de barrido	59
Apéndice B. Espectroscopía Raman	61
Apéndice C. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	63
Apéndice D. Espectroscopía ultravioleta-visible	65
D.1. Método de Tauc	66
D.2. Función de Kubelka Munk	67
Apéndice E. Espectroscopía de fotoluminiscencia	69
Apéndice F. Pruebas térmicas	71

Índice de figuras

2.1. Diagrama esquemático del método de ablación láser [43].	6
2.2. Proceso de formación de un plasma mediante ablación láser.	6
2.3. Diagrama de fases para el sistema V-O [15].	8
2.4. Estructura cristalina ortorrómbica del pentóxido de vanadio.	9
5.1. Procedimiento seguido para la formación de películas delgadas de óxido de vanadio.	18
6.1. Fotografías de las muestras obtenidas a) VO1, b) VO2 y c) VO3.	21
6.2. Micrografías ópticas para la muestra VO1 a distintas magnificaciones a) X10, b) X50 y c) X100.	22
6.3. Micrografías ópticas para la muestra VO2 a distintas magnificaciones a) X10, b) X50 y c) X100.	23
6.4. Micrografías ópticas para la muestra VO3 a distintas magnificaciones a) X10, b) X50 y c) X100.	23
6.5. Micrografías electrónicas de la película VO1 a distintas magnificaciones a) X100, b) X200, c) X1000 y d) X5000.	24
6.6. Micrografías electrónicas para la película VO2 a distintas magnificaciones a) X100, b) X500, c) X1000 y d) X5000.	25
6.7. Micrografías electrónicas de la película VO3 a distintas magnificaciones a) X100, b) X500, c) X1000 y d) X10000.	26
6.8. Espectro Raman para dos puntos de la película VO1	27
6.9. Espectro Raman para dos puntos de la película VO2	28
6.10. Espectro Raman para dos puntos de la película VO3	29
6.11. Espectro XPS de baja resolución representativo de los recubrimientos obtenidos de óxido de vanadio.	32

6.12. Espectro <i>XPS</i> de la muestra VO1 en el punto a) A y b) B.	34
6.13. Espectro <i>XPS</i> de la muestra VO2 en el punto a) A y b) B.	34
6.14. Espectro <i>XPS</i> de la muestra VO3 en el punto a) A y b) B.	35
6.15. Espectro de transmitancia UV-Vis para las muestras VO1, VO2 y VO3.	36
6.16. Espectro de absorbancia para las muestras VO1, VO2 y VO3.	37
6.17. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para las muestras VO1, VO2 y VO3.	39
6.18. Gráficos de Tauc para la función Kubelka-Munk de la muestra VO1 a) comparación entre un gráfico de transición directa e indirecta, b) extrapolación de valores para una transición indirecta y c) extrapolación de valores para una transición directa.	40
6.19. Espectros de fotoluminiscencia para las muestras VO1, VO2, VO3 y el sustrato excitadas a distintas longitudes de onda a) 280 nm, b) 300 nm, c) 320 nm y d) 500 nm.	41
6.20. Diagrama esquemático del modelo de Wang para la excitación del pentóxido de vanadio y su posterior fotoluminiscencia [113].	43
A.1. Diagrama esquemático del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [117].	60
B.1. Fundamentos de la espectroscopía Raman: instrumentación y señales obtenidas.	62
C.1. Diagrama simplificado de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	64
C.2. Espectro <i>XPS</i> de baja resolución realizado para las películas de óxido de vanadio.	64
D.1. Diagrama esquemático para un espectrofotómetro ultravioleta-visible de haz simple [76].	66
D.2. Gráfico de Tauc obtenido a partir del espectro de transmitancia de la muestra VO2.	67
D.3. Gráfico de Tauc empleando la función de Kubelka Munk.	68
E.1. Diagrama simplificado del principio de la espectroscopía de fotoluminiscencia.	69
F.1. Transmitancia del infrarrojo durante un ciclo de calentamiento para un sustrato de cuarzo recubierto con dióxido de vanadio. Gráfico por Soltani, 2015 [57].	71

F.2. Espectro de transmitancia obtenido para un ciclo de calentamiento de las muestras VO1, VO2 y el sustrato.	72
F.3. Espectro de transmitancia obtenido para un ciclo de calentamiento de las muestras VO1, VO2 y el sustrato iniciando el barrido en 800 nm.	73

Índice de tablas

2.1. Comparación de los métodos de formación de películas	5
5.1. Parámetros de síntesis para las tres películas obtenidas por ablación láser. . .	17
6.1. Modos Raman y atribución de fonones para diversos óxidos de vanadio [82, 84–95, 92].	30
6.2. Tabla con valores experimentales obtenidos y reportados para dos estados de oxidación de vanadio [82].	33
6.3. Valores de ancho de banda obtenidos a partir de los espectros de transmitancia UV vis para las tres muestras y el sustrato.	38
6.4. Valores de ancho de banda obtenidos a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para las muestras VO1, VO2 y VO3.	40
6.5. Valores de emisión obtenidos de los espectros de fotoluminiscencia para las muestras VO1, VO2, VO3 y el sustrato.	42
6.6. Comparación entre valores de ancho de banda estimados por reflectancia difusa con valores de emisión de fotoluminiscencia	42
6.7. Comparación entre el modelo de Wang propuesto para migración de electrones en V ₂ O ₅ y valores de emisión obtenidos por fotoluminiscencia. . .	43

Introducción

En comparación a las edificaciones de baja altura, las de gran altura (20 pisos o más) emplean una mayor cantidad de energía y se asocian a un desequilibrio ambiental, consumiendo 2.5 veces más electricidad por metro cuadrado que una edificación baja (6 pisos o menos) [1, 2]. Esto debido en parte a la cantidad y tiempo de exposición a la luz solar que reciben los pisos superiores, siendo necesario controlar la temperatura al interior empleando ventilación o sistemas de aire acondicionado, el cual se ha reportado que en un edificio consume aproximadamente el 40% de la energía total empleada [3]. Se utilizan sistemas de refrigeración para mantener el confort térmico al interior del edificio, el cual se define como la sensación de satisfacción por las condiciones térmicas del entorno [4]. Esto se consigue expulsando calor al ambiente (enfriamiento) o incorporando calor (calentamiento). Por lo que si se reduce la carga térmica (definida como la cantidad de calor que debe ser retirada para reducir o mantener la temperatura deseada [5]) implicaría una reducción en el consumo energético de los sistemas de refrigeración. La importancia de reducir la cantidad de energía eléctrica empleada en los edificios es debido al empleo de combustibles fósiles para su producción, datos del *Global Electricity Review 2021* muestran que en 2020, el 75% de la electricidad en México provino de combustibles fósiles [6], lo que se traduce en emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), de manera que el reducir el gasto eléctrico se reflejaría en una menor emisión de GEI.

1.1. Planteamiento del problema

Las ventanas son elementos en la arquitectura que cumplen múltiples funciones, como iluminación natural, ventilación, vista exterior y son utilizadas en edificaciones altas como

rascacielos, pero en términos energéticos son ineficientes. Experimentan transferencia de calor por conducción, convección y radiación, específicamente la radiación solar de onda corta (RSOC) contribuye en el flujo de calor de un edificio [7]. Las longitudes de onda que comprende la RSOC son de 300-3000 nm [8], que es una fracción de radiación ultravioleta cercana (300-400 nm), el espectro visible (400-800 nm), el infrarrojo cercano (800-2500 nm) y una parte del infrarrojo medio (2500-25000 nm) [9–11]. De manera que si se reduce la radiación solar que atraviesa las ventanas se reduciría la carga térmica y por ende, el consumo eléctrico de los sistemas de refrigeración.

1.2. Justificación

Una solución para disminuir la irradiación solar al interior de edificaciones altas es el empleo de dispositivos de sombra como persianas, que son objetos estáticos debido a que no cambian sus propiedades con un estímulo externo, lo que presenta un problema en edificios con un gran número de ventanas para controlar el paso de luz solar por el gran número de dispositivos los cuales se tendría que controlar a lo largo del día. Otra alternativa es modificar las ventanas mediante recubrimientos con materiales que modifican sus propiedades ópticas con un estímulo ambiental o que el usuario puede accionar, conocidos como materiales cromogénicos [12]. Entre las múltiples técnicas para la formación de películas delgadas destaca la técnica de depósito por láser pulsado (*PLD* por sus siglas en inglés), que permite depositar un gran número de materiales, conservar la composición química en la formación del recubrimiento, controlar el espesor del mismo, además de que ha sido empleada para depositar recubrimientos ópticos [13]. Dentro de los materiales cromogénicos existe una subcategoría en función del fenómeno por el cual ocurre el cambio óptico; los materiales termocrómicos reflejan un cambio en sus propiedades debido al cambio de temperatura, siendo un acercamiento pasivo ya que el usuario no determina el cambio en el material sino la temperatura del ambiente [14]. El dióxido de vanadio (VO_2) y el pentóxido de vanadio (V_2O_5) son materiales cromogénicos ampliamente estudiados debido a su respuesta óptica ante estímulos externos como la radiación electromagnética, carga eléctrica o temperatura, siendo aptos para su aplicación en la optoelectrónica y en ventanas inteligentes para el ahorro de energía [15]. La aplicación en ventanas compite con otras propuestas como recubrimientos estáticos de protección solar y sistemas fijos de sombra, pero los materiales cromogénicos destacan en la propiedad de responder a las condiciones ambientales, adaptándose a las condiciones del entorno.

Antecedentes

La ganancia térmica debido a la irradiación solar es deseada en temporadas frías pero en temporadas de calor se busca reducirla, además que comprende una parte significativa de la ganancia térmica total en un espacio interior [16]. Buscando resolver esta problemática, se han aplicado tecnologías a las ventanas de los edificios, como recubrimientos en forma de película delgada, así como ventanas dinámicas que modifican sus propiedades a causa de un estímulo, las cuales se definen como ventanas inteligentes [12]. Estos sistemas responden a un cambio de energía eléctrica, química, térmica o mecánica a través de un cambio espontáneo a nivel molecular reversible, cuya consecuencia es la modificación de propiedades ópticas (material cromogénico), una reacción química (materiales fotocatalíticos) o generación de energía (materiales fotovoltaicos) [17].

2.1. Métodos de formación de películas delgadas

Es posible modificar la transferencia de calor en las ventanas adicionando un recubrimiento en la superficie del vidrio, cambiando sus propiedades ópticas. En el mercado existen distintas opciones de recubrimientos para el ahorro de energía: recubrimientos de baja emisividad (Low-E), micropersianas, recubrimientos dieléctrico/metal/dieléctrico (DMD) y los dispositivos reflectantes conmutables que incluyen a las ventanas electrocromáticas, gasocromáticas, recubrimientos de cristal líquido, dispositivos de partículas suspendidas y ventanas termocromáticas [18].

Un recubrimiento se define como una capa de cierta composición química localizada en una o ambas partes de un sustrato -el sustrato es el objeto sobre el cual se forma el recubrimiento- obteniéndose así una estructura compuesta de mínimo dos materiales [19].

Una película delgada es un recubrimiento el cual tiene un espesor de menor magnitud al sustrato, por lo general se entiende que deben tener un grosor menor o igual a un micrómetro o una millonésima parte de un metro ($1\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\text{m}$) [20].

Los métodos de formación de películas delgadas son muy diversos y se pueden clasificar en dos grupos: físicos y químicos. El primer grupo engloba la evaporación térmica, magnetron *sputtering* y depósito por láser pulsado. En los métodos químicos encontramos la polimerización y depósito de solución química. Una comparación de algunas técnicas de fabricación de películas se presenta en la [Tabla 2.1](#).

Las técnicas de depósito físico en fase vapor (*PVD* por sus siglas en inglés) aquí mencionadas tienen un factor común, la necesidad de emplear un sistema de vacío, el cual eleva los costos, siendo una desventaja general al necesitar una bomba de vacío, mantenimiento periódico del equipo y el costo por emplear electricidad [38, 39] y la tasa de depósito depende de un factor físico controlable como lo es la fluencia láser o corriente eléctrica; destaca la ablación láser por el control en parámetros como la composición química del recubrimiento, control en el espesor, versatilidad para depositar una gran cantidad de materiales, la posibilidad de combinarla con otros métodos de depósito como evaporación térmica o *magnetron sputtering*, así como la obtención de estructuras cristalinas sin un tratamiento posterior [31].

2.1.1. Depósito por láser pulsado

La formación de películas delgadas por esta técnica emplea pulsos láser de alta densidad de potencia ($\sim 10^7 - 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$) y periodos de tiempo cortos ($1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-15} \text{ s}$), los cuales son enfocados mediante una lente para ablacionar la superficie de un blanco sólido, el cual es la fuente de material para la formación de una película delgada. A excepción de la fuente de pulsos láser, todos los componentes están dentro de una cámara de vacío y las especies del plasma se condensan en un sustrato, obteniendo la película delgada, [Figura 2.1](#) [40]. Esta técnica se basa en la interacción de los fotones con el material del blanco; para remover un átomo de la superficie es necesario suministrar una energía mayor a la energía de enlace del átomo. La energía que es absorbida por el material depende de la fluencia láser que es la energía por unidad de área [41]. La radiación del haz penetra el blanco y comienza a excitar a los electrones, esta energía pasa a la red atómica en forma de energía térmica, química y mecánica que conlleva a la ablación de los constituyentes del sustrato y formación del plasma. El material ablacionado se propaga en la cámara como una pluma de plasma del material compuesta de electrones, átomos, moléculas, iones y clústers ([Figura 2.2](#)), los cuales

Tabla 2.1 Comparación de los métodos de formación de películas

Método	Principio de formación de película	Ventajas	Desventajas	Ref.
Depósito físico en fase vapor PVD				
Evaporación térmica	Se calienta el material mediante resistencia eléctrica el cual se condensa sobre el sustrato a menor temperatura y cambia su morfología. Requiere alto vacío (Presión $< 10^{-2} Pa$).	Puede ser asistido por plasma o microondas para modificar la tasa de depósito. Tasa de depósito efectiva de $2 \mu m min^{-1}$.	Puede ocurrir una reacción entre el crisol y el material, el material se puede oxidar, se puede contaminar el crisol.	[21–23]
<i>Sputtering</i>	Bombardea el blanco con iones positivos de un gas inerte generados por corriente continua (CC) o radiofrecuencia (RF). Rango de presión 0.1-10 Pa, área 0.3-0.85 cm ²	Los átomos pulverizados tienen mayor energía que los evaporados, resultando en películas de mayor densidad, adhesión superior al sustrato y formación de estructuras cristalinas.	Limitado por eficiencias bajas de ionización en el plasma, tasa de depósito por lo general menor a la evaporación térmica o por haz de electrones. Requiere un gas inerte (argón es el más empleado).	[21–24]
Magnetron <i>sputtering</i>	Usa imanes permanentes en el blanco aumentando la densidad de corriente de iones en una región específica. Densidades de potencia (1 – 36 W cm ⁻²). Rango de presión 0.1 – 2 Pa, área 0.6 m ² .	Elevadas áreas y tasas de depósito, bajo calentamiento del sustrato, recubrimientos con microestructuras uniformes	Dificultades para pulverizar blancos ferromagnéticos, por lo general trabaja con gases inertes; el más utilizado es argón.	[25, 26, 27, 28, 29]
Ablación láser	Emplea láseres de gran potencia ($10^{12} W cm^{-2}$) y pulsos cortos (ns-fs), eleva la temperatura del blanco a miles de grados centígrados. Rango de presión $10^{-2} - 10^{-6} Pa$, área 0.5-5 mm ²	Conservación de la composición química, puede promover reacciones químicas, emplea atmósfera inerte o reactiva, permite crecer películas multicomponentes, control del espesor con precisión	El área de depósito es menor en comparación a <i>sputtering</i> , presencia de partículas de tamaño micrométrico en la película.	[30, 31, 22, 32]
Métodos químicos				
Depósito químico en fase vapor CVD	Los precursores para formar la película inciden sobre el sustrato calentado y reaccionan para producir el depósito esperado.	Requiere aparatos simples, excelente uniformidad, alta densidad, altas tasas de depósito, posibilidad de aplicación a gran escala.	Se emplean procesos de activación complementarios como microondas, plasma o luz para reducir la temperatura del depósito.	[22, 23]
Depósito de solución química	Es cualquier técnica donde se emplea un precursor químico disuelto en un solvente que al depositarse sobre un sustrato y evaporarse se forma el material de interés. Métodos de depósito: inmersión, centrifugado y pulverizado.	Bajo costo, no necesita vacío, escalable a nivel industrial. El método sol-gel permite la síntesis de material nanodimensionado controlando tamaño de partícula, morfología, orientación y estructura cristalina.	Método y precursores de baja energía, desecado del gel, reducción de volumen en la gelación y formación de una gran cantidad de poros.	[33–37]

alcanzan la superficie del sustrato y se depositan sobre la superficie del sustrato, obteniendo una película [42].

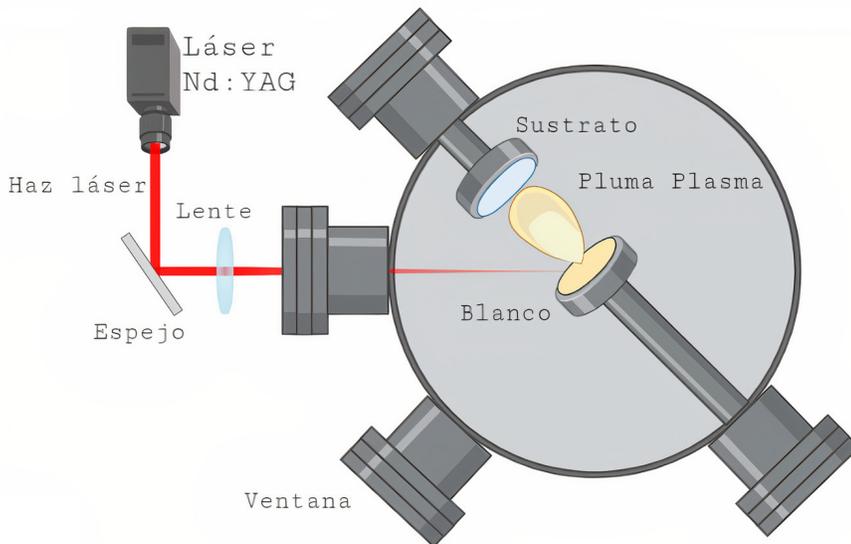


Figura 2.1 Diagrama esquemático del método de ablación láser [43].

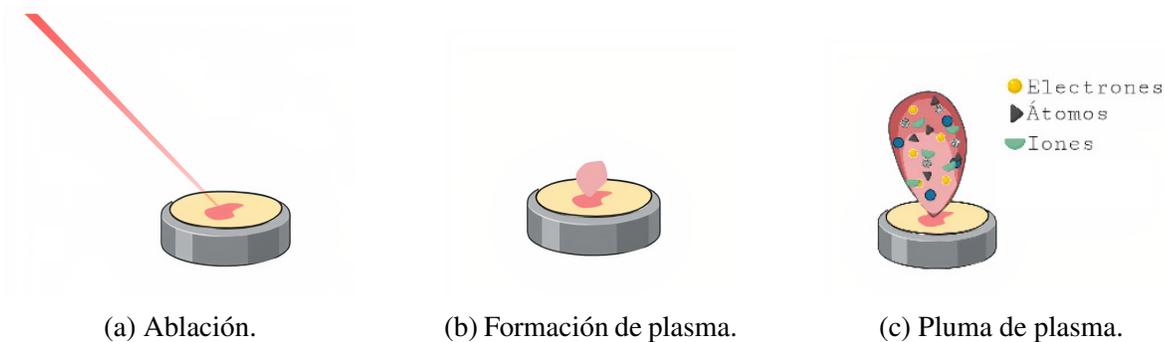


Figura 2.2 Proceso de formación de un plasma mediante ablación láser.

Se considera como una técnica de alta energía debido a la temperatura que alcanza la superficie del blanco $\sim 10^5 K$, el campo eléctrico $\sim 10^5 Vcm^{-1}$ y la energía de los iones en el plasma es $\sim 1 - 100 eV$. La condensación del material ablatado involucra elevadas tasas de enfriamiento del orden de $10^{13} Ks^{-1}$, las cuales tienen el potencial de inducir metaestabilidad en el sistema, formación de fases metaestables y microestructuras novedosas [44].

Se ha reportado la obtención de *nanorods* de óxido de zinc (ZnO), de óxido de tungsteno (WO_x) y nanoestructuras compuestas de nanopartículas de óxidos metálicos (ZnO, TiO_2 ,

SnO_2 y MoO_3) [45–47] mediante ablación láser, la cual es una técnica muy versátil para la formación de materiales nanoestructurados, y que permite también la combinación con otras técnicas, como *sputtering* para la formación de películas delgadas multicomponentes [48].

El empleo de la ablación láser para el depósito de materiales termocrómicos como el dióxido de vanadio (VO_2) ya se ha reportado [49, 50].

2.2. Materiales termocrómicos

Dentro del campo de los materiales cromogénicos existen distintas estrategias o enfoques para la fabricación de ventanas inteligentes: gasocrómicas, electrocrómicas, fotocromáticas y termocrómicas. Siendo las primeras dos tecnologías activas de recubrimientos ya que el usuario adecúa el recubrimiento a sus necesidades, eligiendo en qué momento desea el cambio en las propiedades ópticas. Las tecnologías foto y termocrómicas son pasivas; responden a cambios en el entorno en tiempo real sin la necesidad de emplear energía adicional para funcionar [14, 51]. Los materiales termocrómicos en específico presentan una modificación de sus propiedades ópticas debido a cambios de temperatura del ambiente; absorben calor lo que conlleva a una reacción química o cambio de fase. A diferencia de las tecnologías gasocrómicas y electrocrómicas, los materiales termocrómicos únicamente requieren la energía del ambiente en forma de calor para que ocurra el cambio de fase. Una primera propuesta para vidrios termocrómicos fue emplear una película delgada de dióxido de vanadio (VO_2) gracias a su transición de fase de semiconductor a metal [52].

2.3. Óxidos de vanadio

El vanadio es un metal de transición, con número atómico 23, de color grisáceo, resistente a la corrosión y existe en múltiples estados de oxidación: +3, +4 y +5 [53].

Los óxidos de vanadio son un grupo de materiales de importancia debido a su gran variedad de estructuras cristalinas y propiedades fisicoquímicas, derivado de sus múltiples estados de oxidación. Presentan propiedades metálicas, semiconductoras y aislantes, razón por la cual se emplean en múltiples aplicaciones tecnológicas. Aunado a esta propiedad, los óxidos de vanadio tienen aplicaciones de almacenamiento de energía y se ha reportado la formación de nanotubos de óxido de vanadio los cuales tienen propiedades como catalizador al tener tres áreas de contacto: superficie exterior, interior y extremos del tubo [54]. El

diagrama de fase para los distintos óxidos de vanadio (Figura 2.3) muestra la cantidad de óxidos que puede formar, siendo de relevancia para el presente estudio el pentóxido de vanadio y el dióxido de vanadio al ser materiales cromogénicos. [55].

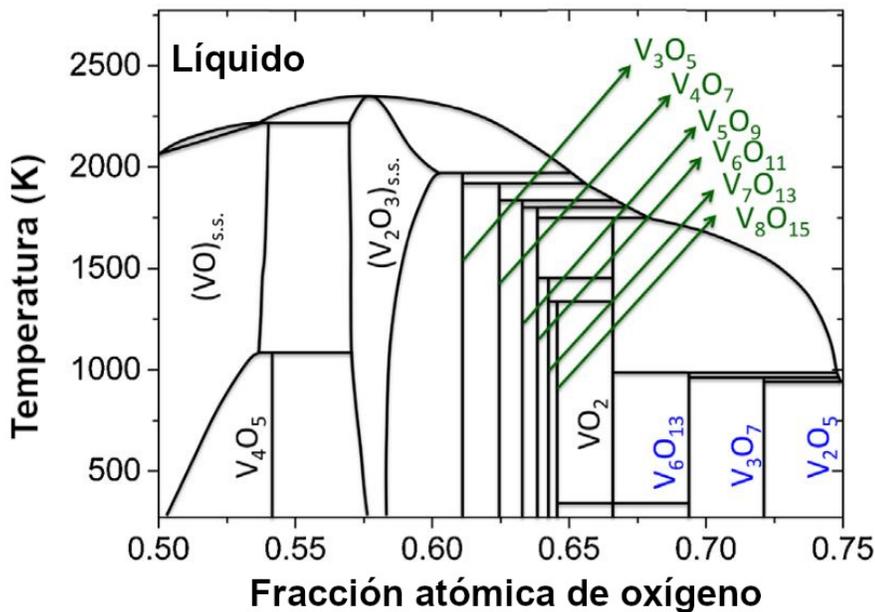


Figura 2.3 Diagrama de fases para el sistema V-O [15].

2.3.1. Dióxido de vanadio

El emplear VO_2 como material termocrómico ya ha sido propuesto debido a su temperatura de transición de fase de 68°C , la cual permite la modulación de la luz incidente, disminuyendo la transmitancia de la radiación infrarroja [56]. Esta transición es rápida, reversible, sólido a sólido y es acompañada por un cambio estructural de la fase cristalina monoclinica con un grupo de simetría $P_{21/c}$, a la fase tetragonal tipo rutilo, así como una modificación a las propiedades eléctricas y ópticas. A altas temperaturas (fase tetragonal) la resistividad eléctrica del material decrece hasta tres órdenes de magnitud, así como la transmitancia de longitudes de onda que corresponden al infrarrojo, disminución que se ha reportado por debajo del 20% [57]. Cuando está en la fase monoclinica, se encuentra en un estado semiconductor debido a que la banda $3d$ se separa en dos bandas, una llena $d_{||}$ y una vacía $d_{||}^*$; la energía entre ambas (banda prohibida) es de 0.67 eV y al suministrar la energía suficiente cambia al estado metálico (fase cristalina tetragonal) [57]. El estado de las bandas corresponde al comportamiento de los semiconductores, donde la mayoría de los estados en

las bandas de menor energía están llenos de electrones (banda de valencia) mientras que los estados energéticos en las bandas de mayor energía están vacíos (banda de conducción). La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es la banda prohibida o *band gap* [58]. Múltiples estudios se han realizado para disminuir la temperatura de transición del material, dopando el VO₂ con molibdeno, tungsteno y boro, llegando hasta un mínimo de 28.1°C [59–62]. También se ha reportado el dopado de películas de VO₂ mediante ablación láser con Al³⁺ empleando un blanco de Al₂O₃, modificando el contenido de dopante cambiando el tiempo de ablación de los blancos de VO₂ y Al₂O₃ [63].

2.3.2. Pentóxido de vanadio

El pentóxido de vanadio cuando está en forma de polvo tiene un color entre amarillento y rojizo-café [53]. Tiene una fase cristalina ortorrómbica con un grupo de simetría P_{mmn}. Está compuesta por pirámides de base cuadrada de VO₅ las cuales comparten esquinas y aristas (Figura 2.4). Cada átomo de vanadio está unido a 6 átomos de oxígeno, 5 de manera covalente -formando la pirámide- y al oxígeno restante mediante un enlace de Van der Waals, de esta manera se forma una estructura de capas.

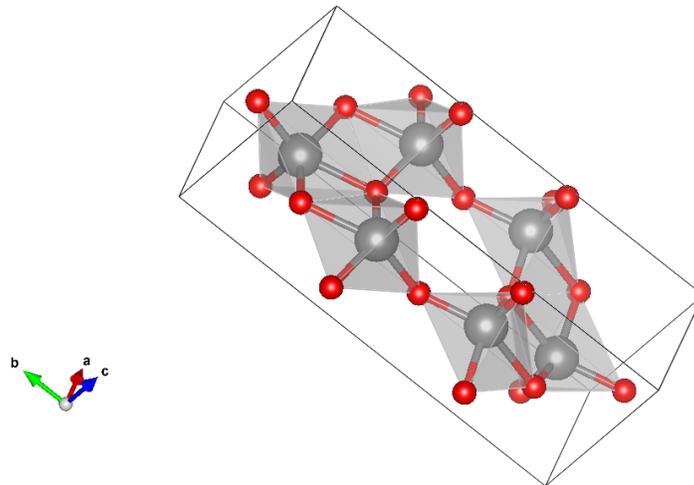


Figura 2.4 Estructura cristalina ortorrómbica del pentóxido de vanadio.

El ancho de banda óptico de este material es sensible a la técnica de síntesis y a los distintos parámetros que controlan la química de coordinación a la nanoescala. Para películas delgadas obtenidas por ablación láser se ha reportado valores de ancho de banda entre 2.12-2.47 eV, dependiendo de las condiciones del depósito [64]. Se ha estudiado nanoestructuras

de V_2O_5 por su estabilidad química y térmica, además de la variedad de aplicaciones como en celdas solares, sensores de gas, dispositivos electrónicos, catálisis, entre otras más [65].

2.3.3. Nanotubos de óxido de vanadio

Se ha reportado la obtención de estas nanoestructuras al fabricar películas delgadas de V_2O_5 , este material está compuesto de capas de óxido de vanadio (V_XO_Y) y se propone una estructura cristalina de V_7O_{16} triclínica [66]. La aplicación de los nanotubos es en catálisis, intercalamiento de litio en baterías (almacenamiento de energía), sensores de humedad e interruptores ópticos [67, 68].

2.4. Nanomateriales

Un nanomaterial se define como aquel que tiene dimensiones en el rango de 1-100 nm, o al menos una de sus dimensiones en ese rango [69]. La razón detrás del límite de 100 nm es la aparición de efectos cuánticos y el aumento de la relación área superficial-volumen [70]. Las propiedades electrónicas de los materiales depende de su tamaño, por ejemplo para nanomateriales semiconductores, su ancho de banda prohibida (E_g) es dependiente de su tamaño y forma [71]. La clasificación de los nanomateriales se puede hacer con distintos criterios, como su dimensión, morfología, estado y composición química. La clasificación por dimensión se refiere al número de dimensiones que se encuentren en la escala de 1-100 nm. Los nanomateriales 0D tienen todas sus dimensiones menores o iguales a 100 nm y encontramos a las nanoesferas, puntos cuánticos y nanopartículas. Aquellos materiales con 1 dimensión fuera la nanoescala son 1D, ejemplo son nanoagujas o nanotubos con dimensiones en los ejes xy menores a 100 nm. Los nanomateriales 2D tienen 2 dimensiones fuera de la nanoescala, un ejemplo es las nanopelículas que únicamente tienen un espesor menor a 100 nm [72]. La morfología de los nanomateriales incluye su esfericidad o planaridad. Por su uniformidad se clasifican en isométricos y no homogéneos o dispersos y aglomerados [73]. Basados en la composición química, los nanomateriales pueden entrar en cuatro categorías, inorgánicos, basados en carbono y compuestos [74].

2.4.1. Caracterización de materiales

Es imperativo el análisis de cualquier material para determinar sus propiedades y en consecuencia, dictar un uso específico del material, para ello la química analítica tiene un

papel fundamental. La química analítica engloba el análisis cuantitativo -indica la cantidad de cada sustancia en una muestra- así como el cualitativo -revela la identidad de los elementos en una muestra [75]. Las técnicas instrumentales se basan en la interacción del material con un estímulo (fotones o electrones) para estimular una respuesta medible [76]. Las técnicas instrumentales abarcan tanto a la caracterización como al análisis de materiales; se distingue una caracterización de un análisis ya que el primero determina propiedades del material para distinguirlo de los demás, siendo más limitada y el análisis es un conocimiento más amplio del material, por ejemplo una caracterización podría cuantificar la transmitancia de la luz de cierto material, mientras que analizar el material conllevaría a determinar las propiedades ópticas, determinar la influencia de la forma del material en estas propiedades e incluso determinar una relación entre las propiedades ópticas y la composición química de la muestra [77]. Enfocado a nanomateriales, el análisis y caracterización son necesarias para la investigación, estudios de calidad y desarrollo de los mismos. Siendo que al reducir la escala métrica ocurre un cambio en ciertas propiedades, además de que es necesario determinar posibles daños al ambiente o seres vivos en base a las propiedades de estos, por lo que se ha visto un desarrollo acelerado en el análisis y caracterización de nanomateriales [78]. Las técnicas que se emplean para caracterizar y cuantificar nanomateriales por lo general se nombran por la abreviatura de su nombre en inglés e incluyen a la microscopía electrónica, microscopía de sonda de barrido como la microscopía de fuerza atómica (*AFM*), difracción de rayos X (*XRD*), difracción de neutrones, dispersión de rayos X, espectrometría de fluorescencia de rayos X (*XRF*), técnica de onda acústica, mediciones de ángulo de contacto y la espectroscopía [79], que se ocupa de la medición de los espectros producidos cuando radiación electromagnética interacciona con la muestra [80]. Ejemplos de espectroscopías son la ultravioleta-visible, de fotoluminiscencia, infrarroja, Raman y resonancia magnética nuclear [76]. Mediante el uso de estas técnicas es posible describir las propiedades morfológicas, estructurales, mecánicas así como químicas.

Hipótesis

El recubrimiento de un vidrio con una película delgada de óxido de vanadio (V_xO_y), formada a través de la técnica de ablación láser, será un posible candidato para su aplicación como regulador de luz, modificando sus propiedades ópticas y reduciendo la transmitancia del material.

Objetivos

4.1. Objetivo general

Obtener mediante ablación láser películas delgadas de óxido de vanadio V_xO_y sobre un sustrato de vidrio y determinar sus propiedades para su posible aplicación en dispositivos de confort térmico.

4.2. Objetivos particulares

1. Obtener el material semiconductor en forma de película delgada mediante ablación láser de un blanco de vanadio metálico (V).
2. Obtener información de las fases del material así como de la morfología empleando las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.
3. Determinar la interacción entre el material y la radiación electromagnética mediante la espectroscopía ultravioleta-visible, así como estimar el ancho de banda prohibida a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia.
4. Comparar el ancho de banda prohibida calculado por UV-Vis realizando un estudio de emisión fotoluminiscente al semiconductor.

Materiales y métodos

5.1. Formación de películas delgadas de óxido de vanadio

Se obtuvieron tres películas delgadas de óxido de vanadio (V_xO_y) el cual fue depositado mediante la ablación láser de un blanco de vanadio de alta pureza (99.99%) en forma de disco con un diámetro de 2.54 cm y 0.63 cm de espesor, se empleó un láser de Nd:YAG con emisión en 1064 nm, con una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de trabajo de 10 Hz. Mediante un sistema de dos bombas de vacío, una mecánica y una turbomolecular se hizo vacío llegando a la presión de 3×10^{-4} Torr, la distancia entre el blanco de vanadio y el sustrato de vidrio se mantuvo constante (5 cm). Después de formada las películas de vanadio se realizó un tratamiento térmico a 450°C por 3 horas en un horno abierto a la atmósfera para la obtención de óxidos de vanadio (Figura 5.1) [48]. Las 3 películas delgadas (VO1, VO2 y VO3) difieren únicamente en la fluencia láser empleada para cada muestra. Las condiciones empleadas para cada muestra se indican en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Parámetros de síntesis para las tres películas obtenidas por ablación láser.

Muestra	Energía (mJ)	Spot (mm)	Fluencia (J/cm^2)	Presión (Torr)	Tiempo(min)
VO1	65	0.52	30.6	3×10^{-4}	60
VO2	96	0.96	13.3	3×10^{-4}	60
VO3	33	0.78	7.3	3×10^{-4}	60

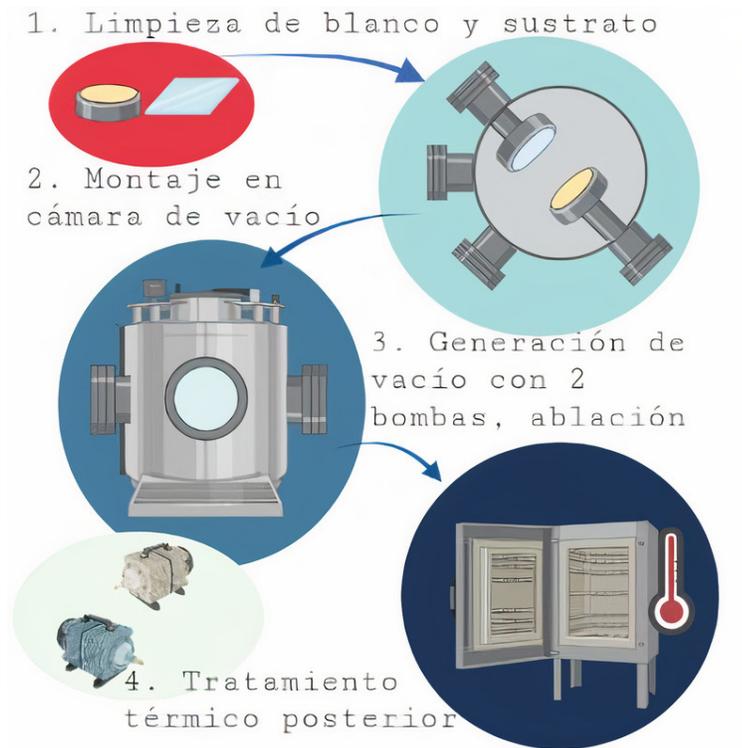


Figura 5.1 Procedimiento seguido para la formación de películas delgadas de óxido de vanadio.

5.2. Caracterización fisicoquímica de los materiales

La microestructura de las películas delgadas se analizó mediante espectroscopía Raman, midiendo dos puntos distintos de cada muestra con un Raman LabRam HR 800, equipado con un microscopio confocal Olympus BX40, utilizando el segundo armónico de un láser de Nd:YAG (532 nm). Se obtuvieron micrografías de la morfología de las tres muestras empleando un microscopio electrónico de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés) JEOL JSM 6510LV. Para determinar la composición química de la película se empleó espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (*XPS* por sus siglas en inglés) mediante un espectrómetro *XPS* K-alpha Thermo Scientific, nuevamente analizando dos puntos. A su vez se hicieron análisis de fotoluminiscencia mediante un espectrofluorómetro FluoroMax 4, Horiba Jobin Yvon que cuenta con una lámpara de xenón de 150 W, empleando cuatro longitudes de onda de excitación: 280, 300, 320 y 500 nm. El análisis de reflectancia difusa fue llevado a cabo con un espectrofotómetro Varian Cary 100 Conc UV-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa. Finalmente se cuantificó la transmitancia de las muestras mediante un espectrofotómetro UV-Vis Halo XB-10.

Resultados y discusión

Se obtuvieron tres películas de óxido de vanadio depositadas en un sustrato de vidrio que tienen las medidas estándar de un portaobjetos (75 X 25 X 1mm). Empleando un cortavidrio se obtuvieron dos muestras para cada película, donde una mitad se empleó para realizar las caracterizaciones Raman, *XPS*, *SEM* y fotoluminiscencia. La otra mitad se empleó para estudios de transmitancia del espectro ultravioleta visible. Las tres muestras VO1, VO2 y VO3 (Figura 6.1) presentaban una coloración entre amarillenta y café-rojizo, descripción cualitativa del pentóxido de vanadio, pero se requieren más pruebas para determinar la presencia de esta fase de óxido de vanadio.

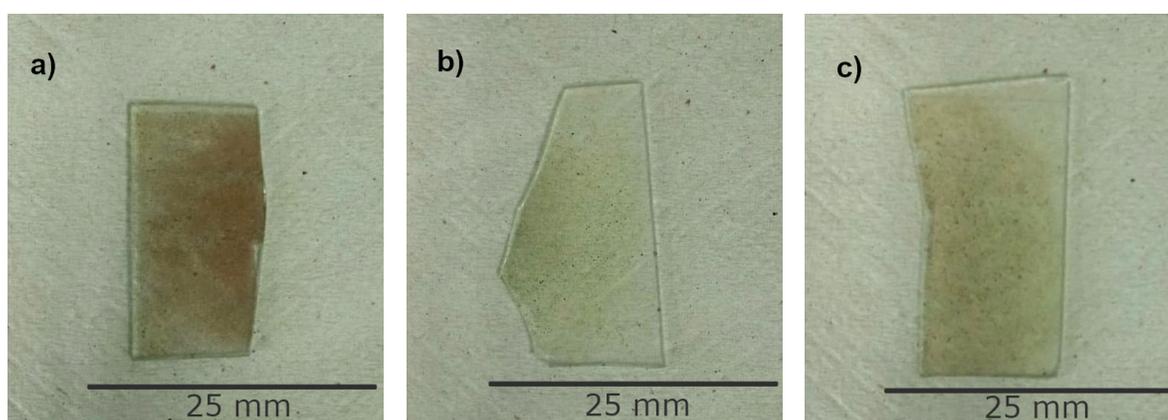


Figura 6.1 Fotografías de las muestras obtenidas a) VO1, b) VO2 y c) VO3.

6.1. Microscopía óptica

Para observar la superficie del recubrimiento se empleó un microscopio óptico, obteniendo imágenes del óxido de vanadio sobre el sustrato. Cada muestra (VO1-VO3) presentó una morfología distinta. La característica en común para las tres muestras es la discontinuidad del recubrimiento de óxido de vanadio. En cada micrografía óptica es posible apreciar el sustrato que se observa como el fondo oscuro, indicando que el recubrimiento uniforme de vanadio metálico reaccionó con el oxígeno, formándose en su lugar estructuras que contienen alguna fase de óxido de vanadio (Figura 6.2-6.4). La muestra VO1 presentó estructuras en forma de agujas aglomeradas entre sí (Figura 6.2).

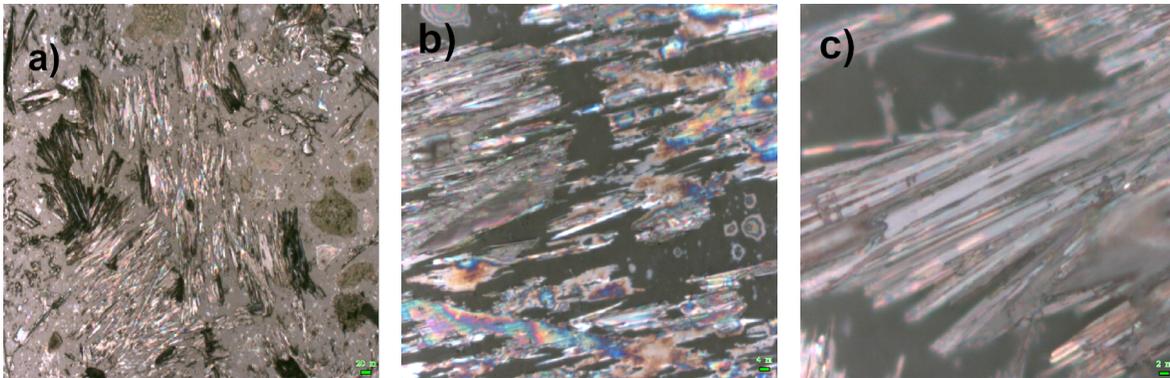


Figura 6.2 Micrografías ópticas para la muestra VO1 a distintas magnificaciones a) X10, b) X50 y c) X100.

La muestra VO2 presentó agujas las cuales no se encontraban aglomeradas como en la primer muestra, estas agujas son de un espesor uniforme y están dispersas en todas direcciones (Figura 6.3).

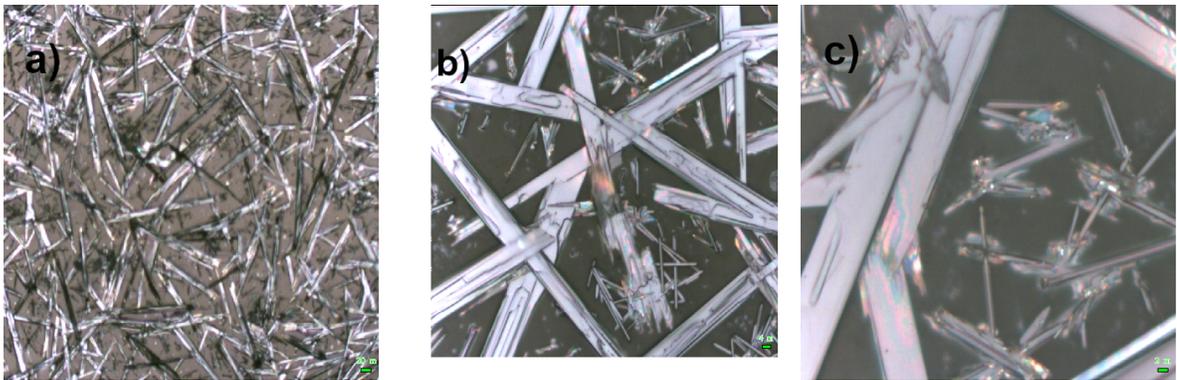


Figura 6.3 Micrografías ópticas para la muestra VO2 a distintas magnificaciones a) X10, b) X50 y c) X100.

En la muestra VO3 no se encontraron agujas, sino agrupamientos en forma de gotas, las cuales se presentan en distintos tamaños (Figura 6.4).

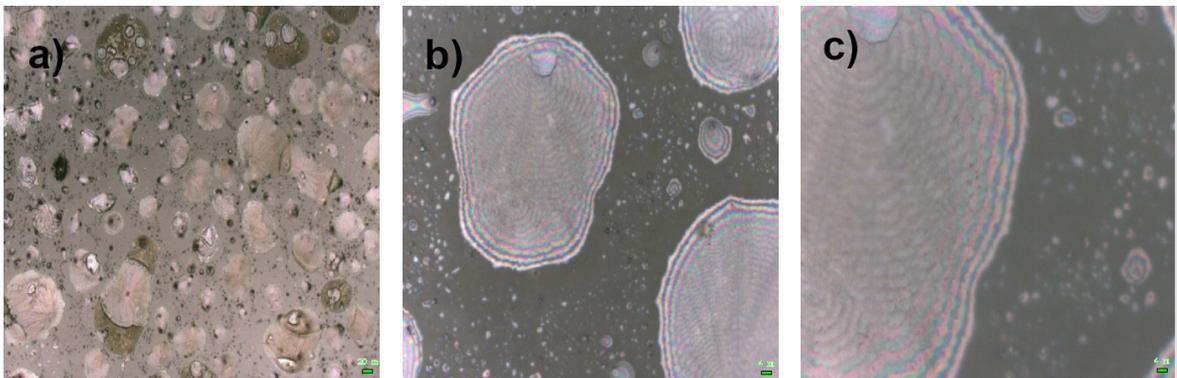


Figura 6.4 Micrografías ópticas para la muestra VO3 a distintas magnificaciones a) X10, b) X50 y c) X100.

6.2. Microscopía electrónica de barrido

Para profundizar en el estudio sobre la morfología del material obtenido, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido por su mayor resolución en comparación al microscopio óptico, observando relieves en la superficie de las tres muestras (Figura 6.5-6.7), donde destaca la formación de distintas estructuras para cada muestra, siendo que para cada película la única variable en la síntesis fue la fluencia láser. La muestra VO1 corrobora lo observado con el microscopio óptico, la cual presentó agujas aglomeradas de tamaño micrométrico (Figura 6.5).

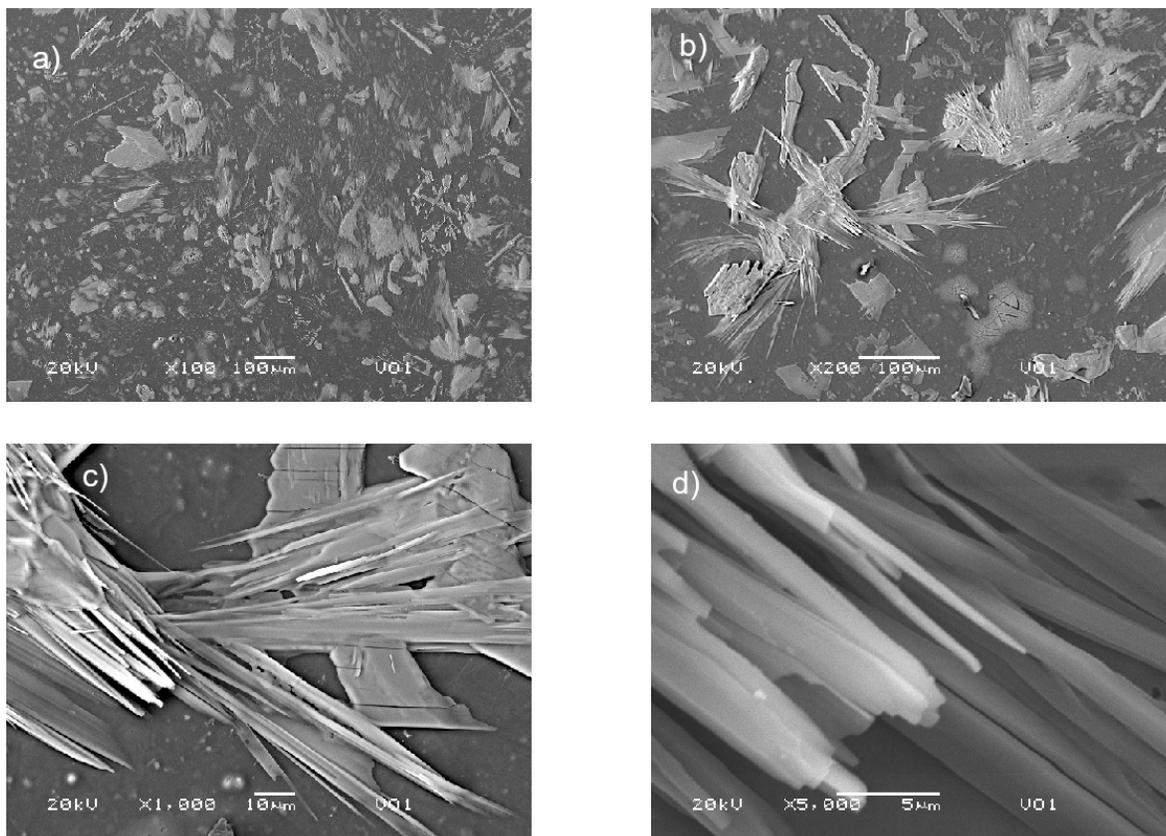


Figura 6.5 Micrografías electrónicas de la película VO1 a distintas magnificaciones a) X100, b) X200, c) X1000 y d) X5000.

La muestra VO₂ presentó agujas dispersas en toda la superficie (Figura 6.6). Al realizar un mayor acercamiento, se encuentran microbarras, morfología que no fue posible observar con el microscopio óptico.

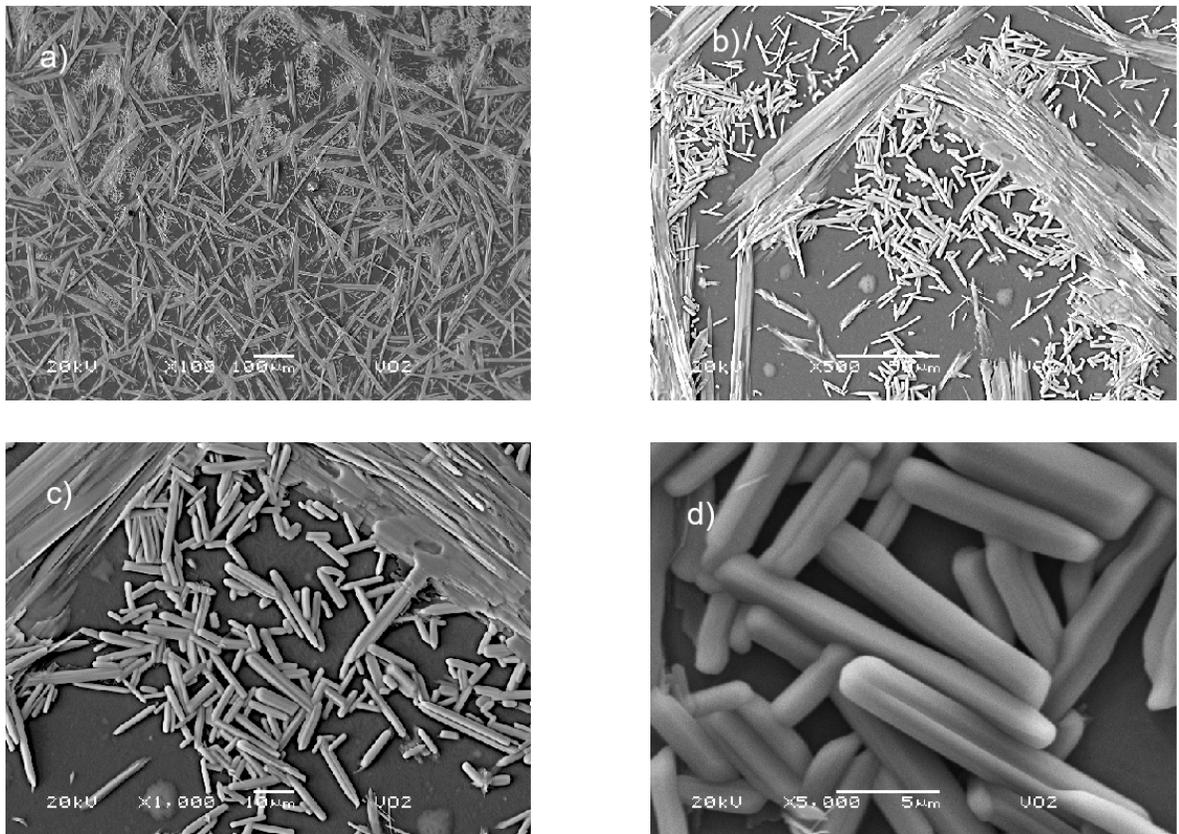


Figura 6.6 Micrografías electrónicas para la película VO₂ a distintas magnificaciones a) X100, b) X500, c) X1000 y d) X5000.

Para la muestra VO₃ se observan los aglomerados descritos en las micrografías ópticas (Figura 6.4), los cuales en un principio formaban un agrupamiento de gotas, pero al magnificar la imagen fue posible visualizar la presencia de agujas (Figura 6.7).

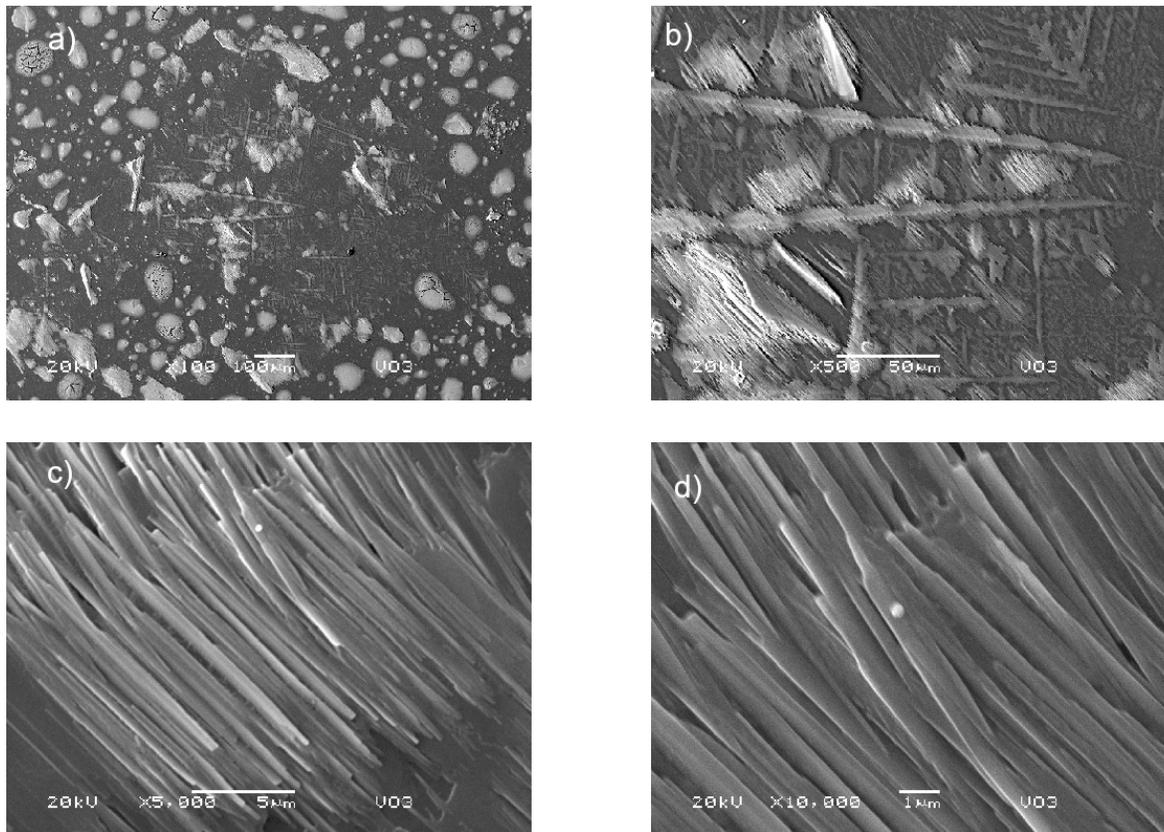


Figura 6.7 Micrografías electrónicas de la película VO₃ a distintas magnificaciones a) X100, b) X500, c) X1000 y d) X10000.

Además de la discontinuidad, las tres muestras comparten la formación de agujas, indicando alguna fase de óxido de vanadio en común para cada recubrimiento, así como la posible formación de nanotubos de óxido de vanadio debido a que se ha reportado en la literatura la morfología alargada en forma de agujas que es característica de los nanotubos de óxido de vanadio con un diámetro exterior en el rango de 15-100 nm [81]. Para futuros estudios será necesario el empleo de la microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) para analizar estas estructuras y determinar su diámetro. Para corroborar la presencia de fases de óxido de vanadio se debe realizar un análisis de la microestructura y composición química.

6.3. Espectroscopía Raman

Una vez que se describió cualitativamente el material formado por ablación láser, se empleó espectroscopía Raman para determinar las fases de vanadio presentes en los recubrimientos, evaluando dos puntos aleatorios para cada muestra (1 y 2). Para la muestra VO1 existe una similitud en los espectros para los dos puntos medidos (Figura 6.8). Se encontraron señales en las frecuencias 87, 112, 136, 196, 288, 320, 476 y 992 cm^{-1} que pueden ser atribuidas a modos vibracionales correspondientes a pentóxido de vanadio (V_2O_5), también se atribuyen señales a dióxido de vanadio (VO_2) en 223, 254 y 430 cm^{-1} , se encontraron señales que se atribuyen a nanotubos de óxido de vanadio (V_7O_{16}) en 170, 885, 912 y 944 cm^{-1} y señales para el vanadato de sodio (NaVO_3) a 429, 556, 731, 886, 909 y 943 cm^{-1} . Una comparativa completa entre las señales de las tres muestras y los modos Raman característicos para cada óxido de vanadio se presenta en la Tabla 6.1.

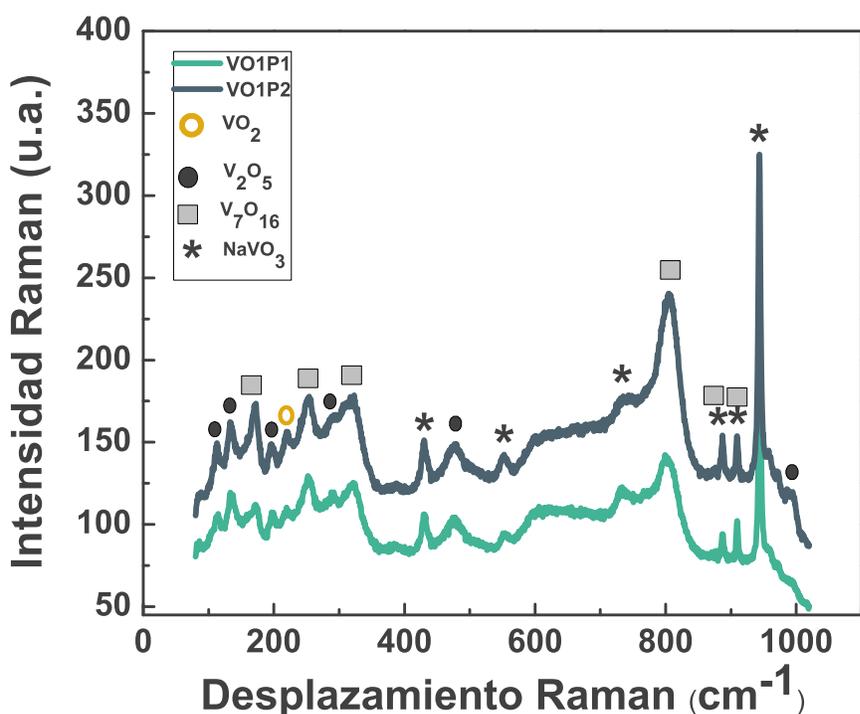


Figura 6.8 Espectro Raman para dos puntos de la película VO1

La muestra VO2 también presentó una similitud entre ambos puntos medidos (Figura 6.9). Se atribuyen señales de pentóxido de vanadio en 84, 110, 136, 192, 277, 304 y 480 cm^{-1} . Para el dióxido de vanadio se asignan las señales en 220, 255, 433, 594 y 672 cm^{-1} . Para nanotubos de vanadio se asignan las señales 160, 255 y 809 cm^{-1} y para vanadato de sodio dos señales en 429 y 731 cm^{-1} (Tabla 6.1).

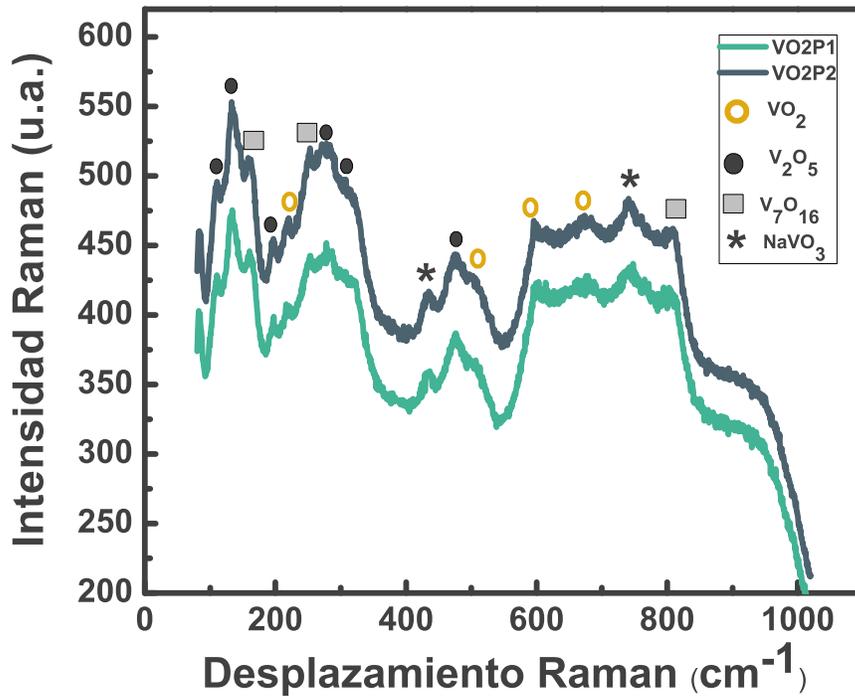


Figura 6.9 Espectro Raman para dos puntos de la película VO2

Para la muestra VO3 existe una diferencia en los espectros, lo que indica una diferencia en las fases presentes en el punto 1 y 2 que se midió (Figura 6.10). Las señales que se atribuyen a pentóxido de vanadio están ubicadas en las frecuencias 107, 137, 198, 282, 510 y 992 cm^{-1} , cabe mencionar que el pico en 510 cm^{-1} podría ser una señal de silicio que se combina con un pico indicativo de pentóxido de vanadio a 528 cm^{-1} . Para dióxido de vanadio se asignan las frecuencias 262, 344, 430, 603 y 668 cm^{-1} . Para nanotubos se asignan 170, 885, 916 y 940 cm^{-1} . Para vanadato de sodio se asignan 430, 635, 886, 916 y 954 cm^{-1} (Tabla 6.1).

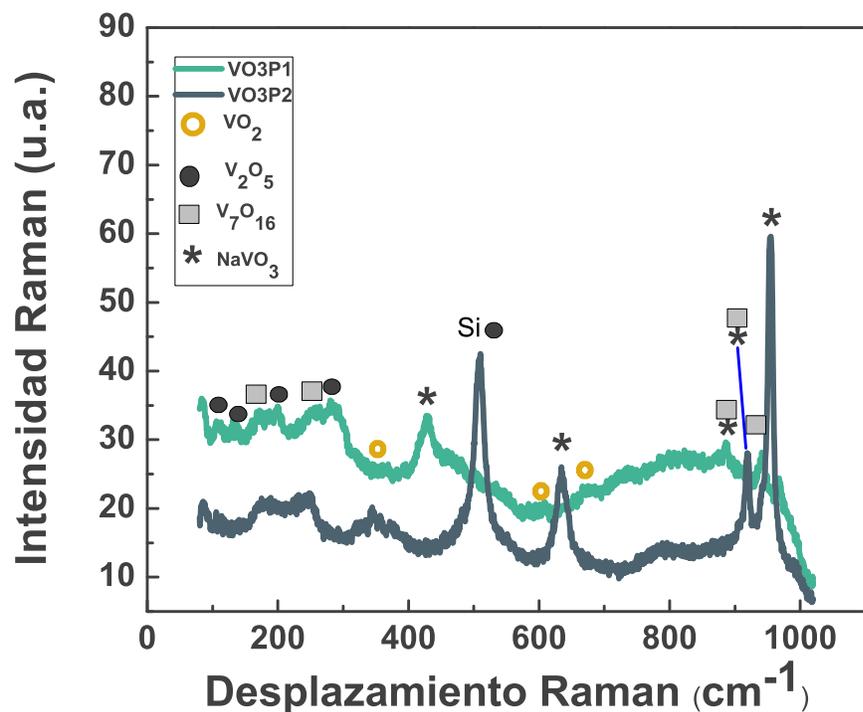


Figura 6.10 Espectro Raman para dos puntos de la película VO3

Para la asignación de señales de cada espectro se tomaron los valores encontrados en la literatura, los cuales se muestran en la Tabla 6.1, donde se observa la simetría de los modos vibracionales y la atribución en el movimiento de la red por el tipo de enlace. Para el dióxido de vanadio, el cual es un material termocrómico, por debajo de su temperatura de cambio de fase (T_m) se encuentra en la fase cristalina monoclinica y tiene 18 modos Raman con simetrías A_g y B_g . Los modos de baja frecuencia (195 y 223 cm^{-1}) se asocian a movimientos en la red cristalina relacionados a enlaces entre átomos de vanadio (V-V), los modos de mayores frecuencias están relacionados a enlaces entre vanadio y oxígeno (V-O) [82]. Para el

pentóxido de vanadio, que presenta una estructura cristalina compuesta por capas, los modos vibracionales de estas capas se asignan a las frecuencias 104, 146, y 198 cm^{-1} . Los modos restantes están relacionados a vibraciones internas de la red debidas a enlaces entre vanadio y oxígeno. La señal de alta frecuencia (996 cm^{-1}) corresponde al modo del oxígeno terminal. El modo de oxígeno doble coordinado ($\text{V}_2\text{-O}$) es resultado de los oxígenos compartidos en cada esquina de la pirámide de VO_5 . El modo de oxígeno triple coordinado es debido al oxígeno en la arista de la pirámide que es compartido por tres pirámides [83].

Tabla 6.1 Modos Raman y atribución de fonones para diversos óxidos de vanadio [82, 84–95, 92].

Muestras			Valores referencia							
VOM1	VOM2	VOM3	VO_2 cm^{-1}	V_2O_5 cm^{-1}	V_6O_{13} cm^{-1}	V_7O_{16} cm^{-1}	NaVO_3 cm^{-1}	Si	Atribución	Modo
112	110	107		104	94				$(\text{V}_2\text{O}_2)_n$	
136	136	137	139	146	137				$(\text{V}_2\text{O}_2)_n$	B_{2g}
170	160	170				165				
			195						V-V	A_g
196	192	198		198	188				$(\text{V}_2\text{O}_2)_n$	A_g
223	220		223						V-V	A_g
254	255	253				259				
288	277	282		285	275				V-O	B_{2g}
	304			300	305				$\text{V}_3\text{-O}$	B_{1g}
320						328				
		344	388							A_g
430	433	430					429			
476	480			483	475				$\text{V}_2\text{-O}$	A_g
	500		500							A_g
		510		528				520		
550							556			
	594	603	613							B_g
		635					633			
	672	668	661							B_g
734	737						731			
805	809					787				
885		885				881	886			
912		916				912	909			
		940				934			V-O	
944		954					943			
992			992	990					V=O	A_g

Cabe destacar que existen modos bastante cercanos respecto a su frecuencia para múltiples fases de los óxidos de vanadio, en específico V_6O_{13} comparte modos con V_2O_5 debido a su estructura semejante, ambas fases están compuestas por capas de VO_6 las cuales están unidas por enlaces intermoleculares, los nanotubos comparten modos con el vanadato de sodio al tener ambos el anión vanadato [86].

Para confirmar la presencia de nanotubos de óxido de vanadio, las muestras deben contener ambos estados de oxidación para el vanadio: V^{4+} y V^{5+} , que si bien la presencia de VO_2 y V_2O_5 significa que estos estados están presentes, es necesario confirmar su presencia con otra técnica de caracterización. Además las señales en 165, 250 y 910 cm^{-1} indican una estructura tubular en las muestras [92].

6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Mediante la técnica de caracterización *XPS* se realizó un análisis superficial de cada muestra (VO1-VO3) obteniendo la composición elemental y los estados de oxidación de las especies químicas presentes. Se realizó un espectro de baja resolución (Figura 6.11) donde se obtuvieron señales de sodio (Na), oxígeno (O), vanadio (V), calcio (Ca) y silicio (Si), elementos presentes en el vidrio común, el cual se emplea para la fabricación de portaobjetos de vidrio y tiene los siguientes componentes: dióxido de silicio (SiO_2 71 – 73%), óxido de sodio (Na_2O 12 – 15%), óxido de calcio (CaO 8 – 10%), óxido de magnesio (MgO 1.5 – 3.5%) y óxido de aluminio (Al_2O_3 0.5 – 1.5%) [96]. La presencia de carbono (C) se puede atribuir a contaminación superficial de la muestra, ocurriendo la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) en la superficie de la muestra al estar expuesta a la atmósfera [97].

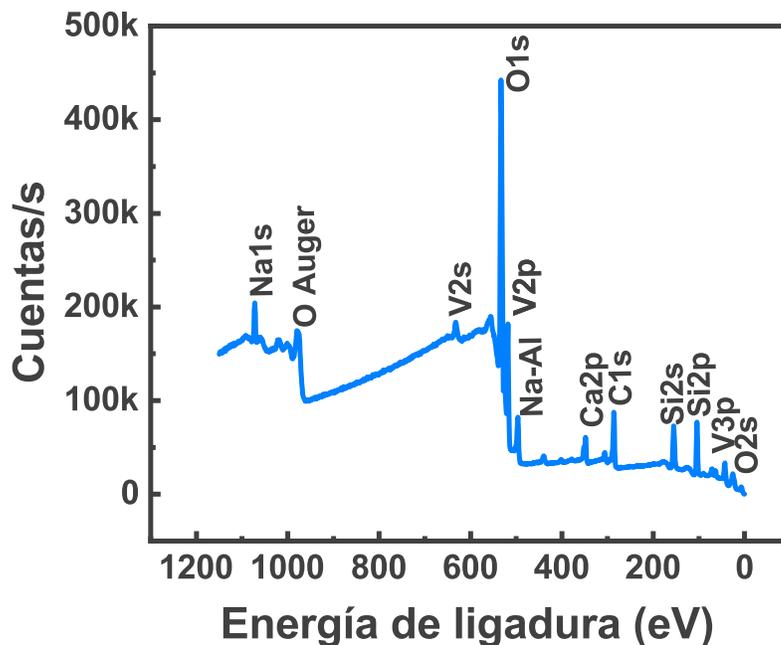


Figura 6.11 Espectro *XPS* de baja resolución representativo de los recubrimientos obtenidos de óxido de vanadio.

Dentro del rango de energía del barrido de baja resolución, la región comprendida entre 510-540 eV se ha estudiado ampliamente para los óxidos de vanadio, la cual abarca el orbital 1s del oxígeno y el orbital 2p del vanadio (Figura 6.12). La separación del orbital 2p del

vanadio es debido a la ionización del átomo cuando se realiza la medición. Esta técnica de caracterización se basa en la irradiación de la muestra con rayos X causando la emisión de electrones por parte de la muestra debido al efecto fotoeléctrico. Esta emisión de electrones ioniza a los átomos y los orbitales atómicos p, d y f se separan cuando ocurre la ionización, por ello se observan dos señales correspondientes a $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ en el vanadio [98].

Comenzado por la región correspondiente a oxígeno, se observan dos picos, uno a 533 eV debido a óxido de silicio (SiO_2) y el segundo aproximadamente a 530 eV correspondiente a óxidos metálicos, en específico óxidos de vanadio [98]. La zona del orbital 2p del vanadio nos indica una mezcla de estados de oxidación V^{4+} y V^{5+} , ya que la posición de las señales difiere a las reportadas (Tabla 6.2). Por ello cada señal del vanadio 2p es una convolución de los estados de oxidación [82].

Tabla 6.2 Tabla con valores experimentales obtenidos y reportados para dos estados de oxidación de vanadio [82].

	V2p _{1/2} eV	V2p _{3/2} eV
VO1	524.8	517.9
VO2	523.8	516.9
VO3	524.3	517.6
V^{5+}	524.7	517.3
V^{5+}	523.4	516

La deconvolución fue realizada sustrayendo la línea base de los espectros obtenidos por el equipo mediante el método Shirley [99], posteriormente se hizo un ajuste de picos empleando una función de Lorentz, seleccionando la posición en la cual debería estar ubicada la señal para cada estado de oxidación. Para la muestra VO1 (Figura 6.12) hay una correspondencia entre ambos puntos medidos, tanto en la intensidad de las señales (número de cuentas), como para la posición de las señales. Previo a la deconvolución, la posición de la señal para los orbitales $\text{V}2p_{1/2}$ y $\text{V}2p_{3/2}$ es bastante cercana a la reportada en V^{5+} . Posterior a la deconvolución se observa que la señal para el estado V^{5+} es de mayor intensidad respecto a V^{4+} , indicando una mayor presencia de V^{5+} en la superficie de la muestra VO1.

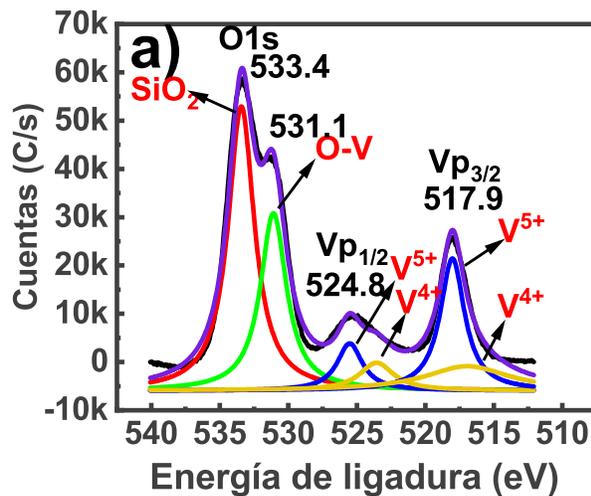


Figura 6.12 Espectro XPS de la muestra VO1 en el punto a) A y b) B.

La muestra VO2 mostró una correspondencia entre ambos espectros obtenidos, únicamente la intensidad fue distinta. A diferencia de las muestras VO1 y VO3, la muestra VO2 tiene una mayor señal correspondiente a V⁴⁺, lo que probablemente indica una mayor presencia de dióxido de vanadio en la superficie que pentóxido de vanadio. También cabe destacar que en los dos puntos medidos, la intensidad de la señal correspondiente a O-V (≈ 529 eV) es mayor a la señal Si-O (≈ 533 eV), indicando posiblemente mayor cantidad de recubrimiento sobre el sustrato y no está tan al descubierto el sustrato de vidrio.

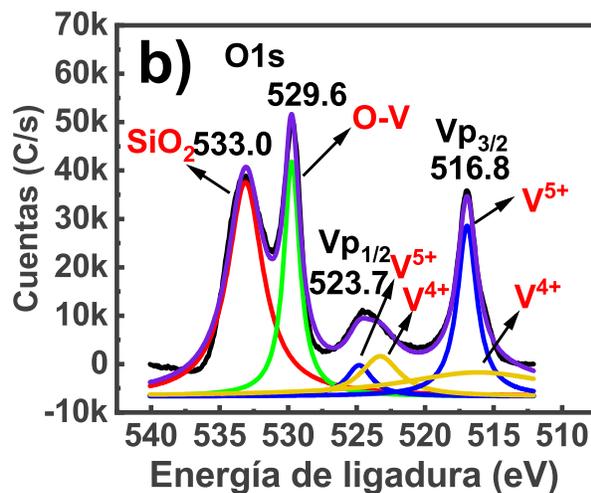


Figura 6.13 Espectro XPS de la muestra VO2 en el punto a) A y b) B.

La muestra VO3 también tiene correspondencia entre ambos espectros. La señal correspondiente al sustrato (Si-O) tiene la mayor intensidad de las tres muestras y a la par, las señales correspondientes a vanadio son las de menor intensidad, indicando una menor presencia de recubrimiento en el sustrato, lo cual es posible relacionarlo al espectro Raman de la misma muestra (Figura 6.10), donde no hubo similitud entre los espectros de los dos puntos medidos, comportamiento que posiblemente se explica por una mayor discontinuidad del recubrimiento, que conlleva a una menor intensidad de las señales correspondientes a óxidos de vanadio. La forma de las señales $V2p_{1/2}$ y $V2p_{3/2}$ es de forma acampanada con una amplia base. Se ha reportado que la presencia de V^{4+} disminuye la pendiente de las señales correspondientes a pentóxido de vanadio [100].

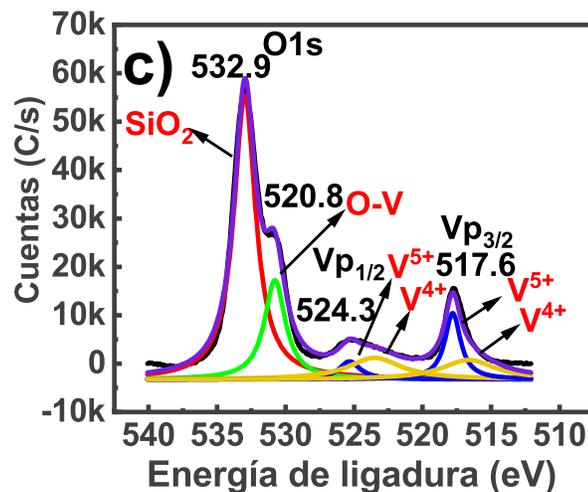


Figura 6.14 Espectro XPS de la muestra VO3 en el punto a) A y b) B.

Empleando esta técnica nuevamente se obtuvieron señales correspondientes al sustrato, haciendo evidente la discontinuidad del recubrimiento, ejemplo de esto son las tres muestras (VO1-VO3) donde la señal para el vidrio (Si-O) está presente. Aunado a esto, el tener ambos estados de oxidación para el vanadio indica una mezcla de fases confirmando lo que se había propuesto en espectroscopía Raman. Además se ha reportado que la estructura tubular característica de los nanotubos de óxido de vanadio tiene una mezcla de V^{4+} y V^{5+} [92].

6.5. Espectroscopía ultravioleta y visible

Empleando la espectroscopía ultravioleta y visible se estudiaron las propiedades ópticas de los recubrimientos de óxido de vanadio, realizando mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia de la radiación electromagnética en el rango ultravioleta y visible (200-1100 nm) de las tres muestras (VO1-VO3). Además, empleando los datos de los espectros de transmitancia y reflectancia se estimó el ancho de banda óptico.

6.5.1. Transmitancia

Para evaluar la cantidad de radiación que pasa a través del conjunto sustrato-recubrimiento se realizó el análisis de transmitancia, observando que las tres muestras redujeron la transmitancia (Figura 6.15), obteniendo una transmitancia máxima del 60% por la muestra VO1 y una mínima del 30% por la muestra VO2, valores que en comparación con la transmitancia del sustrato (blanco) son inferiores. Es de notar la transmitancia prácticamente nula en las muestras antes de 300 nm, indicando una absorción de estas longitudes de onda que corresponden a la región ultravioleta y es acorde a lo reportado en la literatura para el vidrio [101, 102]

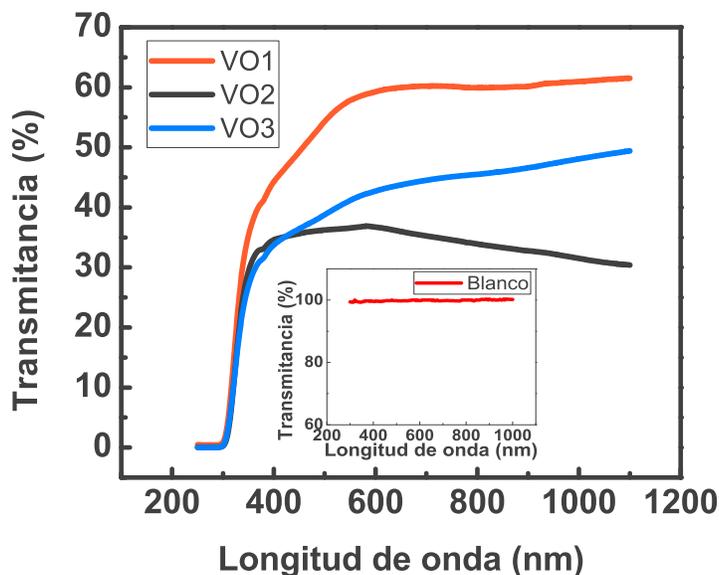


Figura 6.15 Espectro de transmitancia UV-Vis para las muestras VO1, VO2 y VO3.

6.5.2. Absorbancia

A partir del espectro de transmitancia se transforman los datos a absorbancia, para determinar qué longitudes de onda absorbe el material. El espectro de absorbancia obtenido (Figura 6.16) indica que las muestras absorben parte de la radiación que corresponde al espectro ultravioleta, aproximadamente a 3.75 eV (330 nm) se encuentra el borde de absorción para las muestras VO1, VO2 y VO3. A partir de datos reportados por Olvera Rodríguez, 2021, se calculó el ancho de banda óptico para el sustrato, el cual también fue un portamuestras de vidrio (3.59 eV) realizando un gráfico de Tauc a partir de los datos de absorbancia reportados [103] (miniatura en la Figura 6.16). Es de destacar que el valor de ancho de banda calculado de la literatura es bastante cercano a la posición donde se observa la pendiente en el espectro de absorbancia (≈ 3.75 eV), lo que podría indicar que el sustrato contribuye al espectro de absorbancia de las tres muestras. Para corroborar se calculó el ancho de banda óptico para cada muestra empleando el espectro de absorbancia y realizando un gráfico de Tauc, para posteriormente extrapolar la tendencia lineal del gráfico estimando el valor de banda prohibida [104].

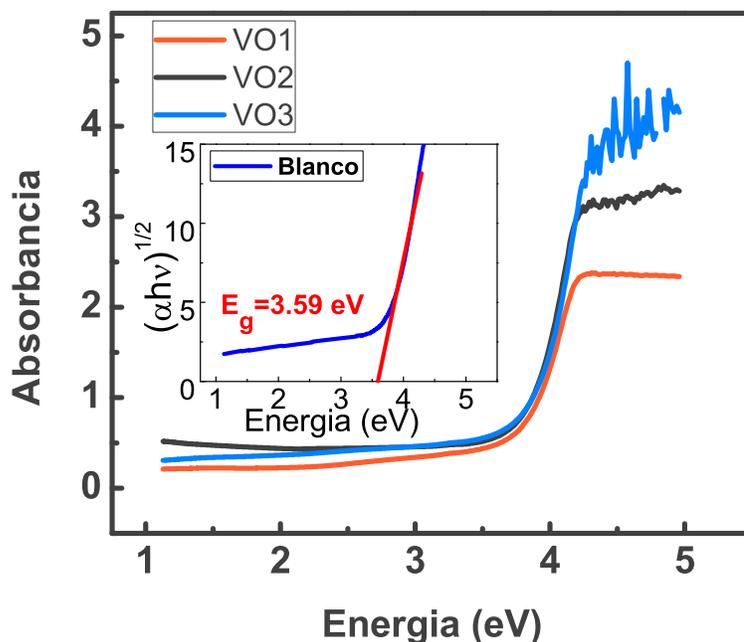


Figura 6.16 Espectro de absorbancia para las muestras VO1, VO2 y VO3.

Los valores obtenidos al extrapolar los gráficos de Tauc para las tres muestras y el blanco

se muestran en la [Tabla 6.3](#), donde se observa que la presencia de los recubrimientos podría reducir el ancho de banda del sustrato, debido a que los valores para las tres muestras fueron menores a los obtenidos para el vidrio. Los valores de ancho de banda calculados para las muestras (VO1-VO3) no guardan relación a los valores reportados para las fases de óxido de vanadio presentes en los recubrimientos. Se ha reportando un valor aproximado de ancho de banda directo para V_2O_5 de 2.4 eV e indirecto de 2.0 eV, para los nanotubos de V_2O_5 de pared simple se ha reportado un decremento del ancho de banda directamente proporcional al diámetro del tubo y el dióxido de vanadio (VO_2) en su fase semiconductor tiene un valor entre 0.6-0.7 eV [[105–107](#)], estos valores reportados son distintos a los obtenidos a partir del espectro de absorbancia, por lo que se propone que están más relacionados al vidrio que a estructuras de vanadio.

Tabla 6.3 Valores de ancho de banda obtenidos a partir de los espectros de transmitancia UV vis para las tres muestras y el sustrato.

	Transmitancia	
	Ancho de banda (eV)	
	Directo	Indirecto
VO1	3.91	3.38
VO2	3.94	3.40
VO3	3.99	3.43
Blanco	4.07	3.59

6.5.3. Reflectancia difusa

Se empleó esta configuración en la espectroscopía UV y visible por la morfología de las estructuras observadas en las micrografías electrónicas ([Figura 6.5](#)). El recubrimiento sobre el sustrato no es uniforme y la morfología que presenta (agujas, barras, gotículas) dispersa la luz incidente [[108](#)].

El espectro de reflectancia difusa (200 - 1000 nm) ([Figura 6.17](#)) muestra un valle en la región entre 200-300 nm con valores de reflectancia menores al 10%, lo que se atribuye a que el sustrato absorbe dichas longitudes de onda y la reflectancia ocurre en menor medida y está presente una pendiente que comienza aproximadamente a 300 nm. A diferencia del espectro de transmitancia ([Figura 6.15](#)), se observan dos cambios de pendiente en el espectro de reflectancia a \approx 400 y 600 nm, que podría deberse a valores de ancho de banda de ciertas fases de óxido de vanadio [[109](#)].

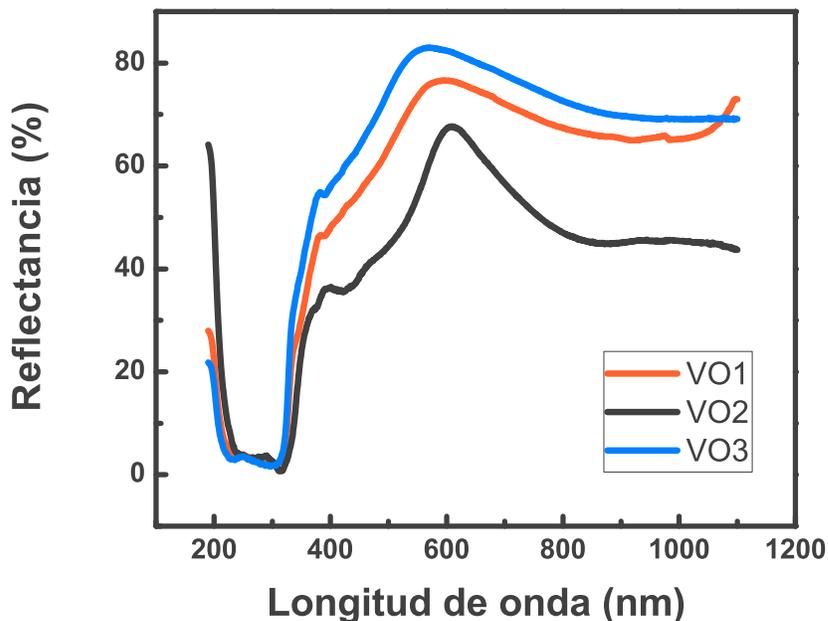


Figura 6.17 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para las muestras VO1, VO2 y VO3.

Para estimar el ancho de banda óptico de los recubrimientos a partir de la espectroscopía de reflectancia difusa se empleó el modelo de Kubelka Munk (K-M) y el método de Tauc. En el modelo K-M se establece una relación directamente proporcional entre los valores de reflectancia con el coeficiente de absorción para la posterior realización del gráfico de Tauc que relaciona el ancho de banda con el coeficiente de absorción [104, 110].

El método de Tauc considera dos tipos de ancho de banda, uno de transición directa y uno de transición indirecta. Cuando la radiación electromagnética incide sobre la muestra excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, estas bandas tienen zonas de mínima y máxima energía. Lo que se conoce como ancho de banda es la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia (BV) y el mínimo de la banda de conducción (BC). Se habla de transición directa cuando el máximo de la BV y el mínimo de la BC están alineados, si se encuentran en distintas posiciones se trata de una transición indirecta [111].

La Figura 6.18 muestra los gráficos de Tauc obtenidos para la muestra VO1 a partir de los datos de reflectancia, es de notar que al considerar la transición de banda indirecta se identifica dos regiones donde es lineal el gráfico, estimándose dos valores de ancho de banda óptico, mientras que para la transición directa únicamente se obtiene un valor de ancho de banda. Para las tres muestras se observó el mismo comportamiento, dos valores para las

transiciones indirectas y un único valor para la transición directa (Tabla 6.4).

Los valores de energía de transición de banda indirecta (Tabla 6.4) son menores a los obtenidos para la transición directa en cada una de las muestras, además estos valores son distintos a los obtenidos por el espectro de transmitancia UV y visible. Esta diferencia de valores estimados de ancho de banda entre reflectancia y transmitancia se debe en parte a que transmitancia solo considera la radiación electromagnética que atraviesa al recubrimiento, por su parte, la reflectancia difusa considera la radiación que es dispersada por la muestra, siendo una mejor estimación de valor de ancho de banda óptico el obtenido a partir de reflectancia para estos recubrimientos.

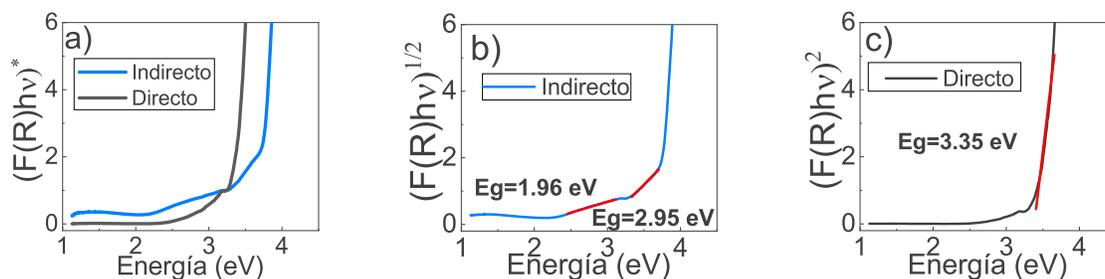


Figura 6.18 Gráficos de Tauc para la función Kubelka-Munk de la muestra VO1 a) comparación entre un gráfico de transición directa e indirecta, b) extrapolación de valores para una transición indirecta y c) extrapolación de valores para una transición directa.

Tabla 6.4 Valores de ancho de banda obtenidos a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para las muestras VO1, VO2 y VO3.

	Reflectancia		
	Ancho de banda (eV)		
	Directo	Indirecto	
VO1	3.25	2.91	1.74
VO2	3.20	2.19	1.64
VO3	3.35	2.95	1.96

La caracterización de los materiales por la espectroscopía ultravioleta y visible en su configuración de reflectancia difusa volvió evidente que la morfología del material influye la manera en que la radiación electromagnética interacciona con el material obtenido además los resultados obtenidos por transmitancia hicieron notar que el sustrato (vidrio) influye en los resultados de las propiedades ópticas, siendo necesario corroborar los resultados.

6.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Para profundizar más en las propiedades ópticas de los materiales obtenidos y corroborar los resultados de la espectroscopía ultravioleta-visible, se empleó la técnica de fotoluminiscencia para observar la manera en que las muestras se comportan cuando son excitadas por radiación electromagnética en el rango visible. Se obtuvieron los espectros de emisión de radiación de las muestras VO1, VO2, VO3 y del sustrato. La fotoluminiscencia es un proceso en el cual un material absorbe un fotón en el rango del espectro visible, llevando los átomos del material a un estado electrónico excitado, para posteriormente emitir un fotón cuando el electrón regresa a un estado de baja energía [112].

Se observa que para tres espectros (a), b) y c)) en el rango de 450-500 nm hay un patrón de señales similar (Figura 6.19a-c)), el cual corresponde a la lámpara de xenón empleada, aunado a esto hay un máximo correspondiente a emisión por parte del sustrato en el rango de 350-400 nm, que está en concordancia al valor de ancho de banda estimado a partir del espectro de absorbancia UV-Vis (3.59 eV).

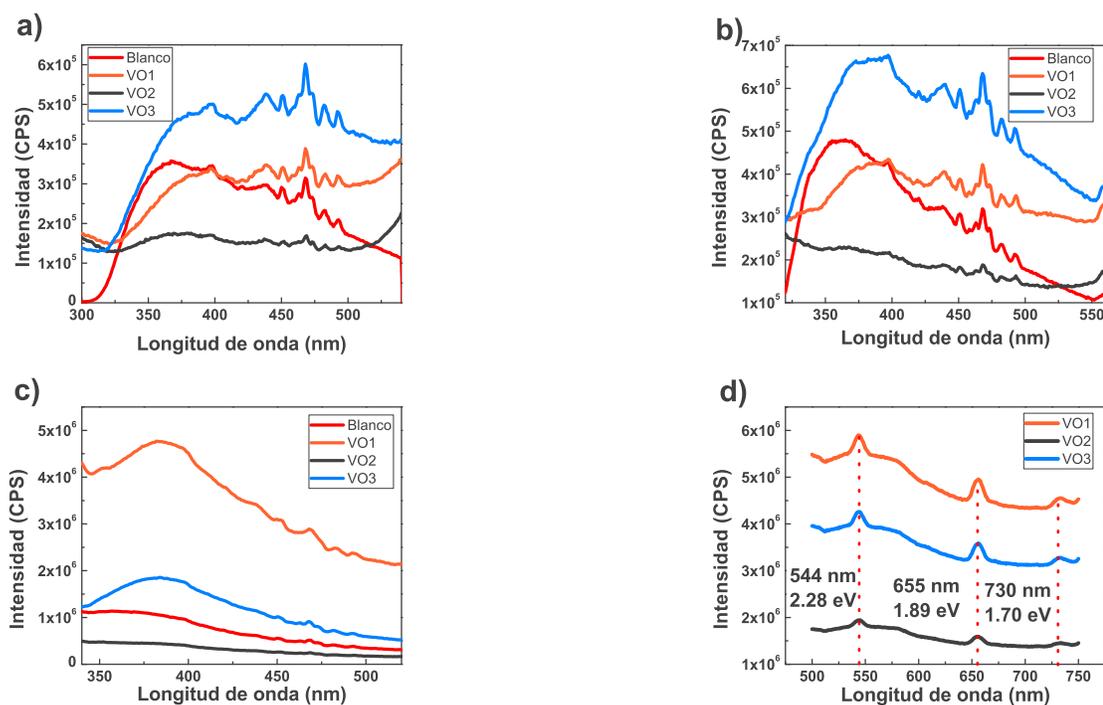


Figura 6.19 Espectros de fotoluminiscencia para las muestras VO1, VO2, VO3 y el sustrato excitadas a distintas longitudes de onda a) 280 nm, b) 300 nm, c) 320 nm y d) 500 nm.

Las señales obtenidas de los espectros de fotoluminiscencia se muestran en la [Tabla 6.5](#).

Tabla 6.5 Valores de emisión obtenidos de los espectros de fotoluminiscencia para las muestras VO1, VO2, VO3 y el sustrato.

λ_{ex}	Fotoluminiscencia					
	280 nm	300 nm	320 nm	500 nm		
	Emisión (eV)					
VO1	3.12	3.12	3.25	2.28	1.89	1.70
VO2	3.25	3.40	3.65	2.28	1.89	1.70
VO3	3.12	3.12	3.23	2.28	1.89	1.70
Sustrato	3.38	3.40	3.47			

Tomando el rango de 500-750 nm (Figura 6.19d) se presentaron tres señales de emisión, cada una a la misma posición para las muestras VO1, VO2 y VO3, señales que guardan relación con los valores de ancho de banda estimados a partir de los datos de reflectancia al ser similares (Tabla 6.6).

Tabla 6.6 Comparación entre valores de ancho de banda estimados por reflectancia difusa con valores de emisión de fotoluminiscencia

	Reflectancia			Fotoluminiscencia		
	Ancho de banda (eV)			Emisión (eV)		
	Directo	Indirecto		$\lambda_{ex} = 500 \text{ nm}$		
VO1	3.25	2.91	1.74	2.28	1.89	1.70
VO2	3.20	2.19	1.64	2.28	1.89	1.70
VO3	3.35	2.95	1.96	2.28	1.89	1.70

Es de notar que en fotoluminiscencia hay un tercer valor, el cual es una emisión de menor energía (1.70 eV) que no se identificó en reflectancia o transmitancia. Wang, 2021, propone un mecanismo de emisión para el pentóxido de vanadio (V_2O_5) donde establece tres estados electrónicos excitados: la banda de conducción (E_C), E1 y E2 (Figura 6.20) [113]. La diferencia de energía entre los estados excitados y la banda de valencia (E_V) se presentan en la tabla, así como los valores de emisión obtenidos por fotoluminiscencia. Puede haber una relación entre el mecanismo propuesto por Wang, 2021, y los valores de emisión obtenidos, pero la investigación de propiedades electrónicas de los recubrimientos se escapa del alcance del estudio.

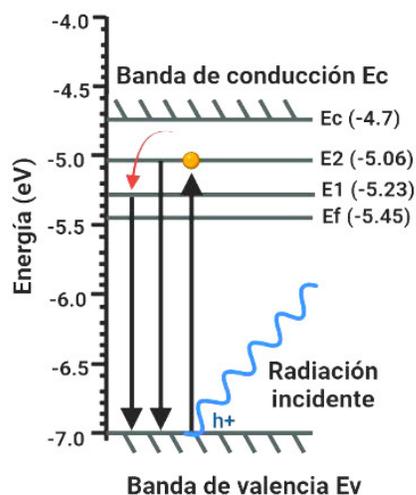


Figura 6.20 Diagrama esquemático del modelo de Wang para la excitación del pentóxido de vanadio y su posterior fotoluminiscencia [113].

Tabla 6.7 Comparación entre el modelo de Wang propuesto para migración de electrones en V_2O_5 y valores de emisión obtenidos por fotoluminiscencia.

Modelo de Wang	Energía (eV)	Emisión (eV)
$E_C - E_V$	2.30	2.28
$E_2 - E_V$	1.94	1.89
$E_1 - E_V$	1.55	1.70

A partir de los datos obtenidos mediante fotoluminiscencia se confirmó la influencia del sustrato en los resultados, así como los valores de ancho de banda estimados mediante transmitancia y reflectancia difusa. Además los valores obtenidos para la región entre 750-500 nm vuelve evidente la presencia de pentóxido de vanadio en las muestras.

Conclusiones

Se obtuvieron tres recubrimientos mediante la ablación láser de un blanco de vanadio, los cuales resultaron ser una mezcla de óxidos de vanadio, esto debido a la propiedad del elemento de tener múltiples estados de oxidación y lo cual fue comprobado mediante la espectroscopía Raman y fotoelectrónica de rayos X (XPS), obteniendo señales correspondientes a dióxido de vanadio (VO_2), pentóxido de vanadio (V_2O_5), silicio (sustrato de vidrio), vanadato de sodio (NaVO_3) y posiblemente nanotubos de óxido de vanadio, pero se requiere realizar más caracterizaciones para confirmar la estructura tubular en la nanoescala. Al observar los recubrimientos mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) es evidente la discontinuidad del recubrimiento, razón por la cual se obtienen señales del sustrato en las distintas caracterizaciones realizadas, además mediante SEM se determinó la presencia de microagujas y microbarras, las cuales tienen una mayor presencia de V_2O_5 en la superficie, debido a que los estudios de XPS revelaron que las señales tienen una mayor intensidad respecto a VO_2 , hecho que se explica porque la fase V_2O_5 tiene un mayor estado de oxidación que VO_2 y debido a que la superficie de los materiales está en contacto con el oxígeno de la atmósfera es más susceptible a la oxidación del mismo, llegando a su último estado de oxidación.

A su vez se estudió el comportamiento óptico del conjunto recubrimiento-sustrato con la radiación electromagnética mediante la espectroscopía ultravioleta-visible en su configuración de transmitancia, absorbancia y fotoluminiscencia. La transmitancia en los recubrimientos llegó a valores de 35% y el valor calculado de ancho de banda prohibida estaba más relacionado al sustrato de vidrio (≈ 3.4 eV), por su parte los resultados obtenidos por reflectancia difusa fueron cercanos a lo reportado en la literatura para el V_2O_5 (≈ 2.19 eV y ≈ 1.7 eV), siendo una estimación más cercana ya que reflectancia difusa

considera fenómenos de dispersión que llegan a ocurrir en materiales con la morfología de los recubrimientos obtenidos y un último estudio de las propiedades ópticas (fotoluminiscencia) comprobó los valores obtenidos tanto en transmitancia como en reflectancia.

El recubrimiento de óxido de vanadio sí modificó la manera en que el conjunto película-vidrio interactúa con la radiación, reduciendo su transmitancia, pero tiene un rango de mejora si se desea su aplicación como regulador de luz, controlando la cantidad de oxígeno en el tratamiento térmico, el cual es un factor determinante para obtener fases de óxido de vanadio específicas. Es de destacar la formación de pentóxido de vanadio y dióxido de vanadio a partir de vanadio metálico para evitar emplear reactivos químicos que pueden llegar a ser peligrosos para el medio ambiente y las personas. Las fases de vanadio aquí obtenidas tienen múltiples aplicaciones en catálisis, celdas solares, ventanas inteligentes y/o optoelectrónica, por lo que la aplicación de los presentes materiales tiene un mayor campo que es posible investigar y profundizar.

Bibliografía

- [1] T. Saroglou, I.A. Meir, and T. Theodosiou. Quantifying Energy Consumption in Skyscrapers of Various Heights. *Procedia Environmental Sciences*, 38:314–321, 2017.
- [2] Jeremy Plester. Weatherwatch: glass skyscrapers are worst energy offenders. *The Guardian*, September 2019.
- [3] Guadalupe Huelsz-Lesbros and Verónica Ivette Calixto-Aguirre. Consumo de energía en edificios en México. *Legado de Arquitectura y Diseño*, 13(24):40–47, June 2018.
- [4] 14:00-17:00. ISO 7730:2005.
- [5] Ivan Oropeza-Perez. Development of a cooling-load calculator for the Mexican conditions of climate, construction and occupancy. *Procedia Engineering*, 205:1115–1122, 2017.
- [6] Nicholas Fulghum. G20 Profile. Mexico. In *Global Electricity Review 2021 Perfil G20*. EMBER, 2021.
- [7] Steinar Grynning, Arild Gustavsen, Berit Time, and Bjørn Petter Jelle. Windows in the buildings of tomorrow: Energy losers or energy gainers? *Energy and Buildings*, 61:185–192, June 2013.
- [8] Shunlin Liang and Jindi Wang. Solar radiation. In *Advanced Remote Sensing*, pages 157–191. Elsevier, 2020.
- [9] C. N. G. Scotter. INFRARED SPECTROSCOPY | Near-Infrared. In Paul Worsfold, Alan Townshend, and Colin Poole, editors, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, pages 415–426. Elsevier, Oxford, January 2005.
- [10] Manuel Palencia, Tulio A. Lerma, Viviana Garcés, Mayra A. Mora, Jina M. Martínez, and Sixta L. Palencia. Surface for spectral sensors in microbiological analysis. In *Eco-friendly Functional Polymers*, pages 371–380. Elsevier, 2021.
- [11] C. Sousa and J.A. Lopes. Introduction and New Trends. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, volume 80, pages 1–13. Elsevier, 2018.

- [12] Rickard Tällberg, Bjørn Petter Jelle, Roel Loonen, Tao Gao, and Mohamed Hamdy. Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: A state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200:109828, September 2019.
- [13] N. Selvakumar and Harish C. Barshilia. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98:1–23, March 2012.
- [14] Marina Aburas, Veronica Soebarto, Terence Williamson, Runqi Liang, Heike Ebendorff-Heidepriem, and Yupeng Wu. Thermochromic smart window technologies for building application: A review. *Applied Energy*, 255:113522, December 2019.
- [15] Naoufal Bahlawane and Damien Lenoble. Vanadium Oxide Compounds : Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase. *Chemical Vapor Deposition*, 20(7-8-9):299–311, September 2014.
- [16] D.W. Etheridge. Ventilation, air quality and airtightness in buildings. In *Materials for Energy Efficiency and Thermal Comfort in Buildings*, pages 77–100. Elsevier, 2010.
- [17] Marco Casini. Active dynamic windows for buildings: A review. *Renewable Energy*, 119:923–934, April 2018.
- [18] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, and F.S. Javadi. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26:353–364, October 2013.
- [19] Majid Montazer and Tina Harifi. Nanocoating and lamination. In *Nanofinishing of Textile Materials*, pages 95–107. Elsevier, 2018.
- [20] E Nieto, JF Fernández, P Duran, and C Moure. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, 33(5):245–258, 1994. Publisher: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- [21] F. Lévy. Film Growth and Epitaxy: Methods. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, page B9780128035818010122. Elsevier, 2016.
- [22] Raúl J. Martín-Palma and Akhlesh Lakhtakia. Vapor-Deposition Techniques. In *Engineered Biomimicry*, pages 383–398. Elsevier, 2013.
- [23] Almas Bashir, Tahir Iqbal Awan, Aqsa Tehseen, Muhammad Bilal Tahir, and Mohsin Ijaz. Interfaces and surfaces. In *Chemistry of Nanomaterials*, pages 51–87. Elsevier, 2020.
- [24] K. Sugiyama, K. Schmid, and W. Jacob. Sputtering of iron, chromium and tungsten by energetic deuterium ion bombardment. *Nuclear Materials and Energy*, 8:1–7, August 2016.
- [25] Robert K. Waits. Planar magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(2):179–187, March 1978.

- [26] Dmitrii V. Sidelev, Galina A. Bleykher, Vladislav A. Grudin, Valery P. Krivobokov, Massimiliano Bestetti, Maxim S. Syrtanov, and Evgenii V. Erofeev. Hot target magnetron sputtering for ferromagnetic films deposition. *Surface and Coatings Technology*, 334:61–70, January 2018.
- [27] T.A. Peters, M. Stange, and R. Bredesen. Fabrication of palladium-based membranes by magnetron sputtering. In *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications*, pages 25–41. Elsevier, 2015.
- [28] Jon Tomas Gudmundsson and Daniel Lundin. 1 - Introduction to magnetron sputtering. In Daniel Lundin, Tiberiu Minea, and Jon Tomas Gudmundsson, editors, *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, pages 1–48. Elsevier, January 2020.
- [29] Tjhay W. Boentoro, Bernd Szyszka, and Ludvik Martinu. Protective coatings for durability enhancement of optical surfaces. In *Optical Thin Films and Coatings*, pages 539–564. Elsevier, 2018.
- [30] Peter K. Schenck, Mark D. Vaudin, David W. Bonnell, John W. Hastie, and Albert J. Paul. Particulate reduction in the pulsed laser deposition of barium titanate thin films. *Applied Surface Science*, 127-129:655–661, May 1998.
- [31] Luis Escobar Alarcón, Enrique Camps Carvajal, and Saúl Romero Hernández. Plasmas producidos por un láser para la formación de películas delgadas. In *El ININ hoy*, Contacto nuclear, pages 4–9. Contacto nuclear, 2012.
- [32] J. Orava, T. Kohoutek, and T. Wagner. Deposition techniques for chalcogenide thin films. In *Chalcogenide Glasses*, pages 265–309. Elsevier, 2014.
- [33] Robert Dorey. Routes to thick films. In *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, pages 35–61. Elsevier, 2012.
- [34] J.E. ten Elshof. Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides. In *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, pages 69–93. Elsevier, 2015.
- [35] Robert W. Schwartz, Theodor Schneller, and Rainer Waser. Chemical solution deposition of electronic oxide films. *Comptes Rendus Chimie*, 7(5):433–461, May 2004.
- [36] Amit Kumar, Rajeev Singh, and Gaurav Bahuguna. Thin Film Coating through Sol-Gel Technique. *Research Journal of Chemical Sciences*, 6:65, June 2016.
- [37] Jolanta Gąsiorek, Anna Szczurek, Bartosz Babiarczuk, Jerzy Kaleta, Walis Jones, and Justyna Krzak. Functionalizable Sol-Gel Silica Coatings for Corrosion Mitigation. *Materials*, 11(2):197, January 2018.
- [38] Vacuum generator costs.
- [39] Ali Avci, Aysegul A. Eker, and Bulent Eker. Microstructure and Oxidation Behavior of Atmospheric Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. In *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*, pages 793–814. Elsevier, 2018.

- [40] Luis Escobar Alarcón and Enrique Camps Carvajal. Películas delgadas de alta dureza preparadas por plasmas producidos por láser. *Boletín de la Sociedad Mexicana de Física*, 24(3):165–171, 2010.
- [41] Robert Eason, editor. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, November 2006.
- [42] Omer Nur and Magnus Willander. Conventional nanofabrication methods. In *Low Temperature Chemical Nanofabrication*, pages 49–86. Elsevier, 2020.
- [43] Z. Liu. 4.09 - Laser Applied Coatings. In Bob Cottis, Michael Graham, Robert Lindsay, Stuart Lyon, Tony Richardson, David Scantlebury, and Howard Stott, editors, *Shreir's Corrosion*, pages 2622–2635. Elsevier, Oxford, January 2010.
- [44] P. Kuppasami and V.S. Raghunathan. Status of pulsed laser deposition: challenges and opportunities. *Surface Engineering*, 22:2:81–83, 2006.
- [45] Gareth M. Fuge, Tobias M.S. Holmes, and Michael N.R. Ashfold. Ultrathin aligned ZnO nanorod arrays grown by a novel diffusive pulsed laser deposition method. *Chemical Physics Letters*, 479(1-3):125–127, September 2009.
- [46] Peng Huang, M. Mazhar Ali Kalyar, Richard F. Webster, David Cherns, and Michael N. R. Ashfold. Tungsten oxide nanorod growth by pulsed laser deposition: influence of substrate and process conditions. *Nanoscale*, 6(22):13586–13597, 2014.
- [47] G. Atanasova, A. Og. Dikovska, T. Dilova, B. Georgieva, G. V. Avdeev, P. Stefanov, and N. N. Nedyalkov. Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications. *Applied Surface Science*, 470:861–869, March 2019.
- [48] L. Escobar-Alarcón, D. A. Solis-Casados, S. Romero, and E. Haro-Poniatowski. Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma. *Applied Physics A*, 126(1):57, January 2020.
- [49] B. N. Masina, S. Lafane, L. Wu, A. A. Akande, B. Mwakikunga, S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, and A. Forbes. Phase-selective vanadium dioxide (VO₂) nanostructured thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 118(16):165308, October 2015.
- [50] Mohammad Moein Seyfour and Russell Binions. Sol-gel approaches to thermochromic vanadium dioxide coating for smart glazing application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159:52–65, January 2017.
- [51] Carl M. Lampert. Chromogenic smart materials. *Materials Today*, 7(3):28–35, March 2004.
- [52] Michael F. Ashby, Paulo J. Ferreira, and Daniel L. Schodek. Design Environments and Systems. In *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, pages 291–402. Elsevier, 2009.
- [53] Donald G. Barceloux and Donald Barceloux. Vanadium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2):265–278, January 1999.

- [54] Aihua Liu, Masaki Ichihara, Itaru Honma, and Haoshen Zhou. Vanadium-oxide nanotubes: Synthesis and template-related electrochemical properties. *Electrochemistry Communications*, 9(7):1766–1771, July 2007.
- [55] K. Hermann and M. Witko. Theory of physical and chemical behavior of transition metal oxides: vanadium and molybdenum oxides. In *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, volume 9, pages 136–198. Elsevier, 2001.
- [56] Ning Wang, Martial Duchamp, Rafal E. Dunin-Borkowski, Shiyu Liu, XianTing Zeng, Xun Cao, and Yi Long. Terbium-Doped VO₂ Thin Films: Reduced Phase Transition Temperature and Largely Enhanced Luminous Transmittance. *Langmuir*, 32(3):759–764, January 2016.
- [57] Mohammed Soltani and Anthony B. Kaye. Properties and Applications of Thermochromic Vanadium Dioxide Smart Coatings. In *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, pages 461–490. Elsevier, 2015.
- [58] Michael Shur. 6 - Semiconductors. In WAI-KAI Chen, editor, *The Electrical Engineering Handbook*, pages 153–162. Academic Press, Burlington, January 2005.
- [59] Mohammad Salamati, Ghazal Kamyabjou, Mohadese Mohamadi, Katayoun Taghizade, and Elaheh Kowsari. Preparation of TiO₂@W-VO₂ thermochromic thin film for the application of energy efficient smart windows and energy modeling studies of the produced glass. *Construction and Building Materials*, 218:477–482, September 2019.
- [60] Qiaoting Zhou, Weizhong Lv, Qi Qiu, Tianzi Zhou, Chunbo Huang, and Liangpu Li. Boron doped M-phase VO₂ nanoparticles with low metal-insulator phase transition temperature for smart windows. *Ceramics International*, 46(4):4786–4794, March 2020.
- [61] W Burkhardt, T Christmann, S Franke, W Kriegseis, D Meister, B. K Meyer, W Niessner, D Schalch, and A Scharmann. Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films. *Thin Solid Films*, 402(1):226–231, January 2002.
- [62] Yifu Zhang, Wei Li, Meijuan Fan, Fangfang Zhang, Juecheng Zhang, Xinghai Liu, Haining Zhang, Chi Huang, and Houbin Li. Preparation of W- and Mo-doped VO₂(M) by ethanol reduction of peroxovanadium complexes and their phase transition and optical switching properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 544:30–36, December 2012.
- [63] Bo Chen, Dongfang Yang, Paul A. Charpentier, and Marco Zeman. Al³⁺-doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(9):1550–1554, September 2009.
- [64] Ashish K. Kumawat, Rashi Nathawat, Satyapal S. Rathore, and Anoop Kumar Mukhopadhyay. Band gap tuning possibilities in vanadium oxide. *Materials Today: Proceedings*, 43:2939–2943, 2021.
- [65] Amal George, A. Dhayal Raj, A. Albert Irudayaraj, D. Magimai Antoni Raj, X. Venci, G. Jayakumar, J. Arumugam, M. Senthil Kumar, S. John Sundaram, and K. Kaviyarasu. Two step synthesis of vanadium pentoxide thin films for optoelectronic applications. *Materials Today: Proceedings*, 36:464–467, 2021.

- [66] J. Huotari, J. Lappalainen, J. Puustinen, and A. Lloyd Spetz. Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 187:386–394, October 2013.
- [67] Jens Emmerich, Marijn Dillen, Christine E.A. Kirschhock, and Johan A. Martens. Fine-tuning of Vanadium Oxide Nanotubes. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 175, pages 249–252. Elsevier, 2010.
- [68] S. Webster, R. Czerw, R. Nesper, J. DiMaio, J.-F. Xu, J. Ballato, and D. L. Carroll. Optical Properties of Vanadium Oxide Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3):260–264, March 2004.
- [69] Hps Abdul Khalil, H. Mohammad Fizree, Mohammad Jawaid, and Omar Al-attas. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO STRUCTURED MATERIALS FROM OIL PALM ASH: A BIO-AGRICULTURAL WASTE FROM OIL PALM MILL. *Bioresources*, 6:4537–4546, 2011.
- [70] A matter of scale. *Nature Nanotechnology*, 11(9):733–733, September 2016.
- [71] Madan Singh, Monika Goyal, and Kamal Devlal. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 12(4):470–475, July 2018.
- [72] Bhim Prasad Kafle. Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. In *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, pages 147–198. Elsevier, 2020.
- [73] Tawfik A. Saleh. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20:101067, November 2020.
- [74] Kartick Chandra Majhi and Mahendra Yadav. Synthesis of inorganic nanomaterials using carbohydrates. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, pages 109–135. Elsevier, 2021.
- [75] Douglas A. Skoog. *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage - Brooks/Cole, Belmont, CA, 9th ed edition, 2012.
- [76] Douglas A Skoog, F. James Holler, Stanley R Crouch, and Douglas A Skoog. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning Editores S.A. de C.V., Mexico, México, 6 edition, 2008. OCLC: 958554952.
- [77] Marisol Faldos and Consuelo Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, Madrid, 2 edition, 2011. OCLC: 904167347.
- [78] Geert Cornelis and Elma Lahive. Occurrence, behaviour and effects of inorganic nanoparticles in the environment. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, volume 93, pages 1–34. Elsevier, 2021.

- [79] Shadia J. Ikhmayies. Characterization of Nanomaterials. *JOM*, 66(1):28–29, January 2014.
- [80] Freek van der Meer. Near-infrared laboratory spectroscopy of mineral chemistry: A review. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 65:71–78, March 2018.
- [81] H.-J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, and R. Nesper. Vanadium Oxide Nanotubes—A New Flexible Vanadate Nanophase. *Advanced Materials*, 12(3):231–234, February 2000.
- [82] Ferran Ureña-Begara, Aurelian Crunteanu, and Jean-Pierre Raskin. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*, 403:717–727, May 2017.
- [83] S Lee. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 165(1-4):111–116, December 2003.
- [84] V. Théry, A. Boulle, A. Crunteanu, J. C. Orlianges, A. Beaumont, R. Mayet, A. Mennai, F. Cosset, A. Bessaudou, and M. Fabert. Role of thermal strain in the metal-insulator and structural phase transition of epitaxial VO₂ films. *Physical Review B*, 93(18):184106, May 2016.
- [85] Xueqin Liu, Chunming Huang, Jiawen Qiu, and Yinyue Wang. The effect of thermal annealing and laser irradiation on the microstructure of vanadium oxide nanotubes. *Applied Surface Science*, 253(5):2747–2751, December 2006.
- [86] C. Julien, G.A. Nazri, and O. Bergström. Raman Scattering Studies of Microcrystalline V₆O₁₃. *physica status solidi (b)*, 201(1):319–326, May 1997.
- [87] Mei Pan, Jie Liu, Hongmei Zhong, Shaowei Wang, Zhi-feng Li, Xiaoshuang Chen, and Wei Lu. Raman study of the phase transition in VO₂ thin films. *Journal of Crystal Growth*, 268(1-2):178–183, July 2004.
- [88] Peter Schilbe. Raman scattering in VO₂. *Physica B: Condensed Matter*, 316-317:600–602, May 2002.
- [89] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, and G. Lucazeau. Vibrational spectra and valence force field of crystalline V₂O₅. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 39(7):641–651, January 1983.
- [90] G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, and J. Squier. Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide. *Applied Physics Letters*, 81(6):1023–1025, August 2002.
- [91] Keisuke Shibuya and Akihito Sawa. Polarized Raman scattering of epitaxial vanadium dioxide films with low-temperature monoclinic phase. *Journal of Applied Physics*, 122(1):015307, July 2017.
- [92] A. G. Souza Filho, O. P. Ferreira, E. J. G. Santos, J. Mendes Filho, and O. L. Alves. Raman Spectra in Vanadate Nanotubes Revisited. *Nano Letters*, 4(11):2099–2104, November 2004.
- [93] Mitang Wang, Jinshu CHeng, Mei Li, and Feng He. Raman spectra of soda–lime–silicate glass doped with rare earth. *Physica B: Condensed Matter*, 406(20):3865–3869, October 2011.

- [94] Zhandos N Utegulov, Margaret A Eastman, S Prabakar, Karl T Mueller, Abdulatif Y Hamad, James P Wicksted, and George S Dixon. Structural characterization of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses with varying Eu_2O_3 content: Raman and NMR studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315(1-2):43–53, January 2003.
- [95] Daniel R. Neuville. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology*, 229(1-3):28–41, May 2006.
- [96] K. Zheng. Recycled glass concrete. In *Eco-Efficient Concrete*, pages 241–270. Elsevier, 2013.
- [97] Yifu Zhang, Chongxue Chen, Weibing Wu, Fei Niu, Xinghai Liu, Yalan Zhong, Yuliang Cao, Xin Liu, and Chi Huang. Facile hydrothermal synthesis of vanadium oxides nanobelts by ethanol reduction of peroxovanadium complexes. *Ceramics International*, 39(1):129–141, January 2013.
- [98] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Jill Chastain, Roger C. King Jr., and Incorporation Physical Electronics, editors. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995.
- [99] Ryo Matsumoto, Yugo Nishizawa, Noriyuki Kataoka, Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma, and Kazuhiro Yoshihara. Reproducibility of XPS analysis for film thickness of SiO_2/Si by active Shirley method. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 207:55–59, February 2016.
- [100] Joni Huotari. *Vanadium oxide nanostructures and thin films for gas sensor applications*. PhD thesis, University of Oulu, Finland, August 2018.
- [101] Ida Duarte, Anita Rotter, Andrey Malvestiti, and Mariana Silva. The role of glass as a barrier against the transmission of ultraviolet radiation: an experimental study. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 25(4):181–184, August 2009.
- [102] Doris Ehrt. UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range. *Comptes Rendus Chimie*, 5(11):679–692, November 2002.
- [103] José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez. *Síntesis de películas delgadas de Au@TiO_2 mediante ablación láser para su aplicación dentro de los procesos electroquímicos avanzados de oxidación*. Tesis Maestría, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, 2021.
- [104] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23):6814–6817, December 2018.
- [105] J. C. Parker, D. J. Lam, Y.-N. Xu, and W. Y. Ching. Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations. *Physical Review B*, 42(8):5289–5293, September 1990.

- [106] Elizabeth E. Chain. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films. *Applied Optics*, 30(19):2782, July 1991.
- [107] V.V Ivanovskaya, A.N Enyashin, A.A Sofronov, Yu.N Makurin, N.I Medvedeva, and A.L Ivanovskii. Electronic properties of single-walled V₂O₅ nanotubes. *Solid State Communications*, 126(9):489–493, May 2003.
- [108] A Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14):1326–1337, September 2007.
- [109] Sabiu Said Abdullahi, Sadik Güner, Yuksel Koseoglu, Ibrahim Murtala Musa, Bala Ismail Adamu, and Mahmud I Abdulhamid. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, 35:241–246, May 2016.
- [110] Salmon Landi, Iran Rocha Segundo, Elisabete Freitas, Mikhail Vasilevskiy, Joaquim Carneiro, and Carlos José Tavares. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 341:114573, January 2022.
- [111] Giso Hahn and Sebastian Joos. State-of-the-Art Industrial Crystalline Silicon Solar Cells. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 90, pages 1–72. Elsevier, 2014.
- [112] Chase A. Munson, Jennifer L. Gottfried, Frank C. De Lucia, Kevin L. McNesby, and Andrzej W. Miziolek. Laser-based Detection Methods of Explosives. In *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, pages 279–321. Elsevier, 2007.
- [113] Chih-Chiang Wang, Chia-Lun Lu, Fuh-Sheng Shieu, and Han C. Shih. Structure and Photoluminescence Properties of Thermally Synthesized V₂O₅ and Al-Doped V₂O₅ Nanostructures. *Materials*, 14(2):359, January 2021.
- [114] Nidhi Raval, Rahul Maheshwari, Dnyaneshwar Kalyane, Susanne R. Youngren-Ortiz, Mahavir B. Chougule, and Rakesh K. Tekade. Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. In *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, pages 369–400. Elsevier, 2019.
- [115] Meisam Omid, Atena Fatehinya, Masomeh Farahani, Zahra Akbari, Saleheh Shahmoradi, Fatemeh Yazdian, Mohammadreza Tahri, Keyvan Moharamzadeh, Lobat Tayebi, and Daryoosh Vashae. Characterization of biomaterials. In *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, pages 97–115. Elsevier, 2017.
- [116] David C Joy. Scanning electron microscopy for materials characterization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(4):465–468, August 1997.

- [117] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, and J. Jaafar. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*, pages 161–179. Elsevier, 2017.
- [118] Olutayo I. Olubiyi, Fa-Ke Lu, David Calligaris, Ferenc A. Jolesz, and Nathalie Y. Agar. Advances in Molecular Imaging for Surgery. In *Image-Guided Neurosurgery*, pages 407–439. Elsevier, 2015.
- [119] Ashok K. Adya and Elisabetta Canetta. Nanotechnology and Its Applications to Animal Biotechnology. In *Animal Biotechnology*, pages 247–263. Elsevier, 2014.
- [120] D.D. Le Pevelen. NIR FT-Raman. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 98–109. Elsevier, 2017.
- [121] Sara Mosca, Claudia Conti, Nick Stone, and Pavel Matousek. Spatially offset Raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1):1–16, March 2021.
- [122] J. Telegdi, A. Shaban, and G. Vastag. Biocorrosion—Steel. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pages 28–42. Elsevier, 2018.
- [123] M. H. Engelhard, T. C. Droubay, and Y. Du. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. In John C. Lindon, George E. Tranter, and David W. Koppenaal, editors, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, pages 716–724. Academic Press, Oxford, January 2017.
- [124] D. R. Baer and S. Thevuthasan. Chapter 16 - Characterization of Thin Films and Coatings. In Peter M. Martin, editor, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, pages 749–864. William Andrew Publishing, Boston, January 2010.
- [125] R. R. Mather. 13 - Surface modification of textiles by plasma treatments. In Q. Wei, editor, *Surface Modification of Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 296–317. Woodhead Publishing, January 2009.
- [126] Norman B. Colthup. Infrared Spectroscopy. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pages 793–816. Elsevier, 2003.
- [127] Rajesh Shukla, Anvita Dubey, Vikas Pandey, Dilip Golhani, and Alok Jain. Chromophore- An Utility in UV Spectrophotometer. *Inventi Rapid: Pharm Ana & Qual Assur*, July 2017.
- [128] Franco Gaspari. 2.4 Thin Films. In *Comprehensive Energy Systems*, pages 88–116. Elsevier, 2018.
- [129] Jearl Walker, Robert Resnick, and David Halliday. *Halliday & Resnick fundamentals of physics*. Wiley, Hoboken, NJ, 10th edition edition, 2014.
- [130] Ibrahim Dincer and Calin Zamfirescu. Hydrogen Production by Photonic Energy. In *Sustainable Hydrogen Production*, pages 309–391. Elsevier, 2016.

- [131] Tommi Kaplas, Lasse Karvonen, John Rönn, Muhammad Rizwan Saleem, Sami Kujala, Seppo Honkanen, and Yuri Svirko. Nonlinear refraction in semitransparent pyrolytic carbon films. *Optical Materials Express*, 2(12):1822, December 2012.
- [132] Freddy Adams and Carlo Barbante. Spectroscopic Imaging. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, volume 69, pages 339–384. Elsevier, 2015.
- [133] A. Erbe, S. Nayak, Y.-H. Chen, F. Niu, M. Pander, S. Tecklenburg, and C. Toparli. How to Probe Structure, Kinetics, and Dynamics at Complex Interfaces In Situ and Operando by Optical Spectroscopy. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pages 199–219. Elsevier, 2018.

Microscopía electrónica de barrido

Proporciona imagen de la morfología superficial de la muestra y tiene mayor resolución (2.5-10 nm) que un microscopio óptico. Para formar las imágenes se emplea un haz de electrones enfocado mediante bobinas de barrido las cuales generan un campo electromagnético el cual acelera y enfoca a los electrones, incidiendo sobre la superficie de la muestra [114]. El nombre barrido es debido al patrón en el cual el equipo direcciona el haz de electrones para hacer el análisis, primero hace un barrido en la dirección X , regresa al punto inicial, se desplaza hacia abajo en la dirección Y y vuelve a hacer el barrido en la dirección X . La señales que se obtienen de la superficie son electrones retrodispersados, secundarios y Auger, así como fotones por fluorescencia de rayos X . La imagen formada por el equipo se obtiene por la detección de los electrones retrodispersados y secundarios. El equipo consta de: Cañón de electrones, lentes condensadoras, muestra y portamuestra, detector de electrones, detector de rayos X y bomba de vacío [Figura A.1](#). El detector de rayos X es empleado para análisis químico de la muestra [76].

La fuente de electrones puede ser un filamento de tungsteno o cañones de emisión de campo, los electrones son acelerados en el rango de energía 1-30 keV, siendo común emplear 20 keV; las bobinas condensan y enfocan el haz, reduciendo su diámetro en el rango de 2-10 nm. Se emplean bombas de vacío para evitar la dispersión y/o absorción de los electrones por el aire[115]. El haz penetra una profundidad de varios micrómetros, aproximadamente $1.5\mu\text{m}$ y se conoce como volumen de interacción a la región donde penetran los electrones. Es necesario que la muestra sea conductora de electricidad para la libre circulación de los electrones a tierra, minimizando los problemas de acumulación de carga; para muestras no conductoras se debe agregar un recubrimiento conductor en la superficie[116].

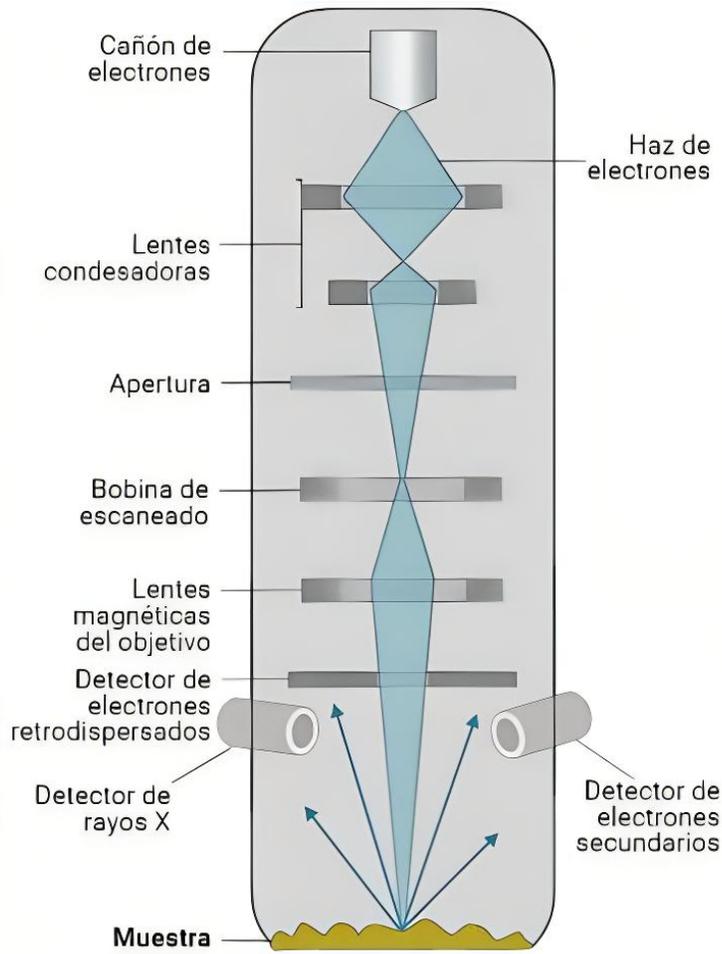


Figura A.1 Diagrama esquemático del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [117].

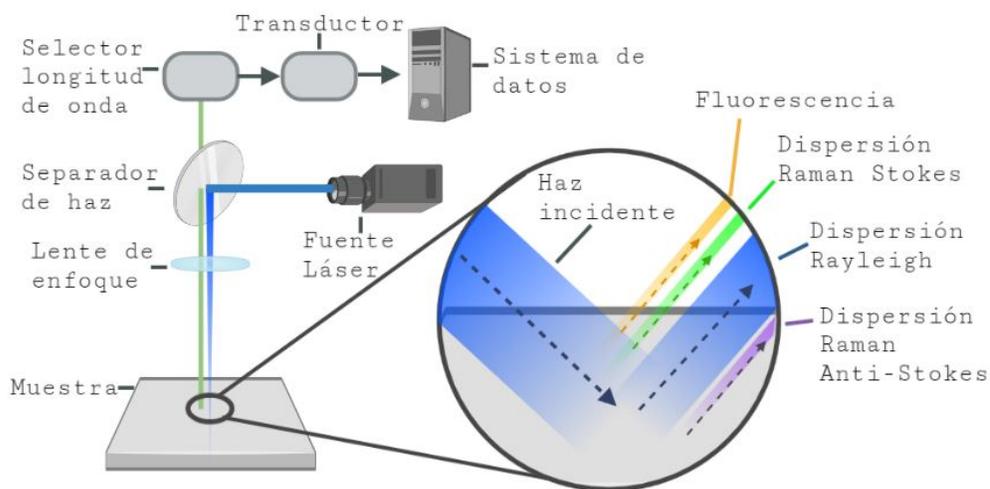
Espectroscopía Raman

Técnica espectroscópica empleada para detectar vibraciones, rotaciones, y otros estados de sistemas moleculares. Los espectros Raman de las moléculas son característicos y permiten identificar las especies químicas y composición de un material. Es bastante versátil al poder analizar muestras en estado sólido, líquido y gaseoso [118].

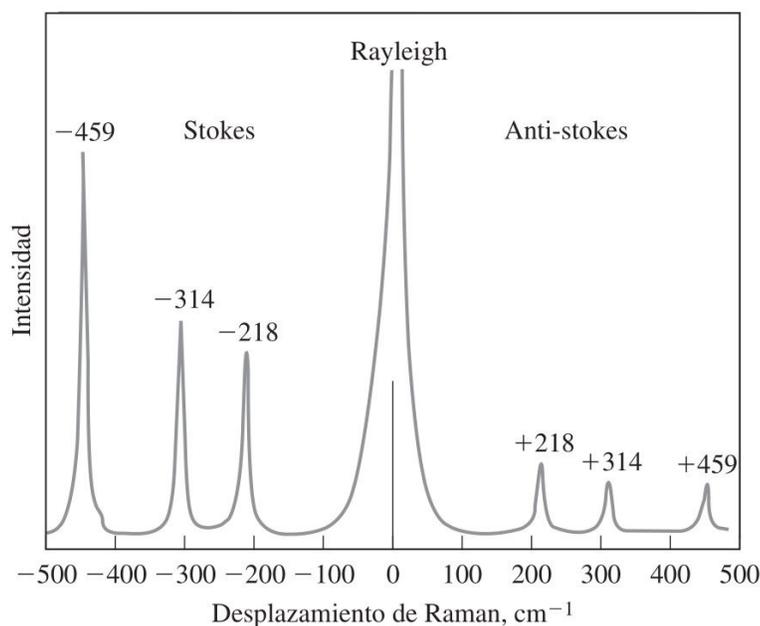
Se emplea un haz láser monocromático visible o infrarrojo de alta potencia y se detecta la dispersión del haz, por lo general se realiza a un ángulo de 90° [Figura B.1a](#). Para evitar la luminiscencia de la muestra es necesario eliminar longitudes de onda que se encuentren en la banda de absorción. Las señales como resultado de esta caracterización son la difusión de Rayleigh, Stokes y anti-Stokes, siendo las dos últimas las que conforman el espectro Raman [Figura B.1b](#). Comparando intensidades de las señales, las líneas Raman solo tienen un 0.001 % de la intensidad de la fuente láser. Este tipo de señales son resultados de una colisión inelástica de los fotones con el analito, los cuales al estar lejos de la banda excitación, únicamente generan un estado virtual de excitación [76].

En la dispersión de Rayleigh, los fotones dispersados tienen la misma energía y frecuencia que los provenientes de la fuente láser, únicamente cuando ocurre una modificación en la energía de los fotones dispersados (colisión inelástica) cambia su longitud de onda, si la frecuencia de los fotones dispersados es menor se trata de difusión de Stokes y emisiones de alta frecuencia corresponden a la difusión anti-Stokes [76]. Esa diferencia de energía entre fotones incidentes y los dispersados inelásticamente está relacionada con los modos vibracionales y rotacionales de la molécula, los cuales tienen una energía específica que corresponde a un tipo de enlace químico o constituyente de la molécula, obteniendo una señal característica de la molécula [119].

Si bien puede emplear radiación infrarroja, además de arrojar información vibracional, Raman difiere de la espectroscopía infrarroja (IR), siendo que la primera se basa en un proceso de dispersión inelástica, mientras que IR es un proceso de absorción; adicionalmente el efecto en las moléculas es distinto, Raman detecta vibraciones debidas a un cambio de polaridad en la molécula, por su parte en IR las vibraciones son debidas a una modificación en el momento dipolar. Por lo general en Raman las muestras no requieren preparación previa, además de su facilidad hacer estudios de muestras en medios acuosos, razón por la cual es empleada en aplicaciones biomédicas [120].



(a) Diagrama esquemático de la espectroscopía Raman y la obtención de señales por la dispersión de la luz [121].



(b) Espectro Raman del CCl_4 , excitado con una radiación láser de $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ donde se muestran las líneas de Stokes y Anti-Stokes. Tomado de Douglas A. Skoog, F. James Holler Y Stanley R Crouch. Principios de análisis instrumental. Cengage Learning Editores S.A. de C.V., Mexico, México, 6a edición, 2008 [76].

Figura B.1 Fundamentos de la espectroscopía Raman: instrumentación y señales obtenidas.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

También conocida como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés). Esta técnica permite determinar la composición elemental, fórmula empírica y estado de oxidación de la muestra, proporcionando información cualitativa y cuantitativa de la superficie [122, 76]. El principio de funcionamiento se basa en la emisión de electrones por la muestra cuando es irradiada por rayos X (Figura C.1). Al analizar la energía cinética de los electrones provenientes del analito uno obtiene información de los estados electrónicos de los átomos en la superficie. Esto debido a que la energía de enlace que tiene un electrón es específica del orbital y del átomo que lo expulsa [123, 76]. Las señales que se obtienen como resultado de esta espectroscopía se muestran en la Figura etc, las cuales son picos bien separados que permiten identificaciones claras siempre y cuando la concentración del elemento en la muestra sea mayor a 0.1%. En ocasiones los picos pueden estar superpuestos, pero solo en ciertos casos (O con Sb, Al con Cu). Un solo elemento puede dar múltiples picos debido a electrones en distintos orbitales atómicos como 2s y 2p, los cuales darían dos señales para un mismo elemento. Para cada elemento uno obtiene picos bien separados, únicamente el hidrógeno y el helio no pueden ser detectados [124, 76]. A diferencia de otras espectroscopías, el espectro obtenido por XPS tiene un alto conteo de fondo. Las señales características están inmersas en este fondo el cual es consecuencia de electrones expulsados por la muestra pero que han perdido energía por colisiones inelásticas dentro de la muestra, por ello el fondo tiene una menor energía a los picos.

El espectro en la Figura C.2 es de amplio barrido y baja resolución, se emplea como base para determinar los elementos en una muestra. En muchos casos, los picos están bien resueltos y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0.1% [76]. Las fuentes que se emplean para generar los rayos X son de magnesio y aluminio, deben ser monocromáticas [125].

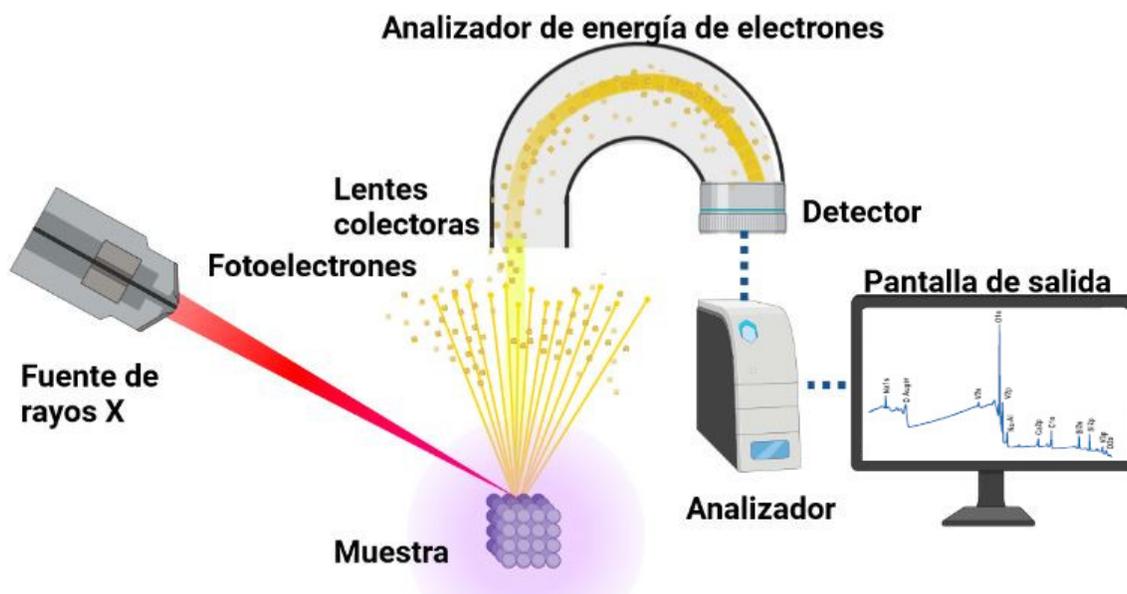


Figura C.1 Diagrama simplificado de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

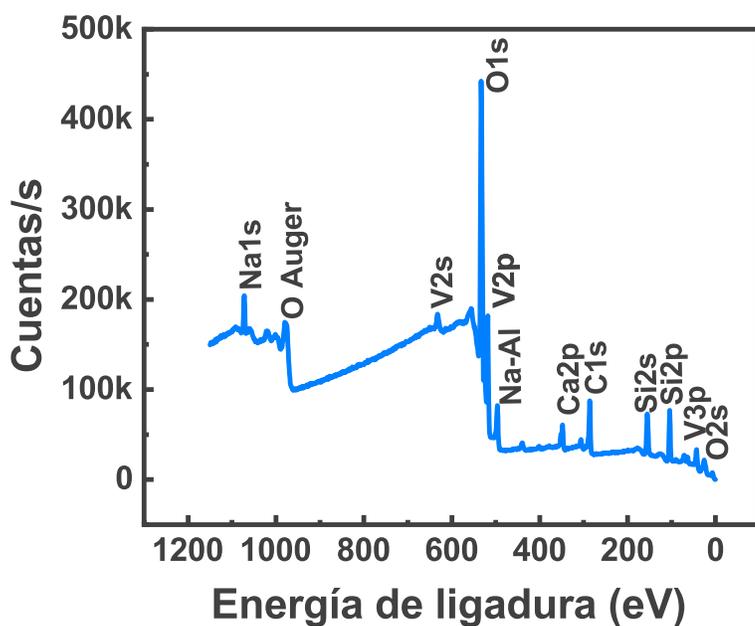


Figura C.2 Espectro XPS de baja resolución realizado para las películas de óxido de vanadio.

Espectroscopía ultravioleta-visible

Esta caracterización se basa en medir la transmitancia o absorbancia de la radiación electromagnética de soluciones químicas en una cubeta transparente, también es aplicable a sólidos y el estudio de nanomateriales. Por lo general la concentración del analito (muestra) se relaciona linealmente con la absorbancia a través de la ley de Beer

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (\text{D.1})$$

Donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente y I la intensidad transmitida, T es la transmitancia, ϵ es el coeficiente de extinción molar, b la distancia que atraviesa el haz (típicamente es el ancho de la cubeta) y c es la concentración del analito en la solución [126]. En ocasiones se emplea el coeficiente de absorción α en lugar de ϵ . Los instrumentos para medir la absorción están compuestos por una fuente, selector de longitud de onda, contenedor para la muestra, transductores de radiación y procesadores de señal [Figura D.1](#). Para el presente estudio el espectrofotómetro empleado, UV-VIS Halo XB-10, emplea una fuente de xenón que genera un espectro continuo en el intervalo de 200-1000 nm, mediante el selector se realiza un barrido de la muestra para cada longitud de onda, la radiación que atraviesa la muestra es transformada por el transductor en un resultado que el procesador de señal entiende y da como resultado una señal de salida [76].

La absorción de la radiación ultravioleta y visible por una especie atómica o molecular consiste en dos etapas, la excitación electrónica de la muestra por la absorción de los fotones (por lo general la excitación es de los electrones de enlace) y la relajación de este estado excitado, convirtiendo esta energía adquirida en forma de calor, ocurriendo una fotodescomposición o la emisión de fotones. Al participar los electrones de enlace, se puede correlacionar las bandas de absorción con los tipos de enlaces, siendo posible la detección de grupos funcionales, específicamente cromóforos [127]. La investigación de propiedades ópticas de películas delgadas incluye métodos como la reflectancia, transmitancia y absorbancia. La reflectancia de una película delgada depende de la longitud de onda de los fotones incidentes y la transmitancia también depende de la frecuencia de la luz incidente [128]. Es de notar que longitud de onda y frecuencia de onda están relacionadas mediante:

$$c = \lambda \nu \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{D.2})$$

Donde c es la velocidad de la luz, λ longitud de onda y ν frecuencia. La longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia, a mayor frecuencia menor longitud de onda y viceversa [129].

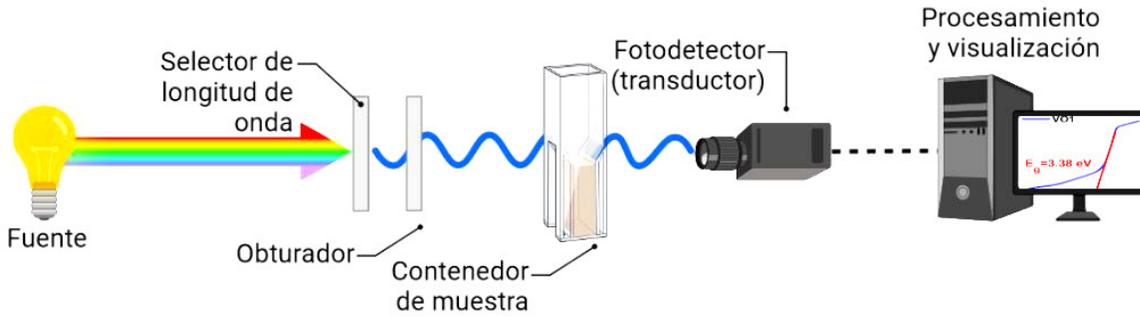


Figura D.1 Diagrama esquemático para un espectrofotómetro ultravioleta-visible de haz simple [76].

D.1. Método de Tauc

El ancho de banda prohibida o band gap de un semiconductor es la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción y es necesario para predecir propiedades fotoquímicas y fotofísicas de un semiconductor, ejemplo de ello es analizar si un semiconductor es de utilidad para procesos de fotocatalisis, donde se requiere un valor de band gap menor a 3 eV [130].

El método de Tauc se emplea para estimar la energía de band gap de semiconductores amorfos mediante su espectro de absorción. Se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción α es dependiente de la energía y se expresa mediante:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (D.3)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, E_g es la energía del band gap y B es una constante. El término γ depende del tipo de transición electrónica, teniendo valores de 1/2 y 2 para band gaps de transición directa e indirecta respectivamente [104]. La metodología a seguir para realizar los gráficos de Tauc fue la siguiente:

1. Calcular α para cada valor de transmitancia partiendo de la ley de Beer-Lambert [131]:

$$I = I_0 e^{-\alpha b} \quad \log_{10}(P) = \log_{10}(P_0) + (-\alpha b) \log_{10}(e) \quad \alpha b \cdot \log_{10}(e) = \log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

$$\alpha = \frac{-\log_{10}(T)}{b \cdot \log_{10}(e)}$$

asignando un valor de $b = 0.15 \text{ cm}$ siendo el espesor de las muestras.

2. Transformar los valor de longitud de onda (nm) a energía (eV) mediante el factor:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad E(J) = h(J \cdot s) \frac{c(m \cdot s^{-1})}{\lambda(m)} \quad E(eV) = h(J \cdot s) \frac{c(m \cdot s^{-1})}{\lambda(nm)} \cdot \frac{1 \times 10^9 m^{-1}}{1.602176 \times 10^{-19} J}$$

$$E(eV) = (6.626069 \times 10^{-34} J \cdot s) \frac{299792458 m \cdot s^{-1}}{\lambda(nm)} \cdot \frac{1 \times 10^9 m^{-1}}{1.602176 \times 10^{-19} J}$$

$$E(\text{eV}) = 1239.841875 \lambda(\text{nm}^{-1})$$

3. Multiplicar los valores obtenidos de coeficiente de absorción (α) con la energía calculada para cada longitud de onda (eV) y elevar la expresión al factor γ .
4. Se realizaron cálculos para transición directa como indirecta.
5. Graficar la expresión $(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ contra los valores de energía ($h\nu$)
6. La región donde se observa un incremento lineal de absorción de radiación con aumento de energía (Figura D.2) es característica de los semiconductores. Se realiza una extrapolación de la región lineal y la intersección con el eje X es el valor estimado de band gap.

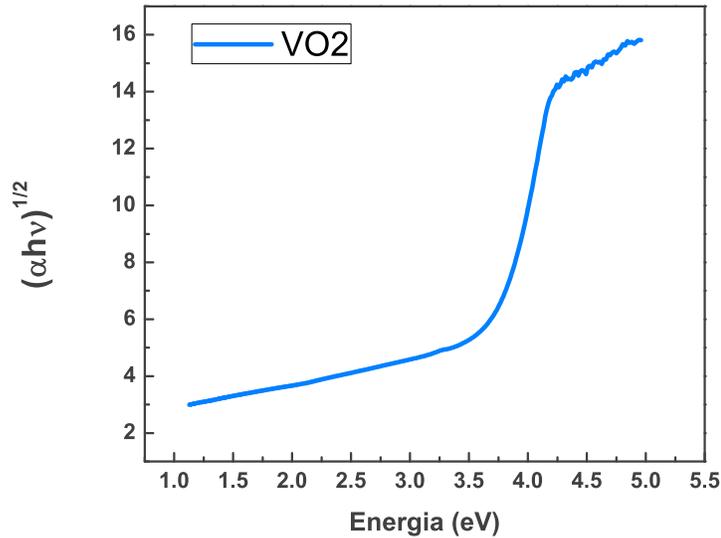


Figura D.2 Gráfico de Tauc obtenido a partir del espectro de transmitancia de la muestra VO2.

D.2. Función de Kubelka Munk

El ancho de banda se puede calcular a partir de un espectro de reflectancia difusa, el cual puede ser transformado a un espectro de absorción al aplicar la función de Kubelka Munk [104]:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{D.4})$$

donde $R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estandar}}}$ es la reflectancia de una muestra con espesor infinito, K y S son los coeficientes de absorción y dispersión. Sustituyendo la función Kubelka Munk en α para la relación establecida en el método

de Tauc uno obtiene:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (D.5)$$

Expresión que relaciona la función Kubelka Munk (K-M) con el band gap del semiconductor. La metodología a seguir para estimar el band gap a partir de datos de reflectancia difusa es similar al método Tauc, solo cambia el primer paso que es calcular la función de Kubelka Munk (K-M):

- Se toman los valores de reflectancia en porcentaje:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R\%)^2}{2R\%} \quad (D.6)$$

- Transformar los valores de longitud de onda (nm) a energía (eV).
- Multiplicar la función K-M ($F(R)$) con la energía calculada para cada longitud de onda (eV) y elevar la expresión al factor γ .
- Se realizaron cálculos para transición directa como indirecta.
- Graficar la expresión $(F(R) \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ contra los valores de energía ($h\nu$) (Figura D.3).
- Extrapolar la región lineal y la intersección con el eje X es el valor estimado de band gap.

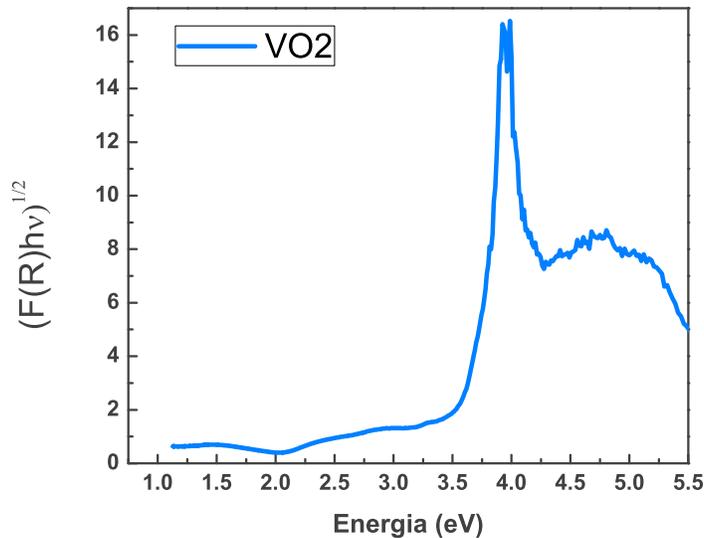


Figura D.3 Gráfico de Tauc empleando la función de Kubelka Munk.

Espectroscopía de fotoluminiscencia

La base de esta espectroscopía, es la excitación de las moléculas del analito para generar una especie con un espectro de emisión, a partir del cual se puede obtener información cuantitativa y cualitativa del analito [76]. En esta caracterización se incide radiación electromagnética al analito, la cual es absorbida y llega a ocurrir la fotoexcitación, para la posterior relajación que da como resultado la emisión de fotones o **fotoluminiscencia** (Figura E.1) [132]. La radiación emitida por la muestra se compone de fluorescencia y fosforescencia, son similares por el hecho de que la excitación se consigue por la absorción de fotones, la diferencia radica en el tiempo de vida de los estados excitados para cada una, donde en la fluorescencia son de vida corta (mín 10^{-5} s) y en fosforescencia el tiempo de vida está en el orden de segundos e incluso minutos [76]. Las aplicaciones para esta caracterización son en la bioquímica y biología molecular, para la caracterización de moléculas complejas, también es empleada para caracterizar propiedades optoelectrónicas de semiconductores. La energía de los fotones emitidos por la muestra es una medida directa de la diferencia de energía entre los orbitales involucrados en el proceso de fotoluminiscencia, determinando el band gap directo del semiconductor [133].

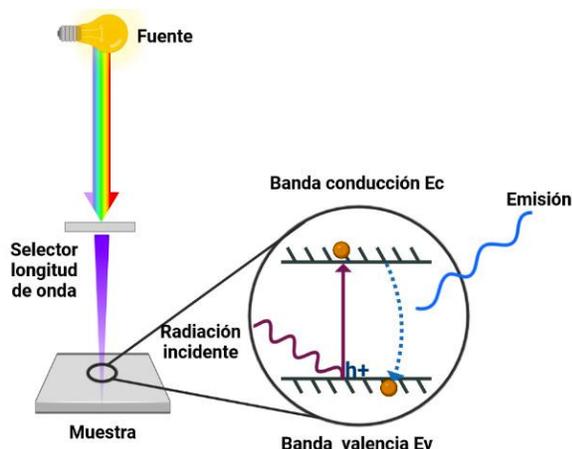


Figura E.1 Diagrama simplificado del principio de la espectroscopía de fotoluminiscencia.

Pruebas térmicas

Los materiales obtenidos estaban formados por múltiples fases de óxidos de vanadio, entre ellas el dióxido de vanadio (VO_2), el cual ha sido ampliamente estudiado por su propiedad termocrómica ya que a 68°C ocurre un cambio de fase acompañado de una modificación en sus propiedades ópticas y eléctricas, reduciendo la transmitancia del espectro infrarrojo [57]. Al realizar un estudio evaluando la transmitancia del material a distintas temperaturas se ha reportado un decremento en la radiación que atraviesa el material en la región correspondiente al infrarrojo (Figura F.1).

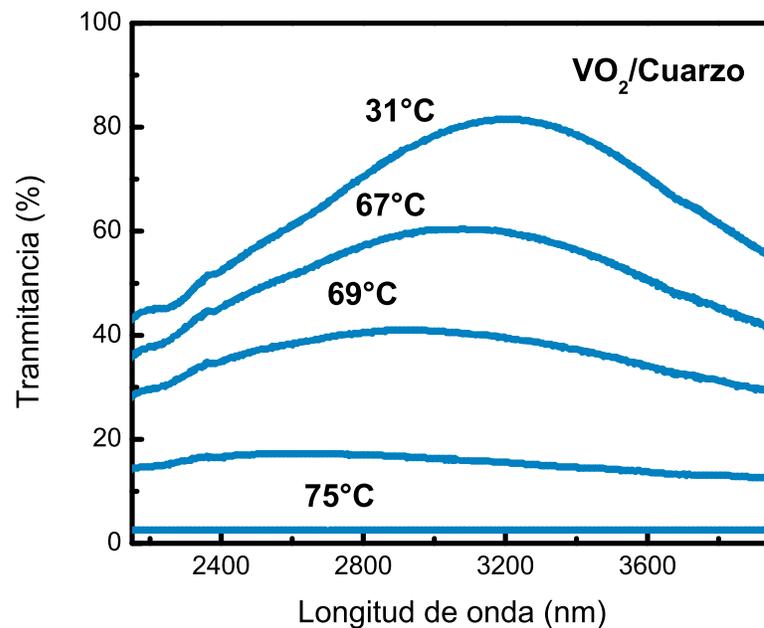


Figura F.1 Transmitancia del infrarrojo durante un ciclo de calentamiento para un sustrato de cuarzo recubierto con dióxido de vanadio. Gráfico por Soltani, 2015 [57].

El primer paso a realizar fue estandarizar los ciclos de calentamiento para las películas VO1 y VO2 (al realizar pruebas de fotocatalisis en medio ácido, fue irrecuperable la muestra VO3). Empleando una lámpara infrarroja a una distancia fija de 7 cm y midiendo el aumento de temperatura en relación al tiempo, se determinó que a partir de 3 minutos ya no había un aumento significativo en la temperatura de las muestras, elevándose su temperatura a aproximadamente 100°C. La toma de muestras se realizó con el espectrofotómetro UV-VIS Halo XB-10, haciendo un barrido de 200-1000 nm para las tres muestras: el blanco sin recubrir (vidrio), la muestra VO1 y VO2. Se realizaron dos análisis, primero midiendo el espectro de transmitancia de las muestras a temperatura ambiente ($\approx 26^\circ\text{C}$), posteriormente se calientan por 3 minutos y se mide nuevamente la transmitancia. Se empleó la nomenclatura VO1H y VO2H para las muestras calentadas (H). Los espectros de transmitancia obtenidos se muestran en la figura [Figura F.2](#) (el blanco no modificó su transmitancia con el aumento de temperatura por lo que no se incluyó en la gráfica).

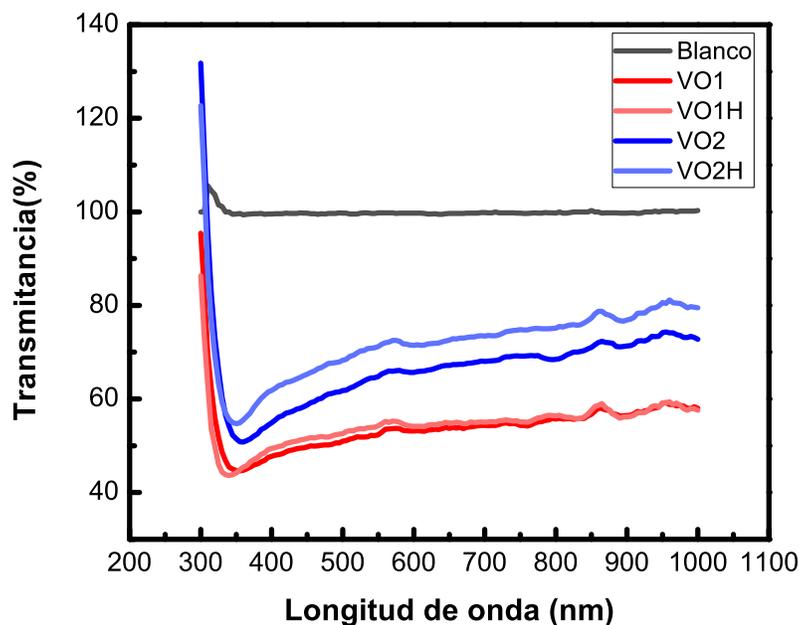


Figura F.2 Espectro de transmitancia obtenido para un ciclo de calentamiento de las muestras VO1, VO2 y el sustrato.

La transmitancia de las muestras VO1 y VO2 es menor comparada al blanco, en la muestra VO1 no fue apreciable una diferencia en la transmitancia entre el espectro a temperatura ambiente y cuando se calentó. La muestra VO2 presentó un aumento en la transmitancia al ser calentada, comportamiento opuesto al esperado por el dióxido de vanadio. Un punto a destacar es la rápida pérdida de calor de las muestras, al terminar el estudio de transmitancia la temperatura de las muestras era cercana a la temperatura ambiente (26°C), por lo que se realizó una segunda prueba, esta vez iniciando el estudio a 800 nm ya que el rango correspondiente al infrarrojo es de mayor relevancia además de que el análisis toma menos tiempo ([Figura F.3](#)). Esta vez la temperatura de las muestras al terminar el análisis fue de 40°C .

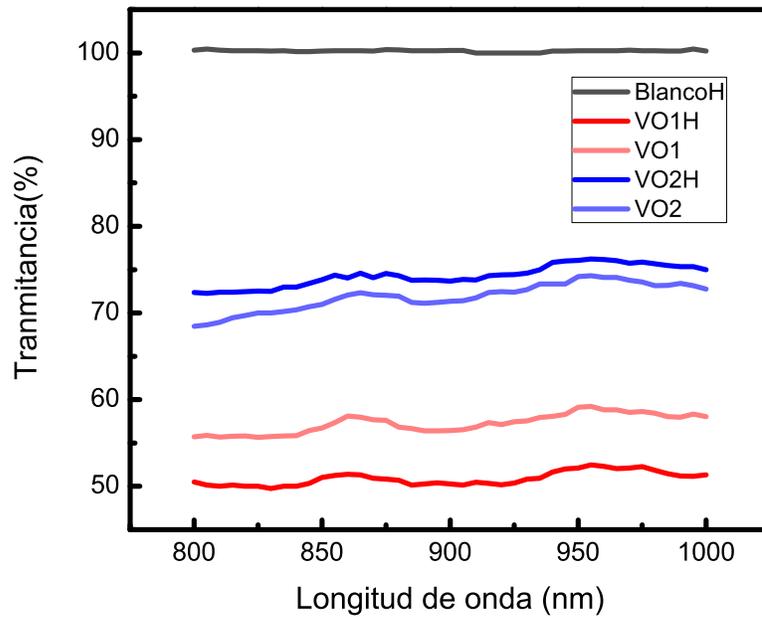


Figura F.3 Espectro de transmitancia obtenido para un ciclo de calentamiento de las muestras VO1, VO2 y el sustrato iniciando el barrido en 800 nm.

Este segundo análisis revela que la muestra VO1 tuvo una mayor transmitancia cuando se calentó y la muestra VO2 redujo su transmitancia cuando se calentó, sin embargo para ambas muestras, la diferencia de valores entre el espectro al calentar la muestra y a temperatura ambiente no es significativa y se requiere la realización de pruebas térmicas a temperatura constante para evitar la pérdida de calor de las muestras, sin embargo el equipo con el que se realizó las pruebas no permitía esta configuración, por lo que los estudios aquí presentados no son concluyentes.

